

38



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

PERDIDA DE ENERGIA DE ELECTRONES EN MEDIOS INHOMOGENEOS: UN ENFOQUE DE MEDIO EFECTIVO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

F I S I C O

P R E S E N T A :

IVAN ORENCIO SOSA PEREZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. RUBEN G. BARRERA PEREZ

DR. CARLOS I. MENDOZA



FACULTAD DE CIENCIAS SECCION ESCOLAR

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:

"Pérdida de energía de electrones en medios inhomogéneos:
Un enfoque de medio efectivo"

realizado por SOSA PEREZ IVAN ORENCIO

con número de cuenta 9251820-9 , pasante de la carrera de Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de tesis
Propietario

Dr. Rubén Gerardo Barrera Pérez
Instituto de Física, UNAM

Propietario

Dr. Chumin Wang Chen
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

Propietario

Dr. Víctor Romero Rochín
Instituto de Física, UNAM

Suplente

Dra. Alicia Oliver Gutiérrez
Instituto de Física, UNAM

Suplente

Dra. Marcela Regina Beltrán Sánchez
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

Consejo Departamental de Física
Dra. Patricia Goldstein Menache

A mi madre, María Consuelo Pérez Arenales.

Agradecimientos.

Agradezco a todos aquellos que me han dado su amistad y apoyo, y con quienes he compartido esta celebración que es la vida. A todos estos y estas que de muchas formas distintas hicieron esta tesis posible, un abrazo. A mi Ale, un beso.

Agradezco especialmente a Rubén, Carlos y Ceci por su ayuda, amistad y ejemplo.

También agradezco a los miembros del jurado, las Dras. Marcela Béltran y Alicia Oliver y a los Drs. Chumin Wang y Víctor Romero, los cuales contribuyeron con sus sugerencias a mejorar este trabajo.

Agradezco al pueblo T'z'utuhil, a Maximón, a nuestro lago y sus volcanes por habitar en mi corazón y darme esperanza en momentos difíciles. Meltiox.

Índice General

1	Introducción.	3
2	Antecedentes.	7
2.1	Espectroscopía de pérdida de energía de electrones.	8
2.1.1	Dispositivo experimental de EELS.	10
2.1.2	Espectro de pérdida de energía.	12
3	Función Dieléctrica.	15
3.1	Polarización y susceptibilidad eléctrica.	15
3.2	Función Dieléctrica.	18
3.2.1	No localidad temporal y no localidad espacial.	19
3.3	Relaciones de Kramers-Kronig.	21
3.4	Modelo de Drude.	22
3.5	Relaciones de dispersión.	24
3.6	Excitación de plasmones por electrones.	27
4	La función dieléctrica en un material compuesto.	31
4.1	Sistemas inhomogéneos.	32
4.2	Una esfera aislada.	33
4.3	Campo local y la aproximación de Clausius-Mossotti.	37
4.4	Representación espectral de $\epsilon^{-1}(k, \omega)$	40
4.4.1	Densidad de probabilidad de pérdida de energía.	47

4.5	Un sólo modo para el plasmón de superficie.	48
4.6	Modelo de trayectorias.	51
5	Microestructura del sistema esferas de Al inmersas en AlF_3.	53
5.1	Determinación de la microestructura.	58
5.1.1	Altura del pico del plasmón de volumen.	59
5.1.2	Posición del pico del plasmón de superficie.	61
5.1.3	Microestructura del sistema Al/AlF_3	63
6	Otros métodos para el cálculo de la pérdida de energía de electrones en sistemas inhomogéneos.	66
6.1	Un sistema de tres medios.	67
6.2	Un sistema específico.	69
6.3	Un método recursivo sin dispersión de tamaños (MRSDT).	73
6.4	Un método recursivo con dispersión de tamaños (MRCDT).	80
7	Conclusiones.	89
	Bibliografía	92

Capítulo 1

Introducción.

El estudio de los medios compuestos es en la actualidad de gran importancia, debido principalmente a sus aplicaciones tecnológicas. Por lo cual, resulta importante desarrollar herramientas que permitan caracterizar a estos materiales. Existen varias técnicas que ayudan a determinar las propiedades físicas y químicas de un material, podemos citar por ejemplo a la espectroscopía Auger, Raman, los rayos X, entre otras. En particular la espectroscopía de pérdida de energía de electrones ó EELS puede ser utilizada sobre especímenes muy delgados, los cuales forman un medio compuesto, y obtener información sobre la composición química y la estructura de éstos, alcanzando una buena resolución. De hecho actualmente con la espectroscopía de pérdida de energía de electrones en los microscopios de transmisión y barrido se obtienen espectros de pérdida de energía con una resolución de 0.2 eV [1] con haces de electrones del orden de 100 keV y diámetro del orden de 5 Å . Lo cual permite obtener información de zonas muy localizadas de la muestra y analizar su microestructura [2].

La técnica de EELS resulta tan poderosa que puede ser utilizada por ejemplo para caracterizar estructuras materiales que se encuentran profundamente sumergidas en el interior de una muestra ó para formar mapas químicos en escala nanométrica de estas muestras, inclusive se puede utilizar para "observar" hileras individuales de átomos en un cristal e identificar el tipo de átomos y sus estados de ligadura[3].

El microscopio electrónico de transmisión de barrido (STEM) ha abierto la posibilidad de utilizar los electrones de alta energía producidos en su interior para realizar experimentos de EELS. Recientemente se ha empleado para analizar medios compuestos con interfaces y

partículas pequeñas. Algunos de estos experimentos sugieren la presencia de partículas de forma aproximadamente esférica en muestras de medios por lo demás homogéneos.

La posibilidad de usar experimentos de EELS como herramienta para hacer el análisis microestructural de sistemas inhomogéneos ha requerido de teorías confiables para interpretar cualitativa y cuantitativamente los datos experimentales en términos de las excitaciones inducidas por los electrones en las muestras. Por ejemplo, un estudio detallado de las excitaciones de valencia por medio de EELS puede proporcionar información substancial acerca de la estructura de las bandas de valencia en un sólido con determinada forma geométrica. También, el electrón incidente puede producir oscilaciones de carga tanto en el interior como en la superficie de un material. La forma geométrica del material determina los modos de resonancia de las oscilaciones de carga tanto en el interior del material, como en su superficie. Estos son solo algunos de los motivos por los que se ha producido un gran esfuerzo por desarrollar teorías que ayuden a interpretar los experimentos de EELS.

Un tema de interés en años recientes es el estudio de la pérdida de energía de electrones que atraviesan un medio formado por un cierto material que contiene inclusiones de un material diferente. En particular el trabajo de Howie y Walsh [4] sobre películas delgadas de AlF_3 , en las cuales se hace incidir un haz de electrones rápidos y después de un cierto tiempo de irradiación se forman partículas coloidales de aluminio, permitió obtener espectros experimentales para este tipo de medios.

Este trabajo centra su interés en el estudio de los espectros que se obtendrían empleando la técnica de EELS de alta energía en una muestra consistente en un sistema de esferas colocadas al azar en una matriz homogénea. El cálculo de estos espectros se hace utilizando el formalismo desarrollado por Barrera y Fuchs [5]. Una de las aportaciones de este trabajo es el proponer un procedimiento para ajustar a los espectros experimentales los espectros calculados usando esta teoría, de tal forma que la información que esta predice sobre la microestructura del material sea lo más consistente posible con la información que el experimento arroja. En particular, aplicamos este procedimiento de ajuste para determinar la microestructura de una muestra que corresponde a uno de los espectros experimentales obtenidos por Howie y Walsh.

Otras de las aportaciones de este trabajo consisten en proponer un procedimiento para extender el formalismo mencionado a un sistema consistente de tres medios, es decir, una

matriz homogénea con inclusiones de dos tipos de esferas y calculamos algunos espectros para este sistema. Además, proponemos un método recursivo para calcular la función de pérdida de energía de electrones $\Xi(E)$ en un medio inhomogéneo formado por esferas idénticas sumergidas al azar en una matriz homogénea. También proponemos un método recursivo para el cálculo de la función $\Xi(E)$ para un sistema con dispersión de tamaños para las inclusiones esféricas.

La estructura del trabajo que aquí presentamos es la siguiente: En el capítulo 2 presentamos brevemente los fundamentos en los que se basa la espectroscopía de EELS y mencionamos algunas de las aplicaciones de esta técnica. En el capítulo 3 presentamos los conceptos de función dieléctrica y pérdida de energía de electrones en un material homogéneo. El capítulo 4 lo dedicamos a la función dieléctrica de un material compuesto, discutimos brevemente sobre sistemas inhomogéneos, campo local y la aproximación de Clausius-Mossotti. Al final de este capítulo exponemos con algo de detalle la representación espectral de la función dieléctrica inversa para un medio consistente en un sistema infinito de esferas sumergidas al azar en una matriz homogénea, la cual se debe a Barrera y Fuchs. Presentamos también una aproximación muy útil para el cálculo de dicha función, la cual se debe a los mismos autores [6].

En el capítulo 5 proponemos un procedimiento novedoso para determinar la microestructura de un medio inhomogéneo consistente en un sistema de esferas sumergidas al azar en una matriz homogénea. Encontramos que dentro del contexto del formalismo en el que trabajamos, el hecho de ajustar al espectro experimental la altura del pico del plasmón de volumen de las inclusiones esféricas simultáneamente con la posición, en la energía, del pico del plasmón de superficie, proporciona un buen procedimiento para la determinación de la microestructura del sistema. Aplicamos este procedimiento de ajuste para determinar la microestructura de una muestra que corresponde a uno de los espectros experimentales obtenidos por Howie y Walsh para el sistema Al en AlF_3 . Además, comparamos con un ajuste previo hecho por Barrera y Fuchs [5], el cual mejoramos. Este nuevo procedimiento de ajuste nos permite obtener los parámetros geométricos que caracterizan a la muestra, de tal manera que estos reflejan la parte más significativa de la microestructura real del material.

En el capítulo 6 proponemos un procedimiento para extender el formalismo presentado en el capítulo tres a un sistema consistente de tres medios, es decir, un material que es la matriz con dos tipos de inclusiones esféricas de materiales diferentes, y calculamos algunos

espectros para este sistema. Además, proponemos un método recursivo para calcular la función dieléctrica inversa efectiva de un material compuesto la cual se utiliza para calcular la función de pérdida de energía de electrones $\Xi(E)$ en un medio inhomogéneo formado por esferas idénticas sumergidas al azar en una matriz homogénea. Este método permite encontrar una solución analítica para el cálculo de la función dieléctrica inversa efectiva de dicho material compuesto. También proponemos un método recursivo para el cálculo de la función $\Xi(E)$ para un sistema con dispersión de tamaños para las inclusiones esféricas contenidas en la matriz. Los espectros obtenidos son semejantes a los obtenidos si no consideramos dispersión de tamaños en las esferas.

En el último capítulo presentamos las conclusiones.

Capítulo 2

Antecedentes.

Desde principios de siglo el bombardeo de la materia con partículas cargadas ha sido uno de los métodos más utilizados en el estudio de su estructura. En particular, la longitud de onda de De Broglie del electrón (1 \AA para electrones con energía de 100 eV) y su fuerte interacción coulombiana con los constituyentes de la materia le hacen un candidato ideal para el estudio del estado sólido.

Cuando se lanza un haz de electrones sobre una muestra, éstos interactúan con el sistema de muchas partículas que constituye dicha muestra (del orden de 10^{23} partículas), dando lugar a una gran variedad de procesos en la misma, y variando como consecuencia la energía y momento de los electrones del haz. Del análisis de los electrones emergentes se puede obtener información de los procesos que han tenido lugar, de la composición química y la estructura de la muestra. En 1930 Rutherford observó pérdidas del orden de 10 eV al bombardear materiales cristalinos con electrones lentos. Luego, el primer espectro de pérdida de energía en transmisión lo obtuvo Rutherman en 1948 con láminas delgadas de aluminio, encontrando también pérdidas de baja energía que más tarde fueron interpretadas por Bohm y Pines [9] en términos de excitaciones colectivas de los electrones de conducción, conocidas como plasmones de volumen. En 1957 Ritchie[10] extendió este trabajo incluyendo el efecto de superficies planas, demostrando que éstas dan lugar a pérdidas adicionales asociadas a plasmones de superficie.

Actualmente con la espectroscopía de pérdida de energía de electrones EELS, por sus siglas en inglés, en los microscopios de transmisión y barrido se obtienen espectros de pérdida de energía con una resolución de 0.2 eV [1] con haces de electrones del orden de 100 keV y diámetro

menor a 5 Å . Esto permite obtener información de zonas muy localizadas de la muestra, permitiendo analizar su microestructura.

2.1 Espectroscopía de pérdida de energía de electrones.

En un microscopio de transmisión los electrones son acelerados a energías entre los 10 KeV y los 10 MeV para garantizar que estos atraviesen la muestra que es una película delgada (de 300 Å a 900 Å). El haz de electrones que atraviesa la muestra es fuertemente afectado por los campos electrostáticos de los núcleos atómicos y los electrones de sus alrededores. Como resultado de estas interacciones los electrones son dispersados, cambiando su dirección y momento y en muchos casos transfiriendo una parte importante de su energía a la muestra. Si el electrón pasa cerca de un núcleo atómico, el campo eléctrico que en una vecindad cercana a este es muy intenso, desvía la trayectoria del electrón a veces por más de 90° grados. El electrón pierde muy poca energía y se considera una colisión elástica. La mayoría de los electrones atraviesan la muestra en trayectorias alejadas de los núcleos y pueden ser dispersados inelásticamente como resultado de la interacción coulombiana con los electrones atómicos. Los electrones del haz pierden energía y sus trayectorias son desviadas por ángulos pequeños, típicamente entre 10 y 100 milirads. Finalmente el haz de electrones que atraviesa la muestra, al salir posee una distribución continua de ángulos dispersados y de pérdida de energía. La distribución de energía de los electrones inelásticamente dispersados proporciona información sobre la composición química de la muestra y su microestructura.

Algunos de estos procesos de dispersión inelástica pueden ser interpretados en términos de la excitación de un solo electrón atómico de un orbital con cierta energía a uno con mayor energía, tal como se muestra en la figura 2.1.

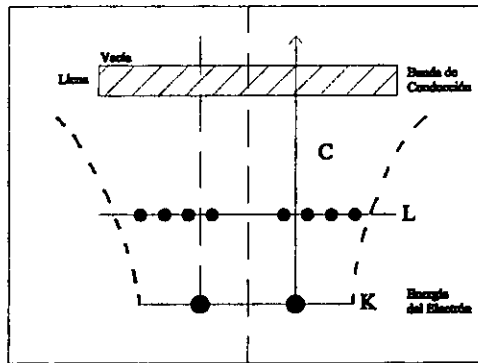


Fig. 2.1. En la figura representamos la dispersión inelástica de un electrón desde el punto de vista cuántico. En este diagrama de niveles de energía el electrón C, que pertenece a los electrones atómicos que rodean al núcleo, es excitado de la capa K a la banda de conducción.

Si los electrones excitados pertenecen a capas internas cuya energía en el estado base es de algunos cientos a algunos miles de eV por debajo del nivel de Fermi del sólido. Estos sólo pueden llevar a cabo una transición si absorben una cantidad de energía mucho mayor que su energía de amarre. Como la energía total es conservada en cada colisión, los electrones rápidos pierden una cantidad igual de energía y son dispersados en ángulos del orden de 10 mrad para una energía del haz incidente de 100 keV. Como resultado de la dispersión por los electrones de las capas internas, los átomos de la muestra quedan en un estado excitado (ó ionizado) y rápidamente pierden este exceso de energía en un proceso de "desexcitación", en el cual un electrón de la capa externa lleva a cabo una transición hacia un estado de menor energía, la diferencia de energía es liberada mediante radiación electromagnética (emisión de rayos x) o en la forma de energía cinética proporcionada a otro electrón del átomo (emisión Auger). En estos procesos la energía perdida por el haz incidente oscila entre 100 eV y 2 keV.

Si los electrones del medio pertenecen a la capa exterior, también pueden producirse excitaciones sobre electrones aislados. En los materiales semiconductores ó aislantes un electrón de valencia puede llevar a cabo una transición interbanda a través del gap de energía, siendo el electrón rápido del haz el que le proporciona la energía para dicha transición. En el proceso de desexcitación puede emitirse radiación electromagnética, algunas veces en la región visible, aunque la mayoría de veces la energía cedida por el electrón rápido aparece como calor.

Además de las excitaciones individuales de electrones mencionadas, se pueden producir excitaciones electrónicas que involucren a electrones de la capa exterior de varios átomos. Este efecto colectivo es conocido como resonancia de plasma y corresponde a oscilaciones en la densidad de los electrones de valencia, estas oscilaciones en la densidad se propagan como una onda longitudinal. En una descripción cuántica estas oscilaciones están asociadas a una pseudopartícula llamada plasmón, con energía $\hbar\omega_p$ proporcional a la raíz cuadrada de la densidad de los electrones de valencia. Para la mayoría de los sólidos dicha energía se encuentra comprendida en el rango que va de los 5eV a los 50eV. En el plasmón como proceso de excitación colectiva de electrones, la energía cedida al sistema por el haz de electrones rápidos, es distribuida entre muchos átomos. En el proceso de desexcitación la energía de los electrones rápidos es depositada, vía transiciones interbanda, en forma de calor.

Estas oscilaciones colectivas de electrones pueden tener lugar en el volumen de un material y son llamadas plasmones de volumen, ó también a lo largo de superficies que limitan distintos medios y son llamados plasmones de superficie. Las últimas corresponden, como se verá adelante, a una energía menor que los plasmones de volumen. La vida media del plasmón es muy corta, del orden de 10^{-15} s.

El hecho de que las excitaciones electrónicas sean de carácter colectivo o individual depende del momento de las mismas. Para momentos grandes asociados a longitudes de onda pequeña, esto es momentos mayores que k_c , que es el momento máximo de corte, del orden de ω_p/v_F , en donde v_F es la velocidad de Fermi, predominan las excitaciones individuales, mientras que para momentos pequeños predominan las excitaciones colectivas. Por otra parte, si la muestra es lo suficientemente gruesa existe cierta probabilidad, distinta de cero, de que el electrón transmitido de lugar a más de un plasmón.

2.1.1 Dispositivo experimental de EELS.

Como se mencionó, la base de la técnica de EELS consiste en hacer pasar un haz de electrones a través de un sólido, de tal forma que el haz es fuertemente afectado por los campos electrostáticos de los núcleos y los electrones que forman el sólido. El haz que deja la muestra tiene una distribución de energías que proporciona información sobre las propiedades de la muestra. La elección de la energía cinética del haz de electrones que se envía contra la muestra es importante

pues de esto depende el tipo de espectroscopía que se realiza. Para electrones que han sido acelerados solo algunos cientos de eV la interacción con los átomos es tan intensa, que estos sólo penetran una capa atómica antes de ser reflejados por la muestra. El análisis de la energía de estos electrones reflejados es la base de una técnica conocida como resolución de alta energía de EELS, llamada de esta forma pues permite obtener espectros con resolución de algunos meV. Por otro lado si el haz de electrones es producido por un microscopio de transmisión de electrones, la energía del haz incidente estará entre los 40 keV y los 400 keV. Si además la muestra es lo suficientemente delgada, digamos menor a $1 \mu m$, el haz de electrones rápidos atravesará completamente la muestra. Los electrones transmitidos son dirigidos a un espectrómetro. Este espectrómetro es del tipo de prisma magnético, posee un campo magnético que distribuye a los electrones transmitidos de acuerdo a su energía cinética. La distribución de electrones resultante representa la probabilidad relativa de que un electrón haya perdido una cierta cantidad de energía E en la muestra. El espectro de pérdida de energía obtenido puede ser transmitido a la memoria de la computadora. El proceso anteriormente descrito se ilustra en la siguiente figura (Fig. 2.2).

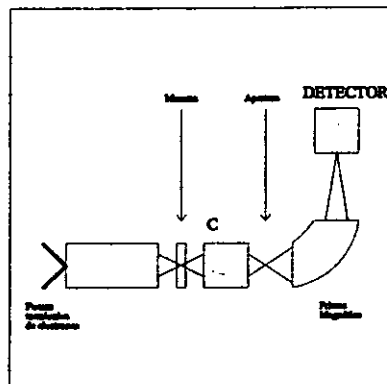


Fig. 2.2. Dibujamos un sistema de EELS basado en un microscopio de transmisión de electrones(TEM).

La técnica de EELS ha sido ampliamente utilizada en áreas como la biología y la ciencia de materiales. Permite por ejemplo, distinguir entre las tres formas elementales del carbón: el carbón amorfo, el grafito y el diamante. En la biología las técnicas de EELS son de gran ayuda para determinar algunos elementos que aparecen en concentraciones muy pequeñas. Esta técnica también abre la posibilidad de perforar agujeros microscópicos de 5nm de diámetro,

en películas delgadas de óxido de aluminio, las cuales podrían ser utilizadas para almacenar memoria aumentando notablemente la densidad de información que se puede almacenar[2]. La técnica de EELS es pues una herramienta muy poderosa para hacer el microanálisis de un material.

2.1.2 Espectro de pérdida de energía.

Los primeros datos experimentales utilizando la técnica de EELS con un haz transmitido fueron reportados por G. Ruthermann en 1941. Ruthermann registró espectros de pérdida de energía obtenidos al hacer incidir un haz de electrones en una película delgada de aluminio y nitrocelulosa. En la figura 2.3 mostramos dos de estos espectros.

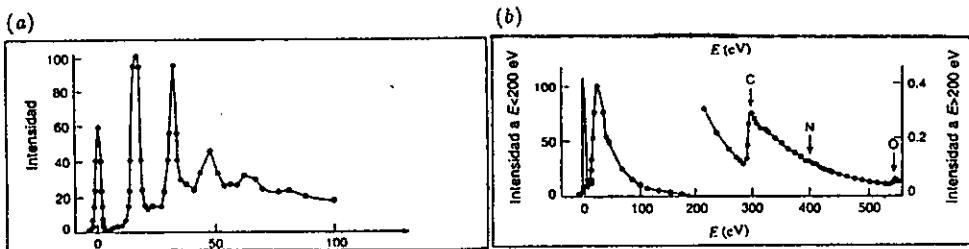


Fig. 2.3. (a) Espectro de pérdida de energía de electrones para una lámina delgada de Al. Se muestran picos correspondientes a la excitación de plasmones a intervalos de 16 eV. (b) Espectro de EELS para una lámina delgada de nitrocelulosa que muestra un pico correspondiente a la excitación de un plasmón en 24 eV. Este plasmón se origina de la dispersión inelástica con los electrones de valencia. Arriba de 200 eV se ven orillas de ionización con umbrales correspondientes a energías de amarre de la capa K del carbón, nitrógeno y oxígeno.

En las figuras anteriores podemos distinguir un máximo local ó "pico" centrado en torno aun valor para la energía de $E = 0$, el cual es debido a electrones que fueron dispersados elásticamente por la muestra ó a electrones que no fueron afectados por esta. En general, la parte del espectro por debajo de los 50 eV es conocida como la región de baja pérdida y es debida a los electrones del haz que interactúan con los electrones atómicos de las capas más

externas y que se encuentran débilmente confinados. Por ejemplo, los otros picos de la figura 3, inciso (a), y que aparecen cada 16 eV se deben a que el haz de electrones incidente cedio energía al aluminio para producir múltiples plasmones. En la figura 2.3, inciso (b), que corresponde al espectro de la nitrocelulosa también aparece un plasmón. Esto nos dice que los electrones de valencia en un material aislante como la nitrocelulosa también responden colectivamente. En la figura 2.4 mostramos un espectro de pérdida de energía para un material compuesto el cual consiste de partículas de aluminio inmersas en AlF_3 . Podemos ver que aparecen, además del pico elástico el cual no alcanza a distinguirse, tres picos. El primero de ellos, el de más baja energía, corresponde a la excitación del plasmón de superficie y los otros dos picos están asociados a la excitación de plasmones de volumen del Al en 16 eV, y del AlF_3 en 24 eV.

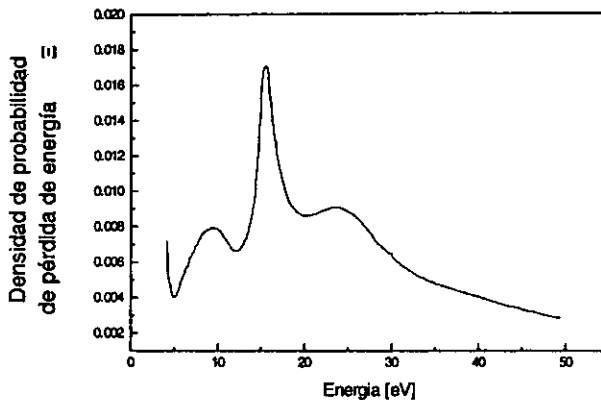


Fig. 2.4. Espectro de pérdida de energía obtenido experimentalmente y que corresponde la sistema: partículas de Al inmersas en AlF_3 .

Uno de los modelos más utilizados para explicar los espectros de pérdida de baja energía es el modelo dieléctrico clásico. Dicho modelo considera al electrón incidente como una partícula clásica que sigue una trayectoria definida y caracteriza al medio en el que se mueve el electrón con una función dieléctrica que en general depende del vector de onda y la frecuencia del campo eléctrico en el medio. Este enfoque fué utilizado inicialmente por Fermi en 1940 y luego por Lindhard en 1954. También es posible interpretar dicha pérdida de energía como un proceso de

dispersión del haz de electrones el cual está descrito como una superposición de ondas planas. Ritchie y Howie [11] han estudiado la validez del modelo clásico en relación con el cuántico para el caso de un haz extenso, concluyendo que los dos modelos convergen siempre que se recolecten todos los electrones dispersados y se tenga en cuenta la distribución espacial del haz incidente.

En el siguiente capítulo presentamos los conceptos básicos necesarios para entender el enfoque dieléctrico clásico de la pérdida de energía en un material.

Capítulo 3

Función Dieléctrica.

En este capítulo introducimos el concepto de respuesta dieléctrica ó función dieléctrica ϵ . Discutimos algunas de sus características y propiedades más relevantes. Estudiamos un modelo particular de función dieléctrica que se utiliza para describir metales, llamado función dieléctrica de Drude. Presentamos la relación de dispersión para una onda monocromática en un medio caracterizado por esta función dieléctrica y definimos lo que es un plasmón. También presentamos el cálculo de pérdida de energía de un electrón que atraviesa un medio infinito.

3.1 Polarización y susceptibilidad eléctrica.

Si aplicamos un campo eléctrico a un conductor los electrones de valencia se moverán en respuesta a este campo, reacomodándose de tal forma que no habrá ningún campo efectivo en el interior de dicho conductor. En el caso de un material aislante ó dieléctrico, no hay electrones que se puedan mover libremente cuando aplicamos el campo, sin embargo estos materiales se pueden polarizar de distintas formas. La polarización puede ser debida, al desplazamiento de los electrones respecto a su correspondiente núcleo(polarización electrónica), ó al desplazamiento de un ion con respecto a otros iones(polarización iónica). También puede deberse a que las moléculas con momentos dipolares permanentes pueden cambiar su orientación al aplicar el campo eléctrico(polarización dipolar). En materiales inhomogéneos aparece también una polarización interfacial, resultado de la acumulación de cargas en las fronteras entre un medio y otro. En general, lo que se mide es el valor promedio de la polarización del medio.

Imaginemos un material dieléctrico neutro, es decir, la carga total en todo el volumen es cero. Coloquémoslo en un campo eléctrico [12]. Este campo inducirá momentos multipolares en las moléculas que componen el dieléctrico. Como el momento multipolar dominante es el dipolar, podemos especificar el estado eléctrico del material a través de su momento dipolar por unidad de volumen, el cual es llamado polarización del medio \mathbf{P} . Si el material es homogéneo y \mathbf{p}_0 es el momento dipolar de cada molécula, $N(\mathbf{r})$ la densidad local de moléculas. Entonces la polarización \mathbf{P} es:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \mathbf{p}_0 N(\mathbf{r}). \quad (3.1)$$

Supongamos ahora que dividimos al dieléctrico en cubos de lado l , siendo l grande comparada con el tamaño de las moléculas pero pequeña respecto a las dimensiones del dieléctrico. Orientemos estos cubos de tal forma que la normal a una de sus caras sea paralela a la dirección de la polarización \mathbf{P} . Podemos en cada cubo reemplazar los momentos dipolares de las moléculas contenidas en él, por una distribución ficticia de cargas equivalente, distribuida en las caras de dichos cubos. Si \mathbf{P} es espacialmente constante las cargas en las caras de los cubos deben cancelarse excepto en las fronteras del material, en donde aparecerá una densidad de carga superficial ρ . Por otro lado, si \mathbf{P} no es uniforme, las cargas en las paredes no se cancelan y aparece una densidad volumétrica de carga

$$\rho_{ind} = -\nabla \cdot \mathbf{P}, \quad (3.2)$$

y combinando la Ec. 3.2 con la ecuación de Maxwell para la divergencia del campo eléctrico obtenemos:

$$\nabla \cdot (\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}) = 4\pi\rho_{ext}, \quad (3.3)$$

en donde ρ_{ext} es la densidad externa de carga. Si definimos al vector de desplazamiento eléctrico

D como:

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}, \quad (3.4)$$

entonces la Ec. 3.3 se puede escribir:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho_{ext}. \quad (3.5)$$

Si la respuesta del material al campo externo \mathbf{E} es lineal y además dicho medio es isotrópico, la polarización inducida es paralela a dicho campo, es decir:

$$\mathbf{P} = \chi\mathbf{E}. \quad (3.6)$$

El coeficiente χ es llamado la susceptibilidad eléctrica. Combinando las Ecs. 3.4 y 3.6 encontramos que

$$\mathbf{D} = (1 + 4\pi\chi)\mathbf{E}, \quad (3.7)$$

el vector de desplazamiento \mathbf{D} muestra una dependencia lineal respecto al campo externo \mathbf{E} . Si definimos a la constante dieléctrica ϵ como:

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi, \quad (3.8)$$

entonces podemos escribir la ecuación 3.7 en una forma simple:

$$\mathbf{D} = \epsilon\mathbf{E}. \quad (3.9)$$

También es posible definir a la densidad de corriente \mathbf{J} de la siguiente manera:

$$\mathbf{J} = \frac{\partial\mathbf{P}}{\partial t}. \quad (3.10)$$

Sabemos que a partir de consideraciones fenomenológicas es posible establecer que en muchos casos, para materiales conductores, la densidad de corriente \mathbf{J} y el campo \mathbf{E} están relacionados

mediante una ecuación de la forma:

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}, \quad (3.11)$$

en donde σ es la conductividad del medio. Tenemos entonces, que es posible encontrar una relación entre σ y la función dieléctrica, la cual está determinada por la siguiente ecuación:

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi i \sigma}{\omega}. \quad (3.12)$$

Esta ecuación es válida si el medio es isótropo y puede extenderse fácilmente para medios anisótropos.

3.2 Función Dieléctrica.

En la ecuación 3.6 hemos supuesto una relación lineal muy simple entre P y E . Sin embargo, la relación lineal más general entre los campos $P(\mathbf{r}, t)$ y $E(\mathbf{r}, t)$ es de la forma

$$P_{\alpha}(\mathbf{r}, t) = \int \int \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') E_{\beta}(\mathbf{r}', t') d^3r' dt', \quad (3.13)$$

en donde $\chi_{\alpha\beta}$ es una función tensorial real. De tal manera que la expresión más general para la ecuación 3.7 resulta ser:

$$D_{\alpha}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int \epsilon_{\alpha\beta}(t, \mathbf{r}; t', \mathbf{r}') E_{\beta}(\mathbf{r}', t') d^3r', \quad (3.14)$$

con $\epsilon_{\alpha\beta}$ una función tensorial real llamada función de respuesta dieléctrica ó función dieléctrica. Esta función es fundamental para describir la respuesta de un material dieléctrico a un campo externo E . Debido a su importancia hacemos algunas observaciones respecto a ella y a la ecuación anterior (Ec.3.14).

Primero observamos que el carácter tensorial de $\epsilon_{\alpha\beta}$ refleja la posible anisotropía del medio. En medios isótropicos \mathbf{D} y \mathbf{E} son colineales, en medios anisótropicos la dirección de \mathbf{D} y \mathbf{E} puede no coincidir. Además, el tensor $\epsilon_{\alpha\beta}$ describe la influencia del campo en \mathbf{r}' sobre la respuesta

del medio en r . Si el medio es homogéneo, éste solo depende de la posición relativa de r y r' , esto es, depende de $|r - r'|$. Análogamente si las propiedades del medio tienen invariancia translacional en el tiempo, $\epsilon_{\alpha\beta}$ solo dependerá de $t - t'$.

Los límites de integración en t que aparecen en la Ec. 3.14 reflejan el principio de causalidad. La dependencia entre la respuesta del medio y los valores del campo anteriores a un cierto momento se debe a que durante la variación del campo el sistema de cargas se reestructura, en un proceso que no es instantáneo, "recordando" los valores anteriores del campo. Esta "memoria" solo se conserva durante un tiempo del orden de τ , el tiempo de relajación de las cargas en el medio.

3.2.1 No localidad temporal y no localidad espacial.

Como ya hemos mencionado, si las propiedades del medio tienen invariancia translacional en el tiempo, entonces la función dieléctrica solo dependerá de $t - t'$. Tomando esto en cuenta y sin considerar la dependencia en forma explícita que ésta tiene con respecto a r y r' , podemos escribir a la función dieléctrica de la siguiente forma:

$$\epsilon_{\alpha\beta}(r, r', t, t') \equiv \epsilon_{\alpha\beta}(t - t') = \delta_{\alpha\beta}(t - t') + 4\pi\chi_{\alpha\beta}(t - t'). \quad (3.15)$$

De tal manera que:

$$D_{\alpha}(t) = E_{\alpha}(t) + 4\pi \int_0^{\infty} \chi_{\alpha\beta}(\tau) E_{\beta}(t - \tau) d\tau. \quad (3.16)$$

Tomando la transformada de Fourier de esta la ecuación (Ec. 3.16). Es decir, multiplicando por $e^{i\omega t}$ e integrando en t desde $-\infty$ hasta $+\infty$, obtenemos:

$$D_{\alpha}(\omega) = E_{\alpha}(\omega) + 4\pi \int_0^{\infty} \chi_{\alpha\beta}(\tau) e^{i\omega\tau} E_{\beta}(\omega) d\tau. \quad (3.17)$$

Esta ecuación se diferencia de la Ec. 3.16 en el hecho de que la intensidad del campo E que aparece en la integral, no depende de la variable de integración. De tal forma que es posible

establecer la siguiente relación algebraica:

$$D_{\alpha}(\omega) = \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega)E_{\alpha}(\omega), \quad (3.18)$$

en donde $\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega)$ es el tensor de la función dieléctrica compleja definido por la expresión:

$$\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) \equiv \delta_{\alpha\beta} + 4\pi \int_0^{\infty} \chi_{\alpha\beta}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau. \quad (3.19)$$

A continuación mostramos algunas de las propiedades matemáticas más útiles de este tensor:

Primero calculemos el complejo conjugado de la Ec.3.19, esto es:

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^*(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \int_0^{\infty} 4\pi \chi_{\alpha\beta}(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau = \varepsilon_{\alpha\beta}(-\omega), \quad (3.20)$$

de esta ecuación es posible deducir que

$$\varepsilon'_{\alpha\beta}(\omega) = \varepsilon'_{\alpha\beta}(-\omega) \quad (3.21)$$

y

$$\varepsilon''_{\alpha\beta}(\omega) = -\varepsilon''_{\alpha\beta}(-\omega), \quad (3.22)$$

en donde $\varepsilon'' \equiv \text{Im } \varepsilon$ y $\varepsilon' \equiv \text{Re } \varepsilon$, denotan la parte imaginaria y real de ε . De lo anterior podemos concluir que, $\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \varepsilon'_{\alpha\beta}(\omega) + i \varepsilon''_{\alpha\beta}(\omega)$ tiene como parte real una función par y como parte imaginaria una función impar.

Como hemos mencionado, la relación entre el campo aplicado y la respuesta del medio puede ser no local en el espacio. Es decir, la respuesta del sistema en cierto punto puede estar determinada no sólo por los valores del campo aplicado en dicho punto, sino también por los campos generados en torno a éste. Si nos limitamos al caso de medios espaciales homogéneos en donde $\varepsilon_{\alpha\beta}$ depende solamente de $r-r'$ en las variables espaciales, combinando las Ecs. 3.14 y 3.18 encontramos que

$$D_{\alpha}(\mathbf{r}, \omega) = \int \varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) E_{\beta}(\mathbf{r}', \omega) dv'. \quad (3.23)$$

Si tomamos la transformada de Fourier con respecto a r de esta ecuación, obtenemos la siguiente relación algebraica

$$D_{\alpha}(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) E_{\beta}(\mathbf{k}, \omega). \quad (3.24)$$

Si la relación entre la respuesta del medio y el campo aplicado es local en el tiempo. Es decir, si despreciamos la variación de $E_{\beta}(\mathbf{r}', \omega)$ sobre una región del espacio en la cual $\varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega)$ es diferente de cero, la función $\varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega)$ no dependerá de \mathbf{k} y podremos escribirla en forma de una función que sólo depende de ω . El límite local consiste pues, en tomar $\varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega)$ en el límite de longitud de onda larga, es decir $\mathbf{k} \rightarrow 0$.

3.3 Relaciones de Kramers-Kronig.

Si tomamos a $\varepsilon(\omega)$ como una función de la variable compleja ω . Se encuentra que una de las propiedades analíticas más importantes de esta función consiste en que no tiene singularidades en el semiplano superior de la variable compleja ω . Dicha propiedad resulta del principio de causalidad. Esta analiticidad de $\varepsilon(\omega)$ en el semiplano superior de $\omega = \text{Re}\omega + i\text{Im}\omega$ significa que la parte real e imaginaria de $\varepsilon(\omega)$ no son independientes, lo cual nos permite usar el teorema de Cauchy para encontrar la relación entre ellas [12].

Supongamos un punto z en el interior de un contorno cerrado Γ en el semiplano superior, usando el teorema de Cauchy encontramos que,

$$\varepsilon(z) = 1 + \frac{1}{2\pi i} \oint_{\Gamma} \frac{\varepsilon(\omega') - 1}{\omega' - z} d\omega'. \quad (3.25)$$

Si el contorno Γ consiste del eje real ω y un semicírculo en el semiplano superior que se extiende a infinito, es posible probar que $\varepsilon(\omega) - 1$ decae suficientemente rápido en infinito de tal forma que la contribución del semicírculo a la integral es cero. Entonces la Ec.3.25 puede escribirse

de la siguiente forma:

$$\varepsilon(z) = 1 + \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon(\omega') - 1}{\omega' - z} d\omega', \quad (3.26)$$

en donde z es ahora cualquier punto en el semiplano superior y la integral es a lo largo del eje real. En el límite en el que la frecuencia compleja se aproxima al eje real : $z = \omega + i\theta$, con $\theta \rightarrow 0$, entonces

$$\varepsilon(z) = 1 + \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon(\omega') - 1}{\omega' - \omega + i\theta} d\omega'. \quad (3.27)$$

Si escribimos el denominador del integrando como $\mathcal{P}(\frac{1}{\omega' - \omega}) + i\pi\delta(\omega' - \omega)$, en donde \mathcal{P} denota la parte principal, esta ecuación se puede escribir como:

$$\varepsilon(z) = 1 + \frac{1}{\pi i} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon(\omega') - 1}{\omega' - \omega} d\omega', \quad (3.28)$$

con parte real e imaginaria

$$\text{Re } \varepsilon(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im } \varepsilon(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega', \quad (3.29)$$

$$\text{Im } \varepsilon(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Re } \varepsilon(\omega') - 1}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (3.30)$$

Estas son las llamadas relaciones de Kramers-Kronig y con frecuencia se utilizan para la reconstrucción de la función completa $\varepsilon(\omega)$ por sus partes real ó imaginaria, a partir de mediciones de la reflectancia, el índice de refracción ó el índice de absorción. Estas mediciones deben ser hechas en un intervalo de frecuencias lo más ancho posible. También es posible obtener datos experimentales de la función dieléctrica mediante experimentos de EELS.

3.4 Modelo de Drude.

En un aislante sabemos que los electrones están ligados al núcleo. La fuerza que sienten debido a los núcleos dichos electrones es en la dirección de los núcleos, sin embargo, a partir de resultados

cuánticos es posible interpretar a este sistema como un oscilador armónico amortiguado, en donde la fuerza de amortiguamiento es proporcional a la velocidad. La respuesta del medio a una onda incidente se obtiene sumando los movimientos de cada una de las partículas y tomando el promedio. Consideremos la ecuación del oscilador armónico amortiguado en una dimensión

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{e}{m} E_{mol}, \quad (3.31)$$

en donde e es la carga del electrón ligado al núcleo, m su masa y E_{mol} la componente en la dirección x del campo molecular que actúa sobre dicho electrón. Además ω_0 es la frecuencia propia del oscilador no amortiguado y γ es el factor de disipación dado por $\gamma \equiv \frac{1}{\tau}$, en donde τ es el tiempo medio entre colisiones. Supongamos además que la amplitud de la oscilación es pequeña comparada con la amplitud del campo aplicado. Si el campo E_{mol} varía armónicamente en el tiempo con una frecuencia ω , la contribución al momento dipolar de cada electrón es

$$p = -ex = \frac{e^2}{m} (\omega_0^2 + \omega^2 - i\omega\gamma)^{-1} E_{mol}. \quad (3.32)$$

Si tenemos N moléculas por unidad de volumen, cada una de ellas con z electrones con frecuencia propia ω_j y una fracción efectiva f_j de electrones por molécula con una constante de amortiguamiento γ_j . Y luego combinamos las ecuaciones 3.8, 3.6 y 3.32 se encuentra que:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j}. \quad (3.33)$$

En general el valor de la disipación para cada tipo de molécula γ_j es pequeño comparado con ω_j pues $\epsilon(\omega)$ es básicamente real, excepto para algunos valores de ω . El factor $(\omega_j^2 - \omega^2)^{-1}$ es positivo para ω menor que ω_j y negativo para ω mayor que ω_j . La parte real de $\epsilon(\omega)$ es cero si $\omega = \omega_j$. La parte imaginaria de $\epsilon(\omega)$ es positiva y está asociada a la disipación de la energía de una onda que atraviesa un medio. Las regiones en donde $\text{Im} \epsilon(\omega)$ es grande son llamadas regiones de absorción resonante.

Ahora supongamos que nos encontramos en un metal. Es decir, tenemos una cierta cantidad de electrones libres por molécula, digamos f_0 , y cada uno de ellos con una frecuencia de

resonancia de $\omega_0 = 0$. Utilizando la Ec. 3.33 con estos valores de f_j y ω_j tenemos que

$$\varepsilon(\omega) = 1 + i \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{f_0}{\omega(\gamma_0 - i\omega)}, \quad (3.34)$$

Si además definimos la frecuencia de plasma del medio como

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m}, \quad (3.35)$$

entonces dicha ecuación se puede expresar de la siguiente manera:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_0)}, \quad (3.36)$$

la cual es conocida en la literatura como la función dieléctrica de Drude.

3.5 Relaciones de dispersión.

Supongamos un medio isotrópico y homogéneo no magnético en el cual la ecuación para una onda electromagnética transversal se puede escribir como [20]:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} = c^2 \nabla^2 \mathbf{E}. \quad (3.37)$$

Sabemos que es posible proponer una solución de la forma $E \sim \text{Exp}[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$, y puesto que se satisface la ecuación 3.24, podemos escribir la ecuación de dispersión para esta onda como:

$$\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) \omega^2 = c^2 \mathbf{k}^2. \quad (3.38)$$

A continuación analizaremos, brevemente, la información que contiene esta ecuación: Si $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$ es real, mayor que cero y además ω es real, la ecuación nos dice que k también debe ser real. Por lo que la onda electromagnética transversal se propaga con velocidad de fase $\frac{c}{\sqrt{\varepsilon}}$. Si $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$ es real pero menor que cero y ω es real, encontramos que k debe ser imaginaria y la onda es amortiguada con una longitud característica que va como $\frac{1}{|k|}$. También tenemos que, si $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$ es

compleja y ω es real, entonces k resulta compleja y las ondas son amortiguadas. Como veremos, los ceros de $\epsilon(k, \omega)$ determinan las frecuencias de los modos longitudinales de oscilación por lo cual,

$$\epsilon(k, \omega) = 0,$$

es la condición para la aparición de los llamados plasmones.

Como sabemos, para campos logitudinales, las excitaciones colectivas que aparecen en un gas denso de electrones tienen una frecuencia propia que podemos calcular usando las ecuaciones de Maxwell. El carácter longitudinal de estas oscilaciones nos da la siguiente condición para el campo eléctrico E :

$$\nabla \times \mathbf{E} = 0. \quad (3.39)$$

Escribiendo la ecuación de Maxwell para el rotacional de E de la siguiente manera

$$\nabla \times \mathbf{E} = \frac{i}{c} \omega \mathbf{B}, \quad (3.40)$$

en donde ω es la frecuencia y \mathbf{B} el campo magnético. Y combinándola con la ecuación 3.39, se encuentra que $\mathbf{B} = 0$ para una ω finita. Podemos entonces escribir:

$$\nabla \times \mathbf{B} = 0. \quad (3.41)$$

También podemos escribir la ecuación de Maxwell para el rotacional de \mathbf{B} de la siguiente manera:

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}^{ext} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \quad (3.42)$$

En esta ecuación \mathbf{J}^{ext} es la corriente externa, que es cero. \mathbf{D} es el vector de desplazamiento. Si combinamos las Ecs. 3.41, 3.42 y 3.9 se encuentra la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{c} i \omega \epsilon(k, \omega) \mathbf{E} = 0. \quad (3.43)$$

Como la amplitud de las fluctuaciones de la carga debe ser finita y distinta de cero, la condición que establece la frecuencia propia es :

$$\varepsilon(k, \omega) = 0. \quad (3.44)$$

Esta es la condición que define la relación de dispersión para el plasmón. El campo eléctrico de estas oscilaciones longitudinales es paralelo a k y el campo magnético es nulo[13]. Para obtener la frecuencia propia ω , resulta necesario conocer la forma particular de la función dieléctrica $\varepsilon(k, \omega)$.

Supongamos entonces que tenemos un gas de electrones libres descrito por una función dieléctrica de Drude, con un tiempo de relajación τ y limitémonos a estudiar longitudes de onda larga, es decir $k \rightarrow 0$. Entonces:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}. \quad (3.45)$$

Y usando la condición $\varepsilon(\omega) = 0$, sólo si su parte real e imaginaria se anulan simultáneamente, es decir $\varepsilon'(\omega) = \varepsilon''(\omega) = 0$, obtenemos que:

$$\omega' = \omega_p \left(1 - \frac{1}{(2\omega\tau)^2}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.46)$$

$$\omega'' = \frac{-1}{2\tau}. \quad (3.47)$$

La solución de la ecuación $\varepsilon(\omega) = 0$, es pues $\omega_l = \omega' + i\omega''$. Observemos que si $\omega\tau \gg 1$ entonces $\omega' = \omega_p$, en donde ω_p es la frecuencia de plasma. Vemos además que la parte imaginaria de la frecuencia ω'' describe el amortiguamiento en la amplitud de estas oscilaciones y que es : $e^{-\omega''t} = e^{\frac{-t}{2\tau}}$.

En general la frecuencia propia cambia su valor con la longitud de onda. La relación de

dispersión $\epsilon(\mathbf{k})$ se puede obtener si conocemos la dependencia del vector de onda \mathbf{k} ó la función dieléctrica $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$. Podemos entonces resolver la ecuación $\epsilon(\mathbf{k}, \omega) = 0$ en forma similar a como lo hicimos en el párrafo anterior.

3.6 Excitación de plasmones por electrones.

Es posible excitar plasmones haciendo pasar un electrón a través de una película metálica delgada, de tal forma que la carga del electrón se acopla con las fluctuaciones del campo electrostático de las oscilaciones del plasma. En el caso de los aislantes las oscilaciones colectivas corresponden al hecho de que el conjunto de electrones de valencia oscila respecto a los núcleos atómicos. De igual forma la carga del electrón se acopla a las fluctuaciones del campo electrostático.

El electrón incidente entra en el gas de electrones con velocidad v , y produce una densidad de corriente que se puede expresar como:

$$J = ev\delta(x - vt). \quad (3.48)$$

Dicha densidad de corriente polariza el medio, de tal forma que el campo eléctrico inducido E_{ind} por la polarización, interactúa con el electrón incidente. Dicho campo actúa sobre el electrón, de tal forma que éste pierde cierta energía dW por unidad de longitud recorrida dS , tenemos entonces que:

$$-dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{S} = |e| \mathbf{E}_{ind} \cdot d\mathbf{S}. \quad (3.49)$$

Resulta que el campo eléctrico inducido E_{ind} puede ser calculado usando las ecuaciones de Maxwell aplicadas al sistema particular que estemos trabajando.

Supongamos ahora que el electrón viaja en un medio infinito como se muestra en la figura 3.1:

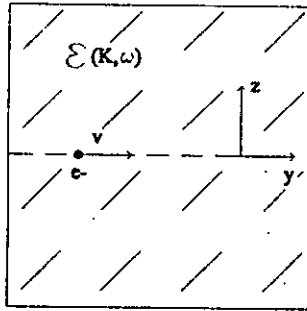


Fig. 3.1. Representamos a un electrón que viaja en un medio infinito caracterizado por una función de respuesta dieléctrica $\epsilon(k, \omega)$. Suponemos que dicho electrón viaja en una trayectoria rectilínea.

El electrón se mueve a lo largo del eje Y, con velocidad v , de tal forma que la pérdida de energía por unidad de longitud que experimenta es:

$$\frac{dW}{dy} = \left(\frac{-\mathbf{v} \cdot \mathbf{E}_{ind}}{|\mathbf{v}|} \right)_{\mathbf{r}=\mathbf{v}t}. \quad (3.50)$$

Además el medio está descrito por una función de respuesta dieléctrica $\epsilon(\omega, \mathbf{k})$ que depende tanto del vector de onda como de la frecuencia del campo eléctrico. Si los cambios de energía y momento del electrón incidente son pequeños comparados con su energía cinética, podemos considerar que éste se mueve en una trayectoria rectilínea $\mathbf{r} = \mathbf{v}t$, de forma que la densidad de carga externa $\rho(\mathbf{r}, t)$, se puede expresar como:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = -e\delta(\mathbf{r} - \mathbf{v}t), \quad (3.51)$$

Donde e es la carga del electrón. Puesto que el potencial debe satisfacer la ecuación:

$$\epsilon \nabla^2 \Phi = -4\pi \rho(\mathbf{r}, t), \quad (3.52)$$

que al tomar la transformada de Fourier:

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{k} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \Phi(\mathbf{k}, \omega) d\omega, \quad (3.53)$$

se puede escribir como:

$$k^2 \epsilon(\mathbf{k}, \omega) \Phi(\mathbf{k}, \omega) = 4\pi \rho(\mathbf{k}, \omega), \quad (3.54)$$

en donde la transformada de Fourier de la densidad de carga está dada por:

$$\rho(\mathbf{k}, \omega) = -2\pi e \delta(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}), \quad (3.55)$$

de tal forma que la transformada de Fourier del potencial resulta ser:

$$\Phi(\mathbf{k}, \omega) = \frac{-8\pi^2 e \delta(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v})}{k^2 \epsilon(\mathbf{k}, \omega)}. \quad (3.56)$$

Para hallar el potencial inducido en el medio, debemos restar al potencial definido por la Ec.3.56, el potencial externo, es decir el potencial que crearía la misma carga en el vacío, esto es:

$$\Phi_{ind}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{-8\pi^2 e \delta(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v})}{k^2} \left(\frac{1}{\epsilon(\mathbf{k}, \omega)} - 1 \right). \quad (3.57)$$

Para hallar la pérdida de energía, hay que calcular previamente el campo inducido debido a la polarización inducida por la carga externa en el medio, la cual actúa sobre la partícula misma. En el espacio de Fourier, la relación entre el campo y el potencial inducido es:

$$\mathbf{E}_{ind}(\mathbf{k}, \omega) = -i\mathbf{k}\Phi_{ind}(\mathbf{k}, \omega), \quad (3.58)$$

y la pérdida de energía por unidad de longitud se puede escribir como [29]:

$$\frac{dW}{dy} = \frac{1}{(2\pi)^4} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{k} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{i}{v} \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \frac{-8\pi^2 e \delta(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v})}{k^2} \left(\frac{1}{\epsilon(\mathbf{k}, \omega)} - 1 \right) d\omega. \quad (3.59)$$

Puesto que la partícula se mueve en la dirección del eje Y, podemos integrar en k_y obteniendo

$$\frac{dW}{dy} = \frac{1}{2\pi^2 v^2} \int_{-\infty}^{\infty} dQ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega}{Q^2 + \frac{\omega^2}{v^2}} \left(\frac{1}{\epsilon(\mathbf{k}, \omega)} - 1 \right) d\omega, \quad (3.60)$$

en donde Q es el momento perpendicular a la trayectoria de la partícula, y Q su modulo. Para medios isotrópicos, como es el presente caso, podemos considerar que la función dieléctrica

depende únicamente del modulo del momento y no de su dirección, entonces $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon(k, \omega)$. Si tomamos en cuenta las propiedades de paridad de la función dieléctrica que depende de ω , podemos escribir:

$$\frac{dW}{dy} = \frac{1}{\pi v^2} \int_0^\infty \frac{dk}{k} \int_0^{kv} \omega \operatorname{Im} \frac{-1}{\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)} d\omega, \quad (3.61)$$

en donde Q es el módulo del vector de onda perpendicular a la trayectoria de la partícula y $k^2 = Q^2 + \frac{\omega^2}{v^2}$.

Si definimos la probabilidad por unidad de longitud, por unidad de energía, de que un electrón pierda energía $E = \hbar\omega$, como $\frac{d^2p}{dE dl}$, entonces:

$$\frac{dW}{dS} = \int_0^\infty dE E \frac{d^2p}{dE dl}. \quad (3.62)$$

Comparando las ecuaciones 3.61 y 3.62 es posible mostrar que:

$$\frac{d^2p}{dE dl} = (\alpha_0 E_i)^{-1} \Xi(E),$$

en donde, la densidad de probabilidad de pérdida de energía $\Xi(E)$ queda definida por:

$$\Xi(E) = \frac{1}{\pi} \int_0^{Q_c} \frac{Q dQ}{k^2} \operatorname{Im} \frac{-1}{\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)}. \quad (3.63)$$

con α_0 el radio de Bohr, E_i la energía del electrón incidente, y $k = \sqrt{Q^2 + \frac{\omega^2}{v^2}}$. Q es la componente perpendicular de \mathbf{k} , y Q_c es un valor de corte de esta componente, de tal manera que para valores de Q mayores a Q_c , las oscilaciones colectivas del sistema decaen y no contribuyen al valor de la integral. Como hemos visto la función que contiene toda la información del medio y que determina la probabilidad de cada evento es la función de pérdida $\operatorname{Im} \frac{-1}{\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)}$.

Aquí concluimos la revisión de los conceptos básicos que utilizaremos en el resto de este trabajo. En el capítulo siguiente discutimos la pérdida de energía en un medio inhomogéneo.

Capítulo 4

La función dieléctrica en un material compuesto.

En este capítulo discutimos el cálculo de la función dieléctrica longitudinal inversa ϵ^{-1} en un medio formado por partículas esféricas idénticas de radio a , caracterizadas por una función dieléctrica $\epsilon_1(\omega)$, que se encuentran inmersas al azar en una matriz de un material distinto caracterizado por una función dieléctrica $\epsilon_2(\omega)$. En la figura 4.1 se muestra un esquema de dicho sistema. Un material con este tipo de estructura se llama compuesto granular. También se discuten brevemente algunos antecedentes del problema de calcular la función dieléctrica inversa efectiva ϵ^{-1} que corresponde a tal sistema y se estudian dos formas de resolverlo.

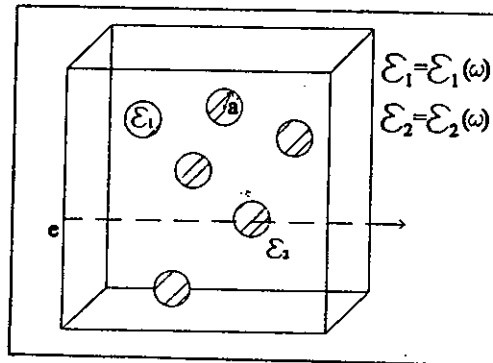


Fig. 4.1 Representamos un sistema formado por partículas esféricas idénticas de radio a , caracterizadas por una función dieléctrica $\epsilon_1(\omega)$, inmersas al azar en una matriz de un material

distinto caracterizado por una función dieléctrica $\epsilon_2(\omega)$.

4.1 Sistemas inhomogéneos.

Existe una gran variedad de sistemas inhomogéneos. En muchos de ellos dichas inhomogeneidades pueden estar tan extendidas en el sistema que, vistos a gran escala parecen homogéneos. Además el comportamiento de dicho material puede estar determinado por ecuaciones constitutivas macroscópicas. El problema es entonces encontrar una forma razonable de llevar a cabo el promedio sobre las variaciones estadísticas ó inhomogeneidades del material.

Debido a la estructura geométrica de un material compuesto, los campos eléctricos inducidos son altamente inhomogéneos a escalas de longitud del orden de la separación espacial entre las inhomogeneidades. Si lo que interesa es el promedio de estos campos, en lugar de sus fluctuaciones espaciales, el concepto de respuesta *efectiva* (ó medio efectivo) se vuelve apropiado para tratar el problema. Una función dieléctrica de respuesta efectiva ó macroscópica, se puede entonces definir como un operador lineal que relaciona el promedio del desplazamiento eléctrico con el promedio del campo eléctrico. El problema consiste entonces en desarrollar una teoría para calcular dicha respuesta efectiva. Para un material compuesto ésta debe estar en términos de las funciones de respuesta de sus componentes y de las propiedades estadísticas de su estructura geométrica. El estudio de esta función de respuesta efectiva para la descripción de las propiedades ópticas y eléctricas para un material compuesto por dos medios, ha sido largamente trabajada desde mediados del siglo pasado.

Las primeras discusiones cuantitativas de este problema están estrechamente relacionadas con el desarrollo del concepto de campo molecular. Faraday en 1837 propone un modelo de dieléctrico que consiste en esferas metálicas separadas entre si por un material aislante. Mossotti, Clausius y después Lorentz analizan la interacción entre las entidades polarizables de dicho modelo. En la siguiente sección se presenta brevemente dicho análisis. Luego, a principios de siglo Maxwell Garnett [16], en un artículo sobre vidrios que contienen pequeñas esferas metálicas, deduce la relación de Clausius-Mossotti-Lorentz basándose en las ecuaciones de Maxwell para ondas que se propagan en un medio. Posteriormente Bruggeman propone una teoría de medio efectivo en donde trata a los dos constituyentes de un material inhomogéneo en una forma

simétrica. Tanto Maxwell Garnett como Bruggeman encuentran expresiones sencillas para la función de respuesta dieléctrica efectiva, las cuales son ampliamente usadas en la interpretación y análisis de información óptica.

La aplicación de teorías de medio efectivo al problema de pérdida de energía de electrones en materiales compuestos es reciente. En el resto del capítulo presentamos primero el problema de una partícula que se mueve en un medio inhomogéneo al cual cede parte de su energía, y luego una breve deducción de la relación de Claussius-Mossotti. Presentamos también, una de las más fructíferas teorías para el cálculo de la función dieléctrica efectiva para un medio inhomogeneo granular, debida a Barrera y Fuchs [5].

4.2 Una esfera aislada.

Usando la teoría clásica de la electrodinámica es posible encontrar una expresión para la energía total perdida W , por una partícula de carga q que se mueve en una línea recta a través de un medio compuesto cuyos n componentes pueden ser individualmente descritos por una función dieléctrica $\epsilon_n(\omega)$. La pérdida de energía que sufre un electrón rápido al interactuar con un sólido ha sido durante algún tiempo un problema de interés, en particular en años recientes dicho interés es estimulado por el desarrollo de los microscopios del tipo STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) que son capaces de enfocar un haz muy angosto ($\sim 0.2nm$) de electrones rápidos ($\sim 100kev$) sobre una muestra. El problema de la pérdida de energía de un electrón atravesando un medio en el cual se encuentra una esfera de cierto material, fué trabajado primero por Fujimoto y Komaki [22], y luego por una serie de otros investigadores. Estos trabajos dan como resultado la posibilidad de calcular en una forma precisa la pérdida de energía de dicho electrón al interactuar con una esfera de un material caracterizado por una función dieléctrica $\epsilon(\omega)$.

En particular, es posible calcular la probabilidad de pérdida de energía para el caso de un electrón que pasa cerca de una esfera de material dieléctrico como se muestra en la figura 4.2.

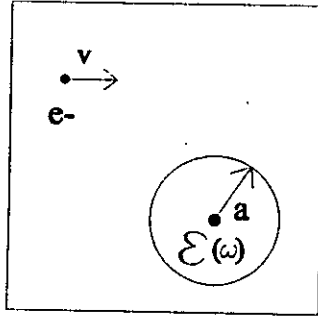


Fig. 4.2 Representamos a un electrón que pasa cerca de una esfera de material dieléctrico.

Cuando el electrón en su trayectoria se acerca a la esfera, que es un objeto polarizable, puede excitar plasmones en la superficie de dicha esfera. Al excitar estos plasmones de superficie el electrón pierde parte de su energía.

La energía total perdida W depende del parametro de impacto s y está dada por:

$$W(s) = \int_0^{\infty} \omega P(s, \omega) d\omega. \quad (4.1)$$

En donde $P(s, \omega)$ es la probabilidad de que la partícula pierda energía ω . Echenique, Howie y Wheatley [14] encuentran que $P(s, \omega)$ se puede calcular de la siguiente manera:

$$P(s, \omega) = \sum_l P^l(s, \omega) \quad (4.2)$$

$$= \frac{q^2 a}{\pi^2 \epsilon_0 \hbar^2 v^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^l \frac{2 - \delta_{0m}}{(l-m)!(l+m)!} \left(\frac{\omega a}{v}\right)^{2l} K_m^2\left(\frac{\omega s}{v}\right) \text{Im}[-\gamma_l(\omega)],$$

en donde a es el radio de la esfera, v la rapidez de la partícula, δ la delta de Kroneker y K_m la función de Bessel modificada de orden m . Además para el caso mostrado en la figura 4.2, en la que el electrón no atraviesa la esfera, se tiene que:

$$\gamma_l(\omega) = \frac{l(1 - \epsilon(\omega))}{l\epsilon(\omega) + l + 1}. \quad (4.3)$$

La ecuación 4.2 ayuda a comprender la importancia relativa de cada uno de los modos excitados

en la esfera por la carga q en su proceso de pérdida de energía. Si $\frac{\omega a}{v} \ll 1$ el término dominante es el $l = 1$ que corresponde al modo dipolar. Si s es del orden de a la contribución dominante para cada l proviene del término $m = l$. Luego, si $\frac{\omega a}{v} \ll 1$ pero $\frac{\omega z}{v} \gg 1$ tenemos que $P(s, \omega)$ va como $(\frac{\omega a}{v})^{2l}$. También, si $\frac{\omega a}{v}$ es mayor que, ó del orden de, la unidad, los modos dominantes corresponden a varios valores de l .

También es posible calcular la probabilidad de pérdida de energía para el caso en el cual el electrón pasa a través de la esfera [17] como se muestra en la figura 4. 3.

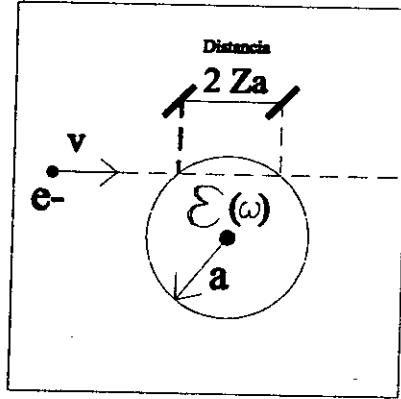


Fig. 4.3. Ilustramos el caso en el cual el electrón atravieza a la esfera con radio a y caracterizada por una función dieléctrica $\epsilon(\omega)$.

Si se toman en cuenta las contribuciones a la pérdida total de energía a lo largo de toda la trayectoria del electrón, es decir tanto en el interior como en el exterior de la esfera, Rivacoba y Echenique [17] encuentran que

$$P(\omega) = \frac{4a}{\pi v} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^l 2 - \delta_{0m} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} [(A_{lm}^0)^2 \text{Im } \gamma_l + (A_{lm}^i)^2 \text{Im } \alpha_l] \quad (4.4)$$

$$+ \frac{2}{\pi v^2} \text{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(\omega)} \right] \int_0^{2Za} \text{Ci} \left(\frac{\omega z}{v} \right) dz, \quad (4.5)$$

en donde γ_l está dada como en la formula 4.3 y α_l por

$$\alpha_l(\omega) = \frac{(l+1)(1-\epsilon(\omega))}{\epsilon(\omega)(l\epsilon(\omega) + l + 1)},$$

Ci es el coseno integral y A_{lm}^0 , A_{lm}^i están dadas por las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} A_{lm}^0 &= a^l \int_{Z_a}^{\infty} dz \frac{1}{r^{l+1}} P_{lm}\left(\frac{z}{r}\right) \cos\left(\frac{\omega z}{v}\right) \text{ para } l+m \text{ par} \\ &= a^l \int_{Z_a}^{\infty} dz \frac{1}{r^{l+1}} P_{lm}\left(\frac{z}{r}\right) \sin\left(\frac{\omega z}{v}\right) \text{ para } l+m \text{ impar} , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_{lm}^i &= \frac{1}{a^{l+1}} \int_{Z_a}^{\infty} dz r^l P_{lm}\left(\frac{z}{r}\right) \cos\left(\frac{\omega z}{v}\right) \text{ para } l+m \text{ par} \\ &= \frac{1}{a^{l+1}} \int_{Z_a}^{\infty} dz r^l P_{lm}\left(\frac{z}{r}\right) \sin\left(\frac{\omega z}{v}\right) \text{ para } l+m \text{ impar} \end{aligned}$$

Aquí, P_{lm} son las funciones de Legendre y $r = \sqrt{Z^2 + s^2}$, $Z_a = \sqrt{a^2 - s^2}$, tal como puede verse de la figura 4.3.

La principal diferencia entre las ecuaciones 4.2 y 4.4 es que, en la última aparece un término que corresponde a la probabilidad de que la partícula pierda una energía ω al viajar una distancia $2Z_a$ a través de un medio con función dieléctrica $\epsilon(\omega)$. Dicha probabilidad corresponde a excitar el plasmón de volumen de la esfera mientras que el resto de la ecuación corresponde a la probabilidad de excitar plasmones en la superficie de la esfera .

Finalizamos esta sección mostrando brevemente una interpretación intuitiva de los plasmones que aparecen en la superficie de la esfera. Descompongamos el potencial que produce la presencia del electrón que viaja en componentes de Fourier. Este potencial externo induce cargas en la superficie de la esfera, aparecen entonces multipolos asociados a esta distribución de carga. En la figura 4. 4 ilustramos un dipolo, un cuadrupolo y un multipolo formados en la superficie de una esfera.

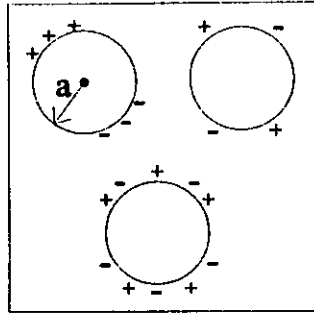


Fig. 4.4 Ilustramos a un dipolo, un cuadrupolo y un multipolo, los cuales se inducen en la superficie de la esfera.

4.3 Campo local y la aproximación de Clausius-Mossotti.

Presentamos el siguiente análisis para esferas polarizables inmersas en vacío, es decir con $\epsilon = 1$, y sujetas a un campo externo \mathbf{E}_{ext} [15]. Si en particular el campo externo es el producido por un condensador de placas paralelas tenemos que $\mathbf{E}_{ext} = \mathbf{D}$, en donde \mathbf{E}_{ext} es longitudinal. Los resultados se pueden modificar en una forma sencilla para el caso en que éstas mismas esferas estén inmersas en un medio distinto del vacío.

El sistema de estas esferas y el condensador de placas paralelas satisface entonces la ecuación:

$$\mathbf{E}^l + 4\pi\mathbf{P}^l = \mathbf{E}_{ext}^l = \mathbf{D}. \quad (4.6)$$

En donde \mathbf{D} es el campo de las fuentes externas, \mathbf{E}^l el campo macroscópico promedio longitudinal dentro del dielectrico y $-4\pi\mathbf{P}^l$ el campo longitudinal inducido. Esta ecuación nos dice que el campo \mathbf{E}^l se debe al campo de las fuentes externas más el campo inducido, y que se opone a \mathbf{E} , debido a las entidades polarizables, cuyo promedio en el espacio es $-4\pi\mathbf{P}^l$. Además $-4\pi\mathbf{P}^l = -4\pi n\mathbf{p}$, con n el numero de esferas por unidad de volumen y \mathbf{p} el momento dipolar inducido en cada una de ellas.

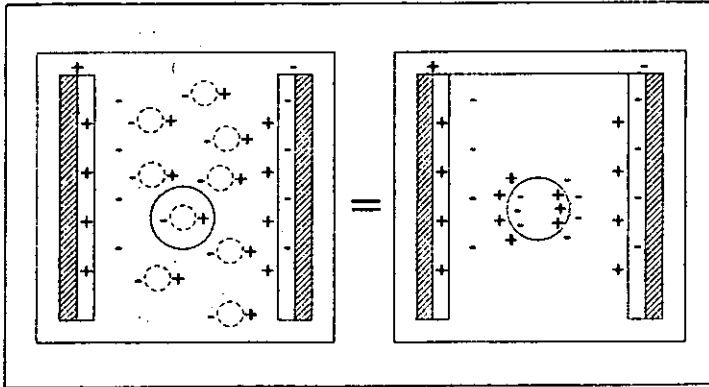


Fig. 4.5 Campo producido en un dielectrico que se encuentra en el interior de un capacitor de placas paralelas.

Consideremos una sola esfera sujeta al campo D más el campo debido a las otras esferas polarizables. La integral del campo debida a una región polarizada en el espacio exterior a dicha región es $-\frac{8}{3}\pi p$, este resultado se encuentra de la siguiente manera: Coloquemos una esfera imaginaria con centro en la esfera polarizable como se muestra en la figura 4.5, la contribución al campo en el centro de la cavidad debido a sus alrededores está dada por la densidad de carga de polarización distribuida en la superficie de la esfera imaginaria. Utilizando coordenadas esféricas y tomando la dirección polar a lo largo de la dirección de p obtenemos:

$$dE_{Sup} = \frac{-2p \cos \theta}{|r|^3} \cdot r \, d\Omega, \quad (4.7)$$

en donde r es el vector que va del centro de la esfera polarizable a la superficie imaginaria y $|r| = r \cos \theta$, con $d\Omega$ la diferencial de superficie, entonces:

$$E_{Sup} = \frac{-p}{V-v} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \cos^2 \theta \sin \theta = \frac{-8\pi}{3} \frac{p}{V-v}, \quad (4.8)$$

con V el volumen de la esfera imaginaria y v el volumen de la esfera dipolar [15]. Si el volumen de la esfera imaginaria es mucho mayor que el volumen de la esfera polarizable $E_{Sup} \approx \frac{-8\pi}{3} \frac{p}{V}$, entonces la esfera polarizable en consideración bajo la acción del campo de n dipolos en el

volumen V está sujeta a un campo promedio $=\frac{8\pi}{3}\frac{\mathbf{P}}{V}n$. Con estas consideraciones el campo efectivo E_{ef} , conocido como el campo local de Lorentz, sobre la esfera polarizable es:

$$\mathbf{E}_{ef} = \mathbf{D} - \frac{8\pi}{3}\frac{\mathbf{P}}{V}n = \mathbf{D} - \frac{2}{3}4\pi\mathbf{P} = (\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}) - \frac{2}{3}4\pi\mathbf{P} = \mathbf{E} + \frac{4\pi\mathbf{P}}{3}, \quad (4.9)$$

En donde \mathbf{E} es el campo macroscópico promedio dentro del dieléctrico. La formula dada por la Ec.4.9 es conocida como la expresión de Lorentz.

Si suponemos que las esferas polarizables tienen una polarizabilidad α , es decir:

$$\mathbf{p} = \alpha\mathbf{E}_{ef}, \quad (4.10)$$

y combinando la ecuación 4.6, con la ecuación $4\pi\mathbf{P} = 4\pi n\mathbf{p}$, encontramos que:

$$\epsilon - 1 = 4\pi n\alpha \frac{E_{ef}}{E} = 4\pi n\alpha \frac{(E + \frac{4\pi\mathbf{P}}{3})}{E} = 4\pi n\alpha \frac{\epsilon + 2}{3}. \quad (4.11)$$

Entonces:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi n\alpha}{3}, \quad (4.12)$$

en donde α es la polarizabilidad de la esfera en el vacío. Si dicha esfera tiene una constante dieléctrica ϵ_1 y un radio a , se puede probar [15] que:

$$\alpha = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2}a^3. \quad (4.13)$$

Combinando las dos ecuaciones inmediatamente anteriores, encontramos que:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = f_1 \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2}, \quad (4.14)$$

en donde f_1 es la fracción del espacio ocupado por el material con constante dieléctrica ϵ_1 y ϵ es la función dieléctrica efectiva. Si las esferas están inmersas en un material con constante

dieléctrica ϵ_2 el resultado que se encuentra es:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_2}{\epsilon + 2\epsilon_2} = f_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}, \quad (4.15)$$

reescribiendo esta ecuación, tenemos que:

$$\epsilon^{-1} = \frac{\epsilon_2(1 + 2f_1(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}))}{1 - f_1(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2})}. \quad (4.16)$$

Debemos mencionar que si tenemos una mezcla de dos componentes A y B, la ecuación 4.15 da diferentes resultados si colocamos A en B ó B en A. Es decir, no es simétrica ante el intercambio del orden de los elementos.

4.4 Representación espectral de $\epsilon^{-1}(k, \omega)$.

En esta sección presentamos el cálculo de la función dieléctrica longitudinal inversa $\epsilon^{-1}(k, \omega)$ para el sistema mencionado al principio del capítulo y que es un medio granular inhomogéneo, un desarrollo más detallado puede encontrarse en la referencia [5]. La idea de este cálculo es colocar un potencial externo φ^{ext} conocido y encontrar el potencial total $\varphi = \varphi^{ext} + \varphi^{ind}$. El potencial inducido φ^{ind} toma en cuenta la interacción entre las esferas incluyendo multipolos de orden arbitrario. Luego usando la aproximación de campo medio se encuentra el potencial total promedio $\langle \varphi(k) \rangle$, de tal forma que, como veremos adelante, es posible calcular $\epsilon^{-1}(k, \omega)$.

Para un sistema inhomogéneo, una componente de Fourier arbitraria del campo externo puede, en general, inducir un potencial con componentes de Fourier $k' \neq k$ por lo que en principio tendremos $\epsilon^{-1} = \epsilon^{-1}(k', k, \omega)$. Vamos entonces a considerar un sistema granular que es inhomogéneo pero que a ciertas escalas de longitud macroscópicas, parece homogéneo, es decir, dicho sistema es macroscopicamente homogéneo. Lo que vamos a presentar es una forma de calcular la función dieléctrica inversa efectiva o macroscópica que es la que aparece en la relación lineal entre el campo externo y el campo promedio inducido. Sin embargo, es posible mostrar que bajo un promedio traslacional la única componente de Fourier que sobrevive en $\epsilon^{-1}(k', k, \omega)$ es la que tiene $k' = k$. Si suponemos que nuestro sistema es isotrópico, después de realizar un promedio sobre las distintas configuraciones la función dieléctrica longitudinal

efectiva se puede definir[5] como:

$$\epsilon^{-1}(k, \omega) = 1 + \frac{\langle \varphi^{ind}(k, \omega) \rangle}{\varphi^{ext}(k, \omega)}.$$

Primero consideremos la relación entre el campo externo, el potencial externo y la densidad externa de carga, dada por la siguiente ecuación:

$$4\pi\rho^{ext}(\mathbf{k}, \omega) = ik \cdot \epsilon E^{ext}(\mathbf{k}, \omega) = k^2 \varphi^{ext}(\mathbf{k}, \omega), \quad (4.17)$$

entonces, la relación entre el potencial total y la densidad total de carga es:

$$4\pi\rho(\mathbf{k}, \omega) = k^2\varphi(\mathbf{k}, \omega) = k^2(\varphi^{ext}(\mathbf{k}, \omega) + \varphi^{ind}(\mathbf{k}, \omega)) \quad (4.18)$$

combinando estas dos ecuaciones, encontramos que:

$$\epsilon^{-1}(\mathbf{k}, \omega) = 1 + \frac{\varphi^{ind}(\mathbf{k}, \omega)}{\varphi^{ext}(\mathbf{k}, \omega)}, \quad (4.19)$$

de tal forma que para calcular $\epsilon^{-1}(\mathbf{k}, \omega)$ debemos conocer φ^{ext} y φ^{ind} . Supongamos entonces que aplicamos a nuestro sistema un potencial externo φ^{ext} . Dado que la relaciones anteriores son lineales, tomemos una sola de sus componentes de Fourier con vector de onda k . Si escogemos a k en la dirección de z , el potencial externo es:

$$\varphi^{ext}(\mathbf{r}, t) = \varphi^{ext}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} = \varphi_0 e^{ikz} e^{-i\omega t}, \quad (4.20)$$

en donde la k -ésima componente de Fourier del potencial externo es φ_0 . Dicho potencial externo induce cargas en las esferas, de tal forma que aparecen una serie de multipolos asociados a tal distribución de cargas en cada esfera, dando origen a un sistema acoplado de multipolos. Necesitamos entonces resolver el sistema de multipolos inducidos para calcular φ^{ind} . Escribamos el multipolo que corresponde a la esfera i como:

$$q_{lmi} = q_{lmi}^{ext} + q_{lmi}^{ind}, \quad (4.21)$$

en donde q_{lmi}^{ext} es el multipolo debido únicamente al potencial externo actuando sobre la esfera i y q_{lmi}^{ind} es el multipolo debido al potencial inducido que resulta de la interacción con el resto de las esferas. Como el potencial externo va como e^{ikz} , éste induce en las esferas únicamente multipolos con $m = 0$, entonces $q_{lmi}^{ext} = q_{li}^{ext}$. Además q_{li}^{ext} debe ser proporcional a φ_0 y llevar el factor de fase e^{ikz} . El multipolo q_{lmi}^{ind} es proporcional al potencial inducido sobre la misma esfera i , por lo que podemos escribirlo como:

$$q_{lmi}^{ind} = -\frac{2l+1}{4\pi} \alpha_l \varphi_{lmi}^{ind} \quad (4.22)$$

Con α_l la l -polarizabilidad de una esfera, la cual está dada por:

$$\alpha_l = a^{2l+1} \frac{l(\varepsilon - 1)}{l(\varepsilon + 1) + 1},$$

siendo a el radio de la esfera y ε la función dieléctrica del material del cual esta hecha. φ_{lmi}^i es el coeficiente del desarrollo en armónicos esféricos del potencial inducido debido a las otras esferas sobre la esfera i . Dicho coeficiente está determinado por los multipolos $q_{l'm'j}$ inducidos en las esferas j (con $j \neq i$) mediante la ecuación

$$\varphi_{lmi}^{ind} = \sum_{l'm'j} B_{lmi}^{l'm'j} q_{l'm'j}, \quad (4.23)$$

en donde la expresione para $B_{lmi}^{l'm'j}$ está dada por [5]:

$$B_{lmi}^{l'm'j} = -1^{l'+m'} \frac{Y_{l+l', m-m'}(\theta_{ij}, \varphi_{ij})^*}{r_{ij}^{l+l'+1}} x \left[\frac{(4\pi)^3 (l+l'+m-m)! (l+l'-m+m)!}{(2l+1)(2l'+1)(2l+2l'+1)(l+m)!(l-m)!(l'+m)!(l'-m)!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.24)$$

Aquí, r_{ij} es la distancia entre la esfera i y la j , $(\theta_{ij}, \varphi_{ij})$ son los ángulos polar y azimutal respectivamente de la esfera j respecto a la esfera i . Observemos que $B_{lmi}^{l'm'j}$ es una matriz Hermitiana compleja.

Combinando las ecuaciones 4.21, 4.22 y 4.23 encontramos un conjunto de ecuaciones acopladas

para los multipolos en las esferas, dicho conjunto está dado por

$$q_{lmi} = q_{li}^{ext} \delta_{m0} - \frac{2l+1}{4\pi} \alpha_l \sum_{l'm'j} B_{lmi}^{l'm'j} q_{l'm'j} . \quad (4.25)$$

Estas ecuaciones se pueden resolver [5] haciendo

$$y_{lmi} = q_{lmi} \frac{(-i)^l}{\sqrt{la^{2l+1}}} e^{-ikz_i} , \quad (4.26)$$

de modo que, escritas en términos de esta variable, toman la forma:

$$\sum_{l'm'j} \left(\left(\frac{1}{\epsilon-1} + n_l^0 \right) \delta_{l'l} \delta_{m'm} \delta_{j'i} + h_{lmi}^{l'm'j}(k) \right) y_{l'm'j} = -\frac{(-i)^l}{4\pi} \sqrt{la^{2l+1}} R_l \varphi_0 \delta_{m0} , \quad (4.27)$$

en donde $n_l^0 = \frac{1}{2l+1}$ son los llamados factores de depolarización para las resonancias en la superficie de una esfera aislada, $\epsilon = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}$ y $h_{lmi}^{l'm'j}(k)$ es una matriz Hermítica que es independiente de las propiedades del material y cuya expresión es:

$$h_{lmi}^{l'm'j}(k) = \frac{\sqrt{l!a^{2l+1}a^{2l+1}}}{4\pi} B_{lmi}^{l'm'j} e^{ik(z_j - z_i)} ,$$

con $B_{lmi}^{l'm'j} = (-i)^l i^l B_{lmi}^{l'm'j}$, estando la $B_{lmi}^{l'm'j}$ dada por la Ec.4.24. La expresión para R_l es[5]:

$$R_l = \left(\frac{i}{a} \right)^l \sqrt{4\pi(2l+1)} j_l(\rho) ,$$

en donde j_l es la función Bessel esférica de orden l y $\rho = ka$, con a el radio de las esferas. La ecuación 4.27 es válida para un número arbitrario de esferas colocadas al azar en sus posiciones.

Podemos resolver la ecuación 4.27 en forma aproximada usando teoría de campo medio. Esto significa que despreciamos las fluctuaciones de los multipolos inducidos en las esferas en torno a su valor promedio, tomando en cada esfera únicamente el multipolo promedio. Puesto que los multipolos promedio se encuentran "alineados" por el campo externo en la dirección z , por lo tanto, solamente aparecen los multipolos con $m = 0$, lo cual nos permite hacer $y_{l'm'j} = \langle y_{l'} \rangle \delta_{m0}$. De tal forma que al hacer el promedio de ensamble sobre un número suficientemente grande de

configuraciones la ecuación 4.27 se puede escribir como:

$$\sum_{l'} \left(\left(\frac{1}{\varepsilon - 1} + n_l^0 \right) \delta_{l'l} + \left\langle \sum_j h_{li}^{l'j}(k) \right\rangle \right) \langle y_{l'} \rangle = - \frac{(-i)^l}{4\pi} \sqrt{l a^{2l+1}} R_{l'} \varphi_0, \quad (4.28)$$

en donde $\langle \sum_j h_{li}^{l'j}(k) \rangle$ es el promedio de ensamble de la interacción multipolar entre las esferas, el cual depende de la función de distribución de dos partículas. Resolviendo esta ecuación para $\langle y_{l'} \rangle$ y utilizando la Ec.4.26 se encuentra que

$$\langle q_{li} \rangle = \sum_{s'l'} \frac{D_{l'l}(s)}{(\varepsilon - 1)^{-1} + n_s} R_{l'} \varphi_0 e^{ikz_i}, \quad (4.29)$$

en donde n_s son los factores de depolarización de los modos de superficie del sistema acoplado de esferas y están dados por los valores propios de la matriz $H_{l'l} = n_l^0 \delta_{l'l} + \langle \sum_j h_{li}^{l'j}(k) \rangle$. Los coeficientes $D_{l'l}(s)$ están asociados a los vectores propios de $H_{l'l}$ de la siguiente manera:

$$D_{l'l}(s) = -(-i)^{l'} \frac{\sqrt{l l a^{2l+1} a^{2l'+1}}}{4\pi} U_{ls} U_{l's'},$$

en donde U_{ls} es la matriz unitaria que diagonaliza a $H_{l'l}$, esto es:

$$\sum_{l''} U_{ls}^{-1} H_{l'l} U_{l's'} = n_s \delta_{ss'}.$$

Finalmente para encontrar $\varphi^{ind}(k)$, la k -ésima componente de Fourier del potencial inducido, sumamos las contribuciones individuales de cada esfera, es decir,

$$\varphi^{ind}(k) = \sum_i \varphi_i^{ind}(k) = \sum_i \varphi_i^{ind,ext}(k) + \varphi_i^{ind,ind}(k). \quad (4.30)$$

En esta ecuación $\varphi_i^{ind,ext}(k)$ es el potencial inducido sobre la esfera i que originan las cargas inducidas sobre dicha esfera por el potencial externo. Dichas cargas tienen momentos multipolares q_{lmi}^{ext} . Luego, $\varphi_i^{ind,ind}(k)$ es el potencial inducido también sobre la esfera i pero ahora debido a las cargas inducidas por el potencial externo sobre el resto de las esferas; aquí dichas cargas tienen momentos multipolares q_{lmi}^{ind} . Podemos entonces calcular $\langle \varphi^{ind}(k) \rangle$ tomando en cuenta que sólo los multipolos con $m = 0$ contribuyen y haciendo el promedio de ensamble que

ya mencionamos, el resultado que Barrera y Fuchs [5] encuentran es:

$$\langle \varphi^{ind}(k) \rangle = N \left[\sum_{l=0}^{\infty} (M_l - Z_l F_l) + \sum_{s \neq l} \frac{Z_l D_{\mu l}(s) R_{\mu}}{(\epsilon - 1)^{-1} + n_s} \right] \varphi_0. \quad (4.31)$$

El factor N se origina en la suma sobre i en la Ec.4.30, la forma explícita de los coeficientes M_l, Z_l y F_l se encuentra en la referencia [5]. Aquí mostramos esta ecuación únicamente para resaltar su estructura. Podemos entonces calcular $\epsilon^{-1}(k, \omega)$ para el sistema en consideración combinando las ecuaciones 4.19 y 4.31

Bergman[18] y Milton[19] muestran que la función dieléctrica efectiva local de cualquier sistema de dos componentes materiales es función de la razón de las funciones dieléctricas de los componentes, y además esta función puede ser escrita como una serie de polos simples y residuos que dependen únicamente de la microgeometría del sistema. En el límite de volumen infinito los polos se convierten en ramas de corte y los residuos en una función continua llamada función espectral. De esta manera, Barrera y Fuchs encuentran que para un sistema consistente de inclusiones esféricas caracterizadas por ϵ_1 y distribuidas aleatoriamente en una matriz de otro material, caracterizado por ϵ_2 , una función dieléctrica longitudinal efectiva $\epsilon^{-1}(k, \omega)$ dada por:

$$\epsilon^{-1}(k, \omega) = \frac{1}{\epsilon(\omega)_2} \left[1 + f \left(\frac{C_b(k)}{u(\omega) - 1} + \sum_s \frac{C_s(k)}{u(\omega) - n_s(k)} \right) \right]. \quad (4.32)$$

En donde $u(\omega)$ es la variable espectral definida como

$$u(\omega) = - \left(\frac{\epsilon(\omega)_1}{\epsilon(\omega)_2} - 1 \right)^{-1}, \quad (4.33)$$

y f es la fracción de llenado de las esferas en el medio, el residuo C_b es el peso del modo longitudinal de volumen. Los residuos C_s son los pesos de los modos de superficie. Las frecuencias de los modos propios del sistema, están determinadas por los polos de cada término de la ecuación 4.32. Para el modo de volumen el factor de depolarización es $n_v = u = 1$, para los modos de superficie los factores de depolarización n_s tiene frecuencias determinadas por $u = n_s$. El valor

del peso del modo de volumen está dado por

$$C_b = 1 - 3 \sum_{l=1}^{\infty} l(2l+1) \left[\frac{j_l(\rho)}{\rho} \right], \quad (4.34)$$

donde j_l es la función Bessel esférica de orden l y $\rho = ka$, con a el radio de las esferas. C_b no depende de la distribución geométrica de las esferas. Por otro lado, los modos de superficie caracterizados por C_s y n_s dependen de la interacción entre las esferas y en la aproximación de campo medio están determinados por los valores y vectores propios de la matriz simétrica $H_{l'l'}$, la cual depende de la función de distribución entre dos partículas $\rho^{(2)}(r)$. Si se considera únicamente la función de correlación de volumen excluido entre dos partículas $\rho^{(2)}(r) = n\theta(r - 2a)$, con n la densidad de esferas y $\theta(x)$ la función escalón, se encuentra que la matriz $H_{l'l'}$ se puede escribir como:

$$H_{l'l'} = \frac{l}{2l+1} \delta_{l'l'} + 3f \sqrt{\frac{l'l'}{(2l+1)(2l'+1)}} \frac{(l+l')!}{l!l'!} \left(\frac{1}{2}\right)^{l'+l-2} \frac{j_{l'+l-1}(2ka)}{2ka}. \quad (4.35)$$

Los factores de depolarización de los modos de superficie son los valores propios de esta matriz y los pesos están relacionados con los vectores propios a través de una matriz unitaria U_{sl} que diagonaliza $H_{l'l'}$. Los pesos de los modos de superficie resulta que están dados por

$$C_s = 3 \sum_{l'l'} \sqrt{\frac{l'l'}{(2l+1)(2l'+1)}} \rho^{-2} j_l(\rho) j_{l'}(\rho) U_{ls} U_{l's}. \quad (4.36)$$

En la ecuación 4.32 se tiene que C_s , n_s y C_b son independientes de los materiales en particular y dependen únicamente de k y la microestructura del sistema. También es posible mostrar que [5]:

$$C_b + \sum C_s = 1, \quad (4.37)$$

y que el primer momento del espectro de los modos de superficie es:

$$\sum n_s C_s = 3 \sum_{l'l'} \sqrt{\frac{l'l'}{(2l+1)(2l'+1)}} \rho^{-2} j_l(\rho) j_{l'}(\rho) H_{l'l'}. \quad (4.38)$$

4.4.1 Densidad de probabilidad de pérdida de energía.

Es posible utilizar la representación espectral dada por la Ec. 4.32 para calcular el espectro de densidad de probabilidad de pérdida de energía $\Xi(E)$ de un haz de electrones rápidos que atraviesa nuestro sistema. Dichos electrones tienen una energía incidente E_i y pierden una pequeña parte de ésta excitando modos colectivos o plasmones del sistema. Si definimos a $\Xi(E)$ como [5]

$$\Xi(E) = a_0 E_i \frac{d^2 P(E)}{dl dE}, \quad (4.39)$$

donde a_0 es el radio de Bohr y $\frac{d^2 P(E)}{dl dE}$ es la probabilidad por unidad de longitud por unidad de energía de que un electrón sea dispersado teniendo una pérdida de energía E . Barrera y Fuchs [5] encuentran que la relación entre $\Xi(E)$ y $\varepsilon^{-1}(k, \omega)$ está dada por:

$$\Xi(E) = \frac{1}{\pi} \int_{\omega/v_i}^{k_c} \text{Im}[-\varepsilon^{-1}(k, \omega)] \frac{dk}{k}, \quad (4.40)$$

con v_i la velocidad del electrón incidente, y k_c un vector de corte cuyo valor se determina por el valor angular de la apertura del detector de EELS. Es decir, si k_i es el vector de onda asociado al electrón incidente y θ es el máximo ángulo de deflexión en el experimento, entonces $k_c \approx k_i \theta$. Con una energía típica de 100 keV para el haz incidente, se encuentra [5] que $k_i = 170 \text{ \AA}^{-1}$ y $\theta \approx 10 \text{ mrad}$. por lo que $k_c \approx 1.7 \text{ \AA}^{-1}$.

Si definimos una función dieléctrica efectiva local $\varepsilon_{eff}(\omega)$ como:

$$\varepsilon_{eff}^{-1}(\omega) = W \int_{\omega/v_i}^{k_c} \varepsilon^{-1}(k, \omega) \frac{dk}{k}. \quad (4.41)$$

En donde $\frac{1}{W} = \ln\left(\frac{k_c v_i}{\omega}\right)$. Esta definición nos permite utilizar la ecuación 3.63, presentada en el capítulo tres y escribir:

$$\Xi(E) = \frac{1}{\pi W} \text{Im}[-\varepsilon_{eff}^{-1}(\omega)]. \quad (4.42)$$

Podemos ver que esta expresión es idéntica a la que corresponde al cálculo de la densidad de probabilidad de pérdida de energía $\Xi(E)$ para un medio homogéneo con función dieléctrica

$\varepsilon_{eff}(\omega)$.

Si combinamos las ecuaciones 4.32 y 4.41, separando los modos de volumen de los de superficie encontramos que

$$\varepsilon_{eff}^{-1}(\omega) = \frac{A_{b1}}{\varepsilon_1} + \frac{A_{b2}}{\varepsilon_2} + W \int_{\omega/v_i}^{k_c} \sum_s \frac{f \frac{C_s(k)}{n_s}}{n_s(k)\varepsilon_1 + (1 - n_s(k))\varepsilon_2} \frac{dk}{k} \quad (4.43)$$

con

$$A_{b1} = W \int_{\omega/v_i}^{k_c} f C_b(k) \frac{dk}{k}, \text{ y}$$

$$A_{b2} = W \int_{\omega/v_i}^{k_c} 1 - f - f \sum_s \left(\frac{1}{n_s(k)} - 1 \right) C_s(k) \frac{dk}{k}.$$

Esta ecuación tiene la ventaja de que $\varepsilon_{eff}^{-1}(\omega)$ puede verse como la suma de dos polos discretos uno en $\varepsilon_1 = 0$ y otro en $\varepsilon_2 = 0$ los cuales corresponden a los modos de volumen de cada material. Además de la suma de la integral sobre k de términos que contienen polos simples en $n_s(k)\varepsilon_1 + (1 - n_s(k))\varepsilon_2 = 0$ los que corresponden a los modos de superficie.

4.5 Un sólo modo para el plasmón de superficie.

Cuando las energías de resonancia de los modos de superficie están muy cercanos entre si y el ensanchamiento debido a la disipación contenido en la parte imaginaria de ε_1 y ε_2 es grande, es posible aproximar el conjunto de modos de superficie en uno solo [5], a cuyo peso y posición llamaremos A_σ y α respectivamente, es posible mostrar que estos satisfacen las siguientes condiciones:

$$A_\sigma = \sum_s A_s, \quad (4.44)$$

$$\alpha A_\sigma = \sum_s n_s A_s, \quad (4.45)$$

en donde A_s son los pesos de los distintos modos de superficie, de tal forma que se satisface la siguiente regla de suma:

$$A_{b1} + A_{b2} + \sum_s A_s = 1. \quad (4.46)$$

Además, n_s son los factores de depolarización de los distintos modos de superficie. Usando la aproximación que implican las ecuaciones 4.44 y 4.48, podemos escribir a $\epsilon_{eff}^{-1}(\omega)$ en una forma muy sencilla y útil, la cual esta dada por la siguiente expresión:

$$\epsilon_{eff}^{-1}(\omega) = \frac{A_{b1}}{\epsilon_1} + \frac{A_{b2}}{\epsilon_2} + \frac{A_\sigma}{\alpha\epsilon_1 + (1-\alpha)\epsilon_2}. \quad (4.47)$$

Las reglas de suma que se satisfacen en esta aproximación son equivalentes a las ecuaciones 4.37 y 4.38 en la teoría multipolar y son las siguientes:

$$A_{b1} + A_{b2} + A_\sigma = 1, \text{ y} \quad (4.48)$$

$$A_{b1} + \alpha A_\sigma = f. \quad (4.49)$$

De este par de ecuaciones vemos que si calculamos α , la determinación de A_σ resulta muy sencilla utilizando la ecuación 4.49. Fuchs, Barrera y Carrillo [6], encuentran que para esferas de radio $a \gg \frac{1}{k_c}$, es posible escribir a la posición α , como una una función que depende únicamente de $\frac{\omega a}{v_i}$, con v_i la velocidad del electrón incidente, a el radio de las esferas y ω la energía pérdida por el electrón. La expresión para la posición de este único modo de superficie α se puede escribir como:

$$\alpha = \frac{\sum_s \int_{\omega a/v_i}^{k_c a} c_s(k a) \frac{dka}{ka}}{\sum_s \int_{\omega a/v_i}^{k_c a} \frac{c_s(k a) dka}{n_s(k a) ka}}, \quad (4.50)$$

en donde $c_s(ka)$ y $n_s(ka)$ son los pesos y los factores de depolarización de los modos de superficie. Además encuentran que es posible ajustar dicha posición α en una muy buena aproximación, esto es, con un error de menos del 1%, con la siguiente expresión:

$$\alpha = S\left(\frac{\omega a}{v_i}\right) + H(f)T\left(\frac{\omega a}{v_i}\right), \quad (4.51)$$

en donde f es la fracción de llenado, con S, T y H las siguientes funciones:

$$S\left(\frac{\omega a}{v_i}\right) = 0.4531 - 0.04669\left(\frac{\omega a}{v_i}\right) \quad (4.52)$$

$$+ 0.030282\left(\frac{\omega a}{v_i}\right)^2 - 6.604 * 10^{-3}\left(\frac{\omega a}{v_i}\right)^3 \quad (4.53)$$

$$+ 6.0 * 10^{-4}\left(\frac{\omega a}{v_i}\right)^4 - 1.81 * 10^{-5}\left(\frac{\omega a}{v_i}\right)^5,$$

$$\text{si } \left(\frac{\omega a}{v_i}\right) \leq 6 \text{ (un valor típico para } \left(\frac{\omega a}{v_i}\right) \text{ es 1)} \quad (4.54)$$

$$T\left(\frac{\omega a}{v_i}\right) = (1/(0.271 + 0.194\left(\frac{\omega a}{v_i}\right)^{1.08})) - 1.14, \text{ si } \left(\frac{\omega a}{v_i}\right) < 1.66 \quad (4.55)$$

$$= 1.585\left(\frac{\omega a}{v_i}\right)^{-2.24}, \text{ si } \left(\frac{\omega a}{v_i}\right) \geq 1.66$$

$$H(f) = 0.18272(f - 0.2) - 0.0643(f - 0.2)^2. \quad (4.56)$$

Vemos entonces que resulta sencillo calcular la posición α y que con la ayuda de la ecuación 4.49 podemos encontrar fácilmente el valor de A_σ , pues el cálculo de A_{b1} es relativamente simple. Luego usamos la ecuación 4.48 para encontrar A_{b2} . Finalmente, utilizando la ecuación 4.42 y la expresión para $\epsilon_{eff}^{-1}(\omega)$ que nos proporciona la Ec.4.47, podemos entonces escribir una fórmula para la densidad de probabilidad de pérdida de energía en la aproximación de un solo modo para el plasmón de superficie. Esta es:

$$\Xi(E, f, a) = \frac{1}{\pi W} \text{Im} \frac{-1}{\epsilon_{eff}(E, f, a)}$$

$$= \frac{1}{\pi W} \operatorname{Im} \frac{-1}{\frac{A_{b1}}{\epsilon_1} + \frac{A_{b2}}{\epsilon_2} + \frac{A_s}{\alpha\epsilon_1 + (1-\alpha)\epsilon_2}} \quad (4.57)$$

La principal ventaja de poder usar esta aproximación, es que el tiempo de cálculo necesario para evaluar la función $\Xi(E, f, a)$ se reduce considerablemente respecto a la aproximación multipolar. La función $\Xi(E, f, a)$ se evaluó numéricamente, para lo cual se desarrolló un programa en Mathematica. En el capítulo siguiente en la figura 5.3 mostramos dos gráficas de $\Xi(E)$, una calculada usando la aproximación multipolar y otra usando la aproximación de un solo modo para el plasmón de superficie.

4.6 Modelo de trayectorias.

Como ya hemos mencionado cuando trabajamos con electrones atravesando un medio B en el cual se encuentra una esfera de cierto material A , las trayectorias externas a la esfera dan origen a plásmones de volumen del medio B y a plásmones de superficie (en donde superficie significa la frontera entre la esferas y el medio que las contiene). Luego, las trayectorias internas, además dan origen a plásmones de volumen del medio A . Howie y Walsh[4] encuentra que si se trabaja directamente con las funciones dieléctricas inversas de cada medio $\epsilon_A^{-1}(\omega)$ y $\epsilon_B^{-1}(\omega)$, así como con una cierta función asociada a la frontera(superficie) entre el medio A y B , dada por la expresión

$$\epsilon_{\text{sup}}^{-1} = \frac{3}{\epsilon_A + 2\epsilon_B},$$

la cual resulta apropiada para una pequeña esfera de material A inmersa en material B . Entonces es posible escribir la función de respuesta dieléctrica inversa del medio efectivo y que simula un sistema de inclusiones esféricas inmersas en una matriz homogénea, a la cual llamaremos $\epsilon_{HW}^{-1}(\omega)$, de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \epsilon_{HW}^{-1}(\omega) = & f_A \left[\frac{1}{\epsilon_A} + g_{\text{int}} \left(\frac{3}{\epsilon_A + 2\epsilon_B} - \frac{1}{\epsilon_A} \right) \right] \\ & + (1 - f_A) \left[\frac{1}{\epsilon_B} + g_{\text{ext}} \left(\frac{3}{\epsilon_A + 2\epsilon_B} - \frac{1}{\epsilon_B} \right) \right], \end{aligned} \quad (4.58)$$

en esta expresión los términos principales y que llevan los factores f_A , la fracción de llenado de las esferas en el medio B , y $f_B = 1 - f_A$, la fracción complementaria, describen las contribuciones de los segmentos de trayectoria tanto interiores como exteriores a las esferas. Tenemos pues que g_{int} representa la importancia relativa de la frontera respecto a las excitaciones de volumen en las esferas de material A y g_{ext} representa la fracción de volumen del material B que es lo suficientemente cercana a una pieza del material A como para dar origen a una excitación en la superficie de dicha pieza. Las expresiones encontradas por Howie y Walsh para g_{int} y g_{ext} son [22] [14][23]:

$$g_{int} = \frac{1}{1 + 3\omega a/v_i}, \text{ y} \quad (4.59)$$

$$g_{ext} = \frac{2f_A}{1 + 2f_A}, \quad (4.60)$$

en donde v_i es la velocidad inicial del electrón incidente, a el radio de las esferas de material A y f_A como la definimos anteriormente.

Fuchs, Barrera y Carrillo [6] muestran que la expresión propuesta por Howie y Walsh (Ec.4.58) para la respuesta dieléctrica de un medio efectivo, tiene exactamente la misma estructura que la representación espectral de $\epsilon_{eff}^{-1}(\omega)$ que se dedujo en la aproximación de un solo modo para el plasmón de superficie. Sin embargo las expresiones para g_{ext} y la posición α son válidas sólo en el límite $a \rightarrow 0$ y $f_A \rightarrow 0$.

Capítulo 5

Microestructura del sistema esferas de Al inmersas en AlF_3 .

En este capítulo proponemos un método novedoso que permite llevar a cabo el análisis cuantitativo de la microestructura de un sistema formado por una matriz de determinado material el cual contiene inclusiones esféricas de un material distinto. El sistema físico que en particular analizamos consiste en partículas de aluminio, las cuales se supondrán esféricas y del mismo tamaño, inmersas en una matriz de AlF_3 . Dicho sistema resulta de un experimento de EELS realizado por Howie y Walsh [4], y en el cual los electrones pasan por un orificio hecho en una película delgada de AlF_3 que ha sido previamente dañada mediante un barrido del haz de electrones.

Lo que Howie y Walsh encuentran es que cuando el haz de electrones rápidos (con energías del orden de 100keV) incide en la muestra de AlF_3 , y después de transcurrido un tiempo de irradiación, se forma un pequeño agujero y en la región entorno a este se forman partículas coloidales de aluminio. La formación de estas partículas se deduce del análisis del espectro de EELS en el cual aparecen estructuras ó "picos" que se asocian a la excitación de plasmones de volumen, tanto del aluminio como del AlF_3 , y a la excitación del plasmón de superficie en donde superficie significa la interfaz entre los dos medios.

En la figura 5.1 mostramos tres espectros experimentales de EELS los cuales se obtuvieron de una película delgada de AlF_3 , de entre 400 Å y 900 Å de grosor [4], la cual ha sido dañada

por un haz de electrones causándole, en cada caso, poco daño (- - -), un daño regular (—) y un fuerte daño (· · ·). El daño aumenta con el tiempo de irradiación. En el caso en que la muestra ha sido poco dañada (- - -) aparece un pico pequeño y aplanado a rededor de 6 eV, que corresponde a la excitación del plasmón de superficie de las esferas de Al en AlF_3 . Conforme el daño aumenta este pico aumenta en tamaño y se desplaza hacia energías mayores, tal como puede verse en estos espectros de pérdida de energía. También vemos que el pico en 16 eV, que se puede identificar con la excitación del plasmón de volumen del Aluminio, permanece en su posición pero aumenta en altura conforme se incrementa el daño. De lo anterior puede deducirse que al aumentar el daño se forman más esferas de Aluminio. Además la posición del pico de la excitación del plasmón de volumen del AlF_3 , que para un daño fuerte se encuentra en los 27 eV se desplaza a energías menores al aumentar el daño y también disminuye notablemente su altura.

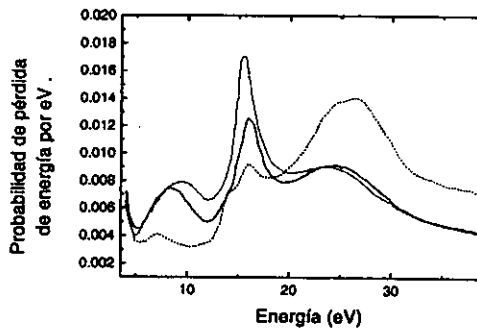


Fig. 5.1 Espectros experimentales de EELS obtenidos de una muestra de AlF_3 que ha sido dañada ligeramente (- - -), regularmente (—), y fuertemente (· · ·) por un haz de electrones.

Howie y Walsh son los primeros en explicar cualitativamente este fenómeno [4], proponiendo un modelo basado en promedios pesados sobre las trayectorias clásicas de los electrones en el medio. Después, Barrera y Fuchs[5] elaboran una teoría en donde utilizan para el cálculo de la pérdida de energía a la representación espectral de la función dieléctrica inversa no local $\epsilon^{-1}(k, \omega)$, la cual ha sido presentada en el capítulo anterior. Además, ajustan los parámetros de un espectro calculado usando esta teoría con uno de los espectros experimentales encontrados por Howie y Walsh; el que corresponde a un daño regular. Con este ajuste al espectro

experimental encuentran que el radio de las esferas de Aluminio que se forman es de 26\AA y que la fracción de llenado es de $f = 0.25$ [5]. Sin embargo, en éste ajuste los autores no explican los criterios que utilizaron para afirmar que los parámetros que encontraron son los que logran la mejor coincidencia entre el experimento y la teoría.

En este capítulo utilizamos para calcular la función de pérdida de energía lo que llamamos la aproximación de un solo modo para el plasmón de superficie. Recordemos que la función de pérdida de energía se expresa en términos de la parte imaginaria de la función inversa de respuesta dieléctrica efectiva local $\epsilon^{-1}(\omega)$. Esta última se obtiene de la función inversa de respuesta dieléctrica no local $\epsilon^{-1}(k, \omega)$ a través de una integración sobre los valores de los vectores de onda k , y se va a calcular en la aproximación que llamamos de un solo modo para el plasmón de superficie (USMPS). Esto se hace con el fin de que la estructura que corresponde a las excitaciones multipolares y que aparece cuando se calcula la parte imaginaria de $\epsilon^{-1}(k, \omega)$ sea reemplazada por la que corresponde a un sólo modo, pues como mostramos más adelante la aproximación de un solo modo para el plasmón de superficie resulta adecuada, sobre todo para valores grandes de la disipación γ .

El modelo que utilizamos para simular la muestra, es el de esferas idénticas de Al inmersas, y distribuidas al azar, en una matriz de AlF_3 . El aluminio está descrito por una función dieléctrica de Drude:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{(\omega_{pAl})^2}{\omega^2(1 - 1/i\omega\tau)} = 1 - \frac{(\omega_{pAl})^2}{\omega(\omega + i\gamma)},$$

en donde la frecuencia de plasma del Aluminio es $\omega_{pAl} = 15.8 \text{ eV}$ y $\gamma = 1/\tau$ que es un factor de disipación dado por [5] $\gamma = \gamma_b + \gamma_s$. Aquí $\gamma_b = 0.04\omega_{pAl}$ es el factor de disipación del Aluminio si el medio es infinito y γ_s está dada por la velocidad de Fermi en el Aluminio dividida por el radio de las esferas y puede ser interpretado como una disipación adicional debida al tamaño finito de las esferas de aluminio [8], es decir, a la colisión de los electrones con la superficie de las esferas. La función dieléctrica $\epsilon_2(\omega)$ del AlF_3 es una función obtenida experimentalmente por Howie [4] la cual digitalizamos. La energía del haz incidente es $E_i = 100 \text{ keV}$ y el valor del vector de corte es $k_c = 1.69\text{\AA}^{-1}$. Este valor para k_c se obtiene de la siguiente manera: el vector

de onda k_i para un electrón incidente con una energía cinética E_i tiene un valor dado por [5]:

$$k_i = 0.512 \text{Å}^{-1} \sqrt{E_i} \sqrt{1 + \frac{x}{2}}, \quad (5.1)$$

en donde $x = E_i/m_e c^2 = E_i(1.957 \times 10^{-6} \text{eV})$. Para un valor típico de la energía del haz incidente E_i de 100 keV se encuentra que $k_i = 169 \text{Å}^{-1}$. Puesto que el valor del vector de corte va como $k_c \approx k_i \theta$, tenemos que si el máximo ángulo de desviación que se mide en el experimento es $\theta \approx 10 \text{ mrad}$ entonces $k_c = 1.69 \text{Å}^{-1}$.

En la figura 5. 2, comparamos un espectro experimental (—) contra dos espectros que calculamos usando la ecuación 4.42, con la función inversa de respuesta dieléctrica $\epsilon^{-1}(\omega)$ evaluada usando la aproximación que llamamos USMPS. Para el espectro con la línea punteada (...) el radio de las esferas es $a=25 \text{Å}$ y la fracción de llenado $f=0.25$, para el espectro con la línea interrumpida (- - -) $a=12.6 \text{Å}$ y $f=0.24$. En cada caso distinguimos tres picos, que corresponden a la excitación del plasmón de superficie en torno a 8 eV y a la excitación de los plasmones de volumen del Aluminio en 15.8 eV y del AlF_3 al rededor de 25 eV. ¿Cual de los dos espectros calculados ajusta mejor al espectro experimental?

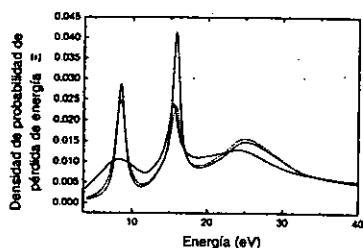


Fig. 5.2 Comparamos un espectro de densidad de probabilidad de pérdida de energía de electrones obtenido experimentalmente (—) contra dos espectros calculados. La energía incidente es $E_i = 100 \text{keV}$, $k_c = 1.69 \text{Å}^{-1}$ y para el espectro con la línea (...) el radio es $a = 25 \text{Å}$ y la fracción de llenado $f = 0.25$, para el otro espectro (- - -) $a = 12.6 \text{Å}$ y $f = 0.24$. Las tres curvas tienen la misma área.

El problema fundamental que abordaremos en éste capítulo es el de encontrar criterios físicos que nos permitan ajustar al espectro experimental un espectro teórico cuyos parámetros

asociados a la microestructura sean consistentes y reflejen al menos la parte más significativa de la microestructura real del material. Una de las dificultades de este problema es la complejidad de la función inversa de respuesta dieléctrica efectiva local $\epsilon^{-1}(\omega)$, la cual resulta difícil de evaluar. Por otro lado, la teoría que se desarrolla para el cálculo de dicha función, no incluye algunos factores que pueden afectar el cálculo de la pérdida de energía, factores tales como la dispersión en los tamaños de las esferas ó la posibilidad de que las partículas que se forman en el medio no sean completamente esféricas, de tal manera que no es posible esperar espectros idénticos a los espectros experimentales.

A continuación exponemos en más detalle la justificación para el uso de la aproximación que llamamos USMPS, la cual usamos para realizar el cálculo de la pérdida de energía del sistema al que queremos determinar su microestructura. Primero calculamos 2 gráficas de densidad de probabilidad de pérdida de energía $\Xi(E)$ para un radio y una fracción de llenado arbitrarias: $\alpha = 25$, $f = 0.25$ y $\gamma = 0.072 \omega_{pAl}$. En ambas usamos la representación espectral de $\epsilon^{-1}(\omega)$ para el cálculo de $\Xi(E)$. Pero en una utilizamos la expresión para $\epsilon^{-1}(\omega)$ dada por la ecuación 4.43 (- - -) y en la otra la aproximación USMPS (—).

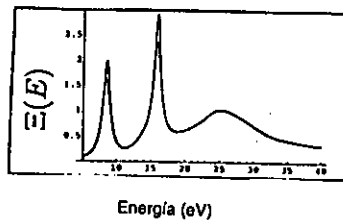


Fig. 5.3 Graficamos dos espectros de densidad de probabilidad de pérdida de energía Ξ . Uno corresponde al hacer el cálculo usando para evaluar $\epsilon^{-1}(\omega)$ la Ec. 4.43 (- - -) y el otro a usar la aproximación USMPS (—). Para ambos casos $\alpha = 25$, $f = 0.25$ y $\gamma = 0.072 \omega_{pAl}$. La energía incidente es $E_i = 100keV$ y el vector de corte $k_c = 1.69 \text{ \AA}^{-1}$.

En la figura 5.3 podemos ver que ambos espectros son muy semejantes. Fuchs y Barrera [6] muestran que cuando se calcula la densidad de probabilidad de pérdida de energía usando la ecuación 4.43 para evaluar $\epsilon^{-1}(\omega)$, al aumentar el valor del factor de disipación γ la estructura

multipolar del plasmón de superficie se diluye, dando origen a una sola curva suave y de menor altura que se identifica con la excitación del plasmón de superficie. En la aproximación USMPS la estructura multipolar es reemplazada por la de un solo modo cuya posición en la energía se localiza en el centroide de la estructura multipolar, el pico asociado a este modo tiene un ancho determinado por el valor del factor de disipación γ . Cuando esta aproximación (USMPS) es válida tiene una gran ventaja respecto a la primera (multipolar) en términos del tiempo de cálculo. Si utilizamos la ecuación 4.43 para evaluar $\varepsilon^{-1}(\omega)$, es necesario calcular para cada fracción de llenado distinta los valores de los pesos de los modos de superficie c_s y de los factores de depolarización n_s , sin los cuales no es posible calcular la densidad de probabilidad de pérdida de energía. En la aproximación de un solo modo para el plasmón de superficie, usando las ecuaciones: 4.47, 4.48, 4.49 y 4.51, que aparecen en el capítulo anterior, el cálculo de la densidad de probabilidad de pérdida de energía se simplifica considerablemente.

5.1 Determinación de la microestructura.

Para resolver el problema de ajustar un espectro de densidad de probabilidad de pérdida de energía $\Xi(E, a, f)$ calculado teóricamente con un espectro experimental dado, necesitamos proponer ó encontrar ciertos criterios físicos que nos permitan compararlos adecuadamente. En la búsqueda de estos criterios ensayamos varias alternativas que adelante explicaremos en forma breve. Primero y con el fin de poder comparar los resultados teóricos con los experimentales exigimos que las áreas de ambos espectros fueran las mismas. Es decir, normalizamos el espectro experimental, de tal manera que el área de los espectros teóricos sea igual al área de este espectro. A continuación, exponemos brevemente los criterios que no resultaron satisfactorios, después expondremos con detalle los criterios que van a permitir hacer un buen ajuste.

a) Ajustamos simultáneamente el primer momento de la curva $\Xi(E, a, f)$ y la posición en la energía del pico del plasmón de superficie, contra los correspondientes valores del espectro experimental. Este resultó ser un criterio inadecuado pues no arrojaba resultados que permitieran determinar el radio y la fracción de llenado unívocamente. Es decir, existían dos posibles valores de a y f que daban un espectro $\Xi(E, a, f)$ con primer momento y posición en la energía del pico del plasmón de superficie, que coincidían con los valores experimentales.

b) Ajustamos simultáneamente la posición en la energía del pico del plasmón de superficie y el valor de la altura relativa del pico del plasmón de volumen del Al respecto al pico del plasmón de superficie, contra los respectivos valores que se obtienen del espectro experimental. Los resultados tampoco fueron útiles porque, de nuevo, no fue posible determinar unívocamente la fracción de llenado y el radio. Existían al menos tres posibles valores de a y f que daban un espectro $\Xi(E, a, f)$ con la misma posición en la energía del pico del plasmón de superficie y el mismo valor para las alturas relativas, y que coincidían con los respectivos valores arrojados por el experimento.

Finalmente encontramos un procedimiento satisfactorio que permite en la aproximación USMPS, encontrar el valor del radio de las inclusiones esféricas a , así como la fracción de llenado f . Este consta de dos partes ó criterios que combinados permiten determinar unívocamente los parámetros geométricos f y a , y consiste en ajustar al espectro experimental la altura del pico del plasmón de volumen de las inclusiones simultáneamente con la posición, en la energía, del pico del plasmón de superficie. En la siguiente sección aplicamos este procedimiento al sistema experimental que estamos considerando, es decir, el de esferas de Al en AlF_3 .

5.1.1 Altura del pico del plasmón de volumen.

A continuación mostramos un método que permite encontrar todas las parejas de los parámetros a y f , que generan el mismo valor para la altura del pico del plasmón de volumen del Al en el espectro densidad de probabilidad de pérdida de energía $\Xi(E, a, f)$ que calculamos. Este valor para la altura del máximo del pico del plasmón de volumen del Al se hace coincidir con su correspondiente valor experimental. Dicho de otra forma; encontramos todas las parejas (a, f) que generan una curva $\Upsilon_{altura}[a, f(a)] = 0$ con la característica de que al evaluar la función $\Xi(E, a, f)$ en cualquier punto sobre esta curva, la altura del del pico de la excitación del plasmón de volumen del Al que aparece en el espectro de $\Xi(E, a, f)$ es la misma.

El procedimiento para encontrar $\Upsilon_{altura}[a, f(a)] = 0$ consiste en resolver para los parámetros geométricos a y f la ecuación:

$$\Xi(E = \omega_{pAl}, a, f) = A_{exp}, \quad (5.2)$$

en donde ω_{pAl} es la frecuencia de plasma del Al y A_{exp} el valor de la altura del pico del plasmón de volumen del Al en el espectro experimental. La principal dificultad para resolver la ecuación 5.2 es la complejidad de la función $\Xi(E, a, f)$, dicha ecuación es prácticamente imposible de resolver en forma analítica razón por la cual se busca una solución numérica.

Podemos esperar que las contribuciones al valor de la función de densidad de probabilidad de pérdida de energía $\Xi(E, a, f)$ evaluada en $E = \omega_{pAl}$ y que son debidas a los términos $\frac{Aa}{\epsilon_1}$ y $\frac{Aa}{\alpha\epsilon_1 + (1-\alpha)\epsilon_2}$ que aparecen en la ecuación 4.57 sean despreciables, por lo que:

$$\Xi(E = \omega_{pAl}, a, f) \simeq \frac{f}{\pi} \text{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon_1} \int_{\omega a/v_i}^{k_c a} c_b(ka) \frac{dka}{ka} \right) \quad (5.3)$$

El valor de la función $\Xi(E, a, f)$, evaluada en $E = \omega_{pAl}$ y que corresponde a la altura del plasmón de volumen del Al, depende esencialmente del valor de la integral sobre el peso del modo longitudinal de volumen $c_b(ka)$. Puesto que $c_b(ka)$ depende únicamente del radio de las esferas y no de la interacción entre ellas, es posible calcular su valor considerando solamente una inclusión aislada [30], lo cual hace el cálculo $c_b(ka)$ muy preciso, reflejándose esta precisión en el cálculo de la función $\Xi(E, a, f)$.

La curva $\Upsilon_{altura}[a, f(a)] = 0$ que encontramos al resolver numéricamente la ecuación 5.2, para un valor experimental de la altura del pico del plasmón de volumen del Al de $A_{exp} = 0.02397$, aparece en la figura 5.4. El valor para A_{exp} se obtuvo directamente de uno de los espectros experimentales reportados por Howie. Podemos observar que la curva que se gráfica decrece rápidamente en la región de radios pequeños $a \leq 20\text{\AA}$ y permanece casi constante para radios mayores.

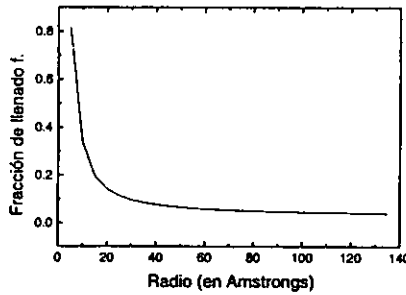


Fig. 5.4 Gráfica de la curva paramétrica $\Upsilon_{altura}[a, f(a)] = 0$ para un valor experimental de la altura del pico del plasmón de volumen del Al de $A_{exp} = 0.02397$.

5.1.2 Posición del pico del plasmón de superficie.

En forma similar elaboramos un procedimiento para encontrar todas las parejas de los parámetros a y f , que generan el mismo valor para la posición, en la energía, del pico del plasmón de superficie en el espectro densidad de probabilidad de pérdida de energía $\Xi(E, a, f)$ que calculamos. Este valor en la energía de la posición del pico del plasmón de superficie se hace coincidir con su correspondiente valor experimental. Es decir, encontramos todas las parejas (a, f) que generan una curva $\Upsilon_{posición}[a, f(a)] = 0$ tal que al evaluar la función $\Xi(E, a, f)$ en cualquier punto sobre esta curva, la posición en la energía del del pico de la excitación del plasmón de superficie que aparece en el espectro de $\Xi(E, a, f)$ es la misma.

La posición, en la energía, del pico del plasmón de superficie se encuentra cuando el denominador del tercer miembro del lado derecho de la ecuación 4.47 tiene un cero, es decir cuando:

$$\alpha \epsilon_1 + (1 - \alpha) \epsilon_2 = 0. \quad (5.4)$$

Como la posición del modo de superficie α es real, la ecuación 5.4 puede escribirse como:

$$Re \frac{\epsilon_1(\omega)}{\epsilon_2(\omega)} - \frac{\alpha - 1}{\alpha} = 0. \quad (5.5)$$

El procedimiento para encontrar la curva $\Upsilon_{\text{posición}}[a, f(a)] = 0$ consiste en resolver numéricamente, para los parámetros geométricos a y f , la ecuación 5.5. En dicha ecuación la posición del modo de superficie α depende del radio a de las inclusiones, de la fracción de llenado f y de energía ω , esto es: $\alpha = \alpha(a, f, \omega)$. Si fijamos el valor de la energía como $\omega = 8.32eV$, en donde este valor corresponde al valor en la energía de la posición del plasmón de superficie que se obtiene experimentalmente, la curva $\Upsilon_{\text{posición}} = 0$ que se encuentra aparece en la figura 5.5.

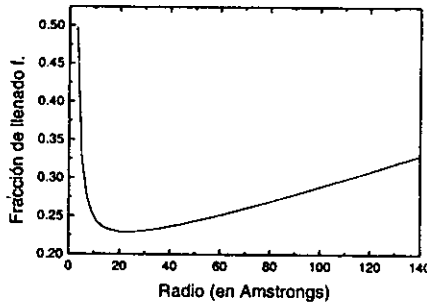


Fig. 5.5 Gráfica de la curva $\Upsilon_{\text{posición}}[a, f(a)] = 0$ para un valor experimental de la posición del pico del plasmón de superficie de $\omega_{\text{exp}} = 8.32eV$

Sabemos que, si la distribución de partículas está bien descrita por la función de correlación de volumen excluido entre pares de partículas [5], los valores de los pesos de los modos de superficie c_s y de los factores de depolarización n_s están correctamente calculados. Por otro lado, la ecuación 4.50 nos dice que la posición del modo de superficie α depende, en lo esencial, de integrales sobre estos valores. La aproximación analítica para α dada por la ecuación 4.51 ajusta coherentemente a los valores de α que se obtienen utilizando la ecuación 4.50. Es decir, el hecho de que los valores de c_s y n_s y la aproximación analítica de α sean confiables lleva a un cálculo adecuado de la posición del pico del plasmón de superficie [5]. Además dicha posición no depende de la distribución de tamaños [7], esto es, dada una posición del pico del plasmón de superficie la distribución de tamaños sólo ensancha la estructura asociada a la excitación de dicho plasmón. Resta mencionar que la curva solución a la ecuación 5.4 es muy sensible a cambios en la posición del modo de superficie, lo cual ilustramos a continuación. En

la figura 5.6 graficamos dos curvas solución a la ecuación 5.4 con energías ω distintas aunque muy cercanas. La curva con la línea continua (—) corresponde a soluciones con una energía $\omega = 8.32eV$ y la curva con la línea punteada (...) a soluciones con la energía $\omega = 8.12eV$, como vemos, cambios muy pequeños en la posición del pico del plasmón de superficie se reflejan en cambios considerables en las curvas solución a la ecuación 5.5. En particular, podemos ver que para radios mayores a 10 Å las curvas son muy diferentes.

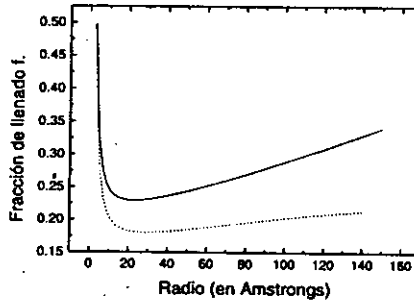


Fig. 5.6 La curva con la línea continua (—) corresponde a soluciones de la Ec. 5.4 con $\omega = 8.32eV$ y la curva con la línea punteada (...) a soluciones con $\omega = 8.12eV$.

5.1.3 Microestructura del sistema Al/AlF₃.

Como ya hemos explicado, el hecho de ajustar a un espectro experimental dado la altura del pico del plasmón de volumen de las inclusiones, simultáneamente con la posición, en la energía, del pico del plasmón de superficie, proporciona un buen procedimiento para la determinación de la microestructura de un sistema del tipo esferas de aluminio inmersas en AlF₃. Tenemos entonces que la solución simultánea de las ecuaciones 5.2 y 5.5 determina en forma satisfactoria, tanto la fracción de llenado f como el radio a de las inclusiones. El punto de intersección de las curvas $\Upsilon_{altura}[a, f(a)] = 0$ y $\Upsilon_{posición}[a, f(a)] = 0$ es la solución a dicho sistema de ecuaciones. Resolviendo el sistema numéricamente para los valores de la posición, en la energía, del pico del plasmón de superficie $\omega_{exp} = 8.32eV$ y de la altura del pico del plasmón de volumen del aluminio $A_{exp} = 0.02397$, los cuales han sido determinados experimentalmente.

Encontramos que, el radio de las esferas es $a = 12.6$ y la fracción de llenado $f = 0.238$. En la figura 5.7 se muestra la intersección de dichas curvas.

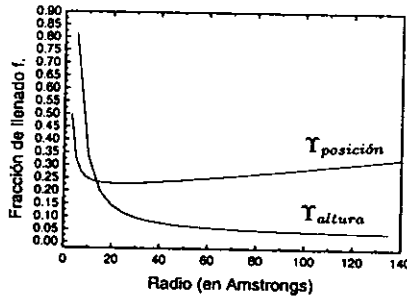


Fig. 5.7 Mostramos la intersección de las curvas solución a las Ecs.5.2 y 5.4 a las cuales llamamos respectivamente Υ_{altura} y $\Upsilon_{\text{posición}}$, el punto de intersección corresponde a los valores $a = 12.6$ y $f = 0.238$.

En la figura 5.8 mostramos el espectro de densidad de probabilidad de pérdida de energía calculado usando los valores para el radio de las esferas $a = 12.6$, con una fracción de llenado $f = 0.238$, el cual aparece con la línea punteada(...), y lo comparamos contra el espectro experimental encontrado por Howie y Walsh el cual aparece con la línea continua(—). Podemos ver que en ambos espectros las alturas del plasmón de volumen del Al coinciden, aunque la posición en el espectro teórico está ligeramente desplazada hacia energías mayores, esto se debe a que escogimos un valor para la frecuencia de plasma del Al de 15.8 eV que es ligeramente mayor a la que el experimento reporta. La posición del plasmón de superficie coincide, aunque su altura en el espectro calculado es mucho mayor que en el experimental, dicha altura es posible que se deba a que esta teoría no incluye dispersión de tamaños, la cual se puede presentar en el experimento. En una teoría que incluya dispersión de tamaños la altura de este plasmón debe reducirse y su estructura hacerse menos aguda. La posición del plasmón de volumen del AlF_3 para el espectro calculado está ligeramente corrida hacia energías mayores respecto a la posición en el espectro experimental, también su altura es mayor.

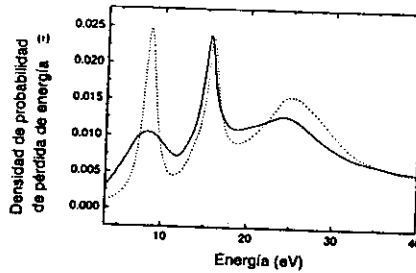


Fig. 5.8 Comparamos dos espectros de densidad de probabilidad de pérdida de energía uno encontrado experimentalmente (—) y otro calculado teóricamente (...) usando los valores del radio y la fracción de llenado encontrados mediante el método de ajuste propuesto. Para el espectro calculado usamos: $a = 12.6$ y $f = 0.238$. La energía incidente es $E_i = 100\text{keV}$ y el vector de corte $k_c = 1.69\text{\AA}^{-1}$. Las dos gráficas tienen la misma área.

Si comparamos los valores para el radio y la fracción de llenado obtenidos usando este procedimiento para hacer el ajuste al espectro experimental, contra los valores para estos parámetros encontrados por Barrera y Fuchs [5] quienes predicen un radio de 26\AA y una fracción de llenado $f=0.25$. Encontramos que, aunque el radio de las esferas que predicen estos autores es el doble del que se predice utilizando este método de ajuste, las fracciones de llenado son muy parecidas.

Podemos concluir que los resultados de aplicar el procedimiento que propusimos para determinar la microestructura de un sistema de esferas de aluminio inmersas en AlF_3 y al cual le corresponde un espectro experimental de pérdida de energía de electrones son adecuados en el siguiente sentido: los parámetros geométricos que determinamos utilizando este procedimiento, son consistentes con la teoría que se desarrolló en capítulos anteriores y reflejan al menos la parte más significativa de la microestructura real del material. Es decir, hemos resuelto el problema de encontrar los criterios físicos que nos permitan ajustar a un espectro experimental del tipo trabajado en este capítulo, un espectro teórico cuyos parámetros asociados a la microestructura reflejan la parte más significativa de la microestructura de la muestra. Con los resultados obtenidos en esta parte del trabajo actualmente se prepara un artículo para su posterior publicación.

Capítulo 6

Otros métodos para el cálculo de la pérdida de energía de electrones en sistemas inhomogéneos.

En este capítulo desarrollamos algunos métodos para el cálculo de la función de pérdida de energía de electrones en sistemas inhomogéneos del tipo gránular. Primero hacemos una extensión de la teoría de pérdida de energía de electrones para un sistema compuesto por tres medios formado por un material que es la matriz y por dos tipos de inclusiones distintas, además hacemos el cálculo de pérdida de energía de electrones para un sistema específico. Esta extensión es posible debido a la aparición del concepto de función dieléctrica *efectiva*, dicha función depende sólo de la energía y es efectiva en el sentido de que para calcular la pérdida de energía del sistema, se utiliza la fórmula de Bethe. Pero, en dicha fórmula, en lugar de utilizar la función dieléctrica que caracteriza al medio homogéneo, se utiliza la función dieléctrica *efectiva local* $\epsilon_{eff}(\omega)$, la cual contiene información sobre la no-localidad espacial. Tomando en cuenta estas ideas, proponemos dos procedimientos recursivos para calcular la función dieléctrica inversa efectiva de un material compuesto. Uno de estos permite dar explícitamente una distribución de tamaños para las inclusiones. Al final comparamos y discutimos los espectros de pérdida de energía de electrones calculados utilizando cada uno de estos métodos.

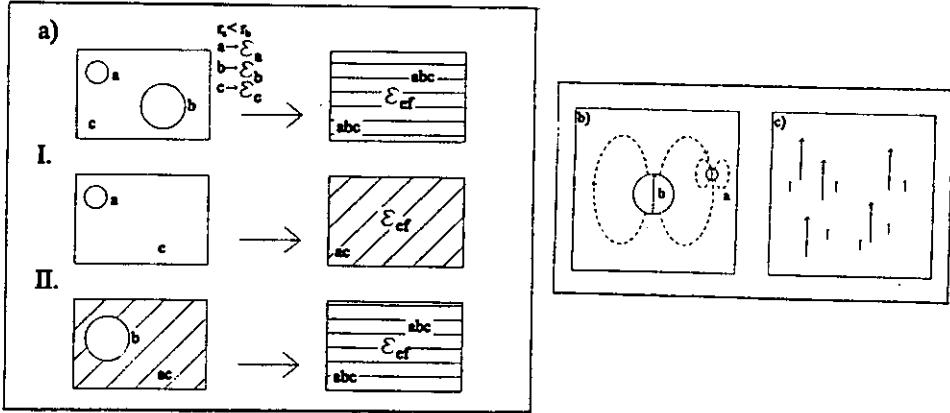
6.1 Un sistema de tres medios.

En esta sección hacemos una extensión de la teoría de pérdida de energía de electrones para un sistema compuesto por tres medios [29]. Dicho sistema está formado por un material que es la matriz y por dos tipos de inclusiones distintas. El cálculo de la densidad de probabilidad de pérdida de energía de electrones para este sistema se hace en términos de la parte imaginaria de la función inversa de respuesta dieléctrica local $\epsilon^{-1}(\omega)$, la cual a su vez se calcula en el contexto de dos aproximaciones diferentes. La primera de ellas, y que se utilizará más bien como referencia para comparar, está inspirada en la aproximación de Clausius-Mossotti para calcular la función dieléctrica efectiva inversa de un sistema compuesto y cuya expresión está dada por la ecuación 4.16. El otro enfoque está inspirado en el cálculo de esta misma función $\epsilon^{-1}(\omega)$, pero en el contexto de su representación espectral, concretamente en lo que llamamos la aproximación de un solo modo para el plasmón de superficie. La ventaja de este enfoque es que la función dieléctrica inversa efectiva *local* $\epsilon_{eff}^{-1}(\omega)$ integra, como ya hemos visto en el capítulo tres de este trabajo (Ec. 4.41), la dependencia en el vector de onda k . Es decir, $\epsilon_{eff}^{-1}(\omega)$ conserva información sobre la no localidad espacial del sistema. Luego comparamos los resultados del cálculo de pérdida de energía de electrones realizado utilizando cada uno de estos enfoques.

El sistema físico que estudiamos consta de esferas de un material que llamaremos A , con función dieléctrica ϵ_A y esferas de un material B , con función dieléctrica ϵ_B . Ambos tipos de esferas se encuentran distribuidas aleatoriamente en un material C , el cual está descrito por una función dieléctrica ϵ_C . La fracción de llenado de ambos tipos de esferas en la matriz será llamada fracción total de llenado F .

Los radios de las esferas de material A y B son r_A y r_B , respectivamente, además podemos suponer que $r_A \leq r_B$. El cálculo de la pérdida de energía de electrones de este sistema de tres medios se realiza a través de la parte imaginaria de la función inversa de respuesta dieléctrica *efectiva* de todo el sistema $\epsilon_{tot}^{-1}(\omega)$ utilizando la ecuación 4.42. El cálculo de $\epsilon_{tot}^{-1}(\omega)$ se lleva a cabo en dos partes: Primero calculamos la función inversa dieléctrica efectiva $\epsilon^{-1}(\omega)$ del sistema de esferas de material A inmersas en el material C , a la cual le llamaremos $\epsilon_{eff}^{-1}(\omega)^{AC}$. La fracción de llenado de las esferas de este tipo en la matriz es f_A . Luego colocamos en este medio equivalente descrito por $\epsilon_{eff}^{-1}(\omega)^{AC}$ esferas de material B en una fracción de llenado f_B

y calculamos la función inversa dieléctrica efectiva de este nuevo sistema, la cual resulta ser la función dieléctrica inversa efectiva del sistema de los tres medios $\epsilon_{tot}^{-1}(\omega)$. La idea de este cálculo se ilustra en el diagrama 6.0, inciso a) :



Diag. 6.0 (a),(b),(c). El cálculo de $\epsilon_{tot}^{-1}(\omega)$ se lleva a cabo en dos partes: Primero calculamos la función inversa dieléctrica efectiva $\epsilon^{-1}(\omega)$ del sistema de esferas de material A inmersas en el material C. Luego colocamos en este medio equivalente descrito por $\epsilon_{ef}^{-1}(\omega)^{AC}$ esferas de material B y calculamos la función inversa dieléctrica efectiva de este nuevo sistema, la cual resulta ser la función dieléctrica inversa efectiva del sistema de los tres medios $\epsilon_{tot}^{-1}(\omega)$.

Para calcular $\epsilon_{tot}^{-1}(\omega)$ colocamos primero en la matriz C las esferas con menor radio. Lo que vamos a hacer son dos aproximaciones consecutivas de campo medio y sabemos que ésta es una buena aproximación sólo para fracciones de llenado pequeñas. La condición de colocar primero las esferas con menor radio se puede justificar también de la siguiente manera: supongamos dos esferas del mismo material, con radios r_A y r_B , en donde además se cumple que $r_A \leq r_B$. Coloquemoslas en un campo eléctrico E constante. El dipolo inducido en la esfera con mayor radio es mayor que el inducido en la esfera de radio menor. De tal forma que si las acercamos, el campo dipolar en la de mayor radio se va a ver menos alterado por la presencia del campo dipolar de la esfera chica. Por el contrario, el campo dipolar de la esfera chica se va a ver fuertemente alterado por la presencia del campo dipolar de la esfera de mayor radio. Podemos entonces decir, que si colocamos primero las esferas de radio menor, el medio formado por éstas

y la matriz es visto por las esferas de radio mayor como un medio efectivo. En el diagrama 6.0, incisos 1.(b) y 1.(c), también ilustramos lo dicho en este párrafo.

Por otro lado la condición para hacer consistentes las distintas fracciones de llenado es:

$$f_A(1 - f_B) + f_B = F \quad (6.1)$$

Esta condición resulta del siguiente razonamiento. Cuando calculamos las propiedades del medio equivalente que corresponde a tener esferas de material A inmersas en una matriz de material C la fracción de llenado de las esferas es f_A , por tanto la fracción que ocupa la matriz es $f_C = 1 - f_A$. Puesto que este medio equivalente sirve de nueva matriz para colocar esferas de material B en una fracción de llenado f_B , podemos decir que si f_{AC} es la fracción del total que ocupan las esferas de material A y la matriz de material C , entonces $f_B + f_{AC} = F$. Luego, como $f_{AC} = f_A(1 - f_B)$ sustituimos y encontramos la expresión dada por la ecuación 6.1.

6.2 Un sistema específico.

Vamos a aplicar el procedimiento explicado en la sección anterior para calcular la función dieléctrica efectiva local de un sistema específico. Una vez obtenida esta calculamos el espectro de pérdida de energía de electrones de dicho sistema a través de la ecuación 4.42. El carácter numérico de este método nos obliga a escoger un sistema específico, la idea es entonces aplicar el procedimiento de cálculo mencionado a dicho sistema. El cálculo se llevará a cabo, como ya antes mencionamos, usando dos enfoques diferentes los cuales vamos a comparar y discutir brevemente.

Consideremos el siguiente sistema :

El material A , el cual es ficticio, con una función dieléctrica de Drude dada por

$$\epsilon_A = 1 - \frac{(\omega_{pA})^2}{\omega(\omega + i\gamma_A)} \quad (6.2)$$

en donde ω_{pA} , la frecuencia de plasma del material A es $\omega_{pA} = 10eV$ y un factor de disipación de $\gamma_A = 0.04 \omega_{pA}$. Con una fracción de llenado $f_A = 0.03$, el radio de las esferas es $r_A = 3\text{\AA}$. Y aunque el tamaño de estas esferas es muy pequeño podemos suponer que su función dieléctrica

sigue siendo del tipo de la ecuación 6.2 .

El material B es aluminio, con una función dieléctrica también de Drude cuya expresión es

$$\epsilon_B = \epsilon_{Al} = 1 - \frac{(\omega_{pAl})^2}{\omega(\omega + i\gamma_{Al})}, \quad (6.3)$$

con una frecuencia de plasma para el aluminio de $\omega_{pAl} = 15.8eV$ y un factor de disipación de $\gamma_{Al} = (0.04 + (0.832/25))\omega_{pAl}$ [5]. La fracción de llenado de este material es $f_B = 0.3$ y el radio de las esferas $r_B = 25\text{\AA}$.

El material C es AlF_3 con una función dieléctrica $\epsilon_C = \epsilon_{AlF_3}$ obtenida experimentalmente por Howie [4] y que luego digitalizamos. La energía del haz incidente es $E_i = 100keV$ y el vector de corte $k_c = 1.69\text{\AA}^{-1}$.

A continuación hacemos el cálculo de la función dieléctrica efectiva inversa usando dos teorías de medio efectivo distintas. En la primera usamos la aproximación de Claussius-Mossotti para calcular la función dieléctrica efectiva inversa del sistema de esferas de material A inmersas en el AlF_3 , la cual es $\epsilon_{eff}^{-1}(\omega)^{AC}$. Luego usando este medio efectivo como matriz colocamos las esferas de aluminio y aplicamos la aproximación de un solo modo para el plasmón de superficie para encontrar la función dieléctrica inversa efectiva del sistema completo. En el segundo enfoque utilizamos 2 veces consecutivas la aproximación de un sólo modo para el plasmón de superficie. Primero, para calcular $\epsilon_{eff}^{-1}(\omega)^{AC}$ del sistema de esferas de material A inmersas en el AlF_3 . Y luego usando este medio efectivo como matriz, colocamos las esferas de aluminio y aplicamos nuevamente esta aproximación. De esta manera encontramos la función dieléctrica inversa efectiva de todo el sistema $\epsilon_{tot}^{-1}(\omega)$. Llamaremos a este segundo enfoque el método semi-recursivo (S-R).

I.-En el primer enfoque, al cual llamaremos C-M por razones evidentes, calculamos la función dieléctrica efectiva inversa del sistema de esferas de material A inmersas en el AlF_3 , la cual es $\epsilon_{eff}^{-1}(\omega)^{AC}$, usando la ecuación de Claussius-Mossotti (Ec.4.16, la cual como se recordara se dedujo en el capítulo tres). Esto es:

$$\epsilon_{eff}^{-1}(\omega)^{AC} = \frac{\epsilon_C(1 + 2f_A(\frac{\epsilon_A - \epsilon_C}{\epsilon_A + 2\epsilon_C}))}{1 - f_A(\frac{\epsilon_A - \epsilon_C}{\epsilon_A + 2\epsilon_C})},$$

en donde las funciones dieléctricas ϵ_A y ϵ_B están dadas por las Ecs. 6.2 y 6.3 respectivamente.

Luego para calcular la función inversa de respuesta dieléctrica efectiva de todo el sistema $\epsilon_{tot}^{-1}(\omega)$, usamos la representación espectral dada por la Ec. 4.47 con $\epsilon_1(\omega) = \epsilon_B(\omega)$ y $\epsilon_2(\omega) = \epsilon_{eff}^{-1}(\omega)^{AC}$. El espectro de densidad de probabilidad de pérdida de energía que obtuvimos utilizando la expresión dada por la ecuación 4.42, aparece en la figura 6.1.

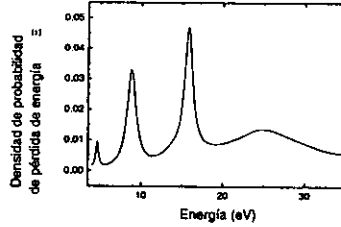


Fig.6.1. Espectro de densidad de probabilidad de pérdida de energía en la aproximación de C-M para el sistema de esferas idénticas de material A (con $\omega_{pA} = 10eV$) de 3\AA de radio con $f_A = 0.03$ y esferas idénticas de Al (con $\omega_{Al} = 15.8 eV$) con 25\AA de radio y $f_b = 0.3$, ambas inmersas en una matriz de AlF_3 . La energía del haz incidente es $E_i = 100keV$. Además el vector de corte es $k_c = 1.69\text{\AA}^{-1}$.

En la figura 6.1 graficamos el espectro de densidad de probabilidad de pérdida de energía como función de la energía en eV. En dicho espectro aparecen varias estructuras ó "picos" asociadas a la excitación de plasmones, tanto de superficie como de volumen. Podemos decir entonces, que aparece un pico muy ancho asociado a la excitación del plasmón de volumen del AlF_3 en torno a 25 eV. Aparecen también el pico de la excitación del plasmón de volumen del aluminio en 15.8 eV, el pico de la excitación del plasmón de superficie de las esferas de Al en AlF_3 en 8.8eV y el pico de la excitación del plasmón de superficie del material A en AlF_3 en 4.6eV. No aparece el pico correspondiente a la excitación del plasmón de volumen del material A, tal como es de esperarse al considerar la teoría de Claussius-Mossotti.

II.-En este enfoque, llamado S-R, calculamos primero $\epsilon_{eff}^{-1}(\omega)^{AC}$ usando la representación espectral dada en la Ec. 4.47 con $\epsilon_1(\omega) = \epsilon_A(\omega)$ y $\epsilon_2(\omega) = \epsilon_C(\omega)$, la cual corresponde a tener esferas del material ficticio A inmersas en el AlF_3 . Luego usando esta misma ecuación (Ec. 4.47) calculamos la función dieléctrica inversa efectiva de todo el sistema $\epsilon_{tot}^{-1}(\omega)$, pero ahora con $\epsilon_1(\omega) = \epsilon_B(\omega)$ y $\epsilon_2(\omega) = \epsilon_{eff}^{-1}(\omega)^{AC}$. El espectro de densidad de probabilidad de pérdida

de energía que obtuvimos utilizando la expresión dada por la ecuación 4.42, aparece en la figura 6.2.

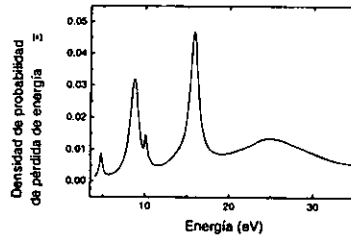


Fig. 6.2. Espectro de densidad de probabilidad de pérdida de energía en la aproximación semi-recursiva para el sistema esferas idénticas de material A (con $\omega_{pA} = 10\text{eV}$) de 3\AA con $f_A = 0.03$ y esferas idénticas de Al (con $\omega_{Al} = 15.8\text{ eV}$) de 25\AA con $f_B = 0.3$ ambas inmersas en una matriz de AlF_3 . La energía del haz incidente es $E_i = 100\text{keV}$. Además el vector de corte es $k_c = 1.69\text{\AA}^{-1}$.

En la figura 6.2, de nuevo graficamos el espectro de densidad de probabilidad de pérdida de energía como función de la energía en eV. Como ya mencionamos aparecen varias estructuras asociadas a la excitación de plasmones. Podemos decir entonces, que aparece el pico del plasmón de volumen del AlF_3 en torno a 25 eV, el pico del plasmón de volumen del aluminio en 15.8 eV, el pico del plasmón de volumen del material A en 10eV, el pico del plasmón de superficie debido a las esferas de Al en AlF_3 en 8.7eV y el pico del plasmón de superficie del material A en AlF_3 en 4.8eV.

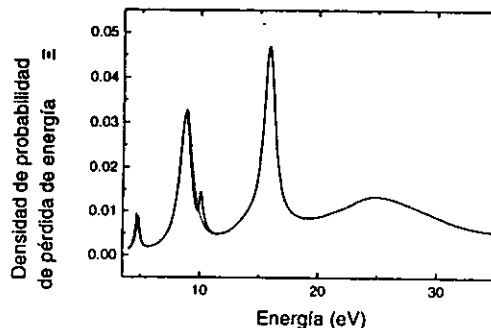


Fig. 6.3. Calculamos dos espectros de Ξ correspondientes al sistema: esferas idénticas de material A (con $\omega_{pA} = 10\text{eV}$) de 3\AA con $f_A = 0.03$ y esferas idénticas de Al (con $\omega_{Al} = 15.8\text{eV}$) de 25\AA con $f_B = 0.3$ ambas inmersas en una matriz de AlF_3 . La energía del haz incidente es $E_i = 100\text{keV}$. El espectro con la línea punteada (...) corresponde a la aproximación C-M y el de la línea continua (—) a la aproximación S-R.

En la figura 6.3 comparamos ambos espectros de densidad de probabilidad de pérdida de energía. Como podemos ver, la principal diferencia es la aparición del pico del plasmón de volumen del material A cuando calculamos el espectro de pérdida de energía usando el método semi-recursivo. La información acerca del sistema que proporciona la posición y altura del pico del plasmón de volumen del material A se borra cuando utilizamos para el cálculo de este espectro la aproximación de C-M. Sin embargo esta información es importante pues la posición es útil para determinar el tipo de material y la altura para determinar la cantidad de dicho material en el sistema. Esta información se conserva en el espectro cuando utilizamos el método semi-recursivo. Aunque las posiciones de los picos de los plasmones de superficie aparecen ligeramente desplazadas, podemos esperar que para fracciones de llenado muy pequeñas del material A ambas aproximaciones se asemejen mucho, coincidiendo en el límite $f_A \rightarrow 0$. Podemos decir que la diferencia fundamental entre ambos enfoques es que el espectro de pérdida de energía calculado en la aproximación que llamamos C-M no resulta adecuado, pues no muestra la presencia de un pico que corresponde a la excitación del plasmón de volumen de uno de los dos tipos de inclusiones, mientras que el enfoque que llamamos S-R resulta adecuado para estudiar la pérdida de energía de electrones en sistemas compuestos por tres medios.

6.3 Un método recursivo sin dispersión de tamaños (MRSDT).

El método semi-recursivo abre la posibilidad de desarrollar un procedimiento recursivo como el que proponen Fuchs y Ghosh[21] para calcular la función dieléctrica inversa efectiva de un material compuesto. A continuación proponemos un procedimiento recursivo para el cálculo de dicha función[29]. Este consiste en colocar en una matriz homogénea una pequeña fracción de inclusiones esféricas y calcular la función dieléctrica inversa local $\epsilon_{eff}^{-1}(\omega)$ del medio efectivo. Luego se utiliza como matriz este medio efectivo, colocando de nuevo una fracción de inclusiones.

Se calcula la función dieléctrica inversa efectiva de este nuevo medio, continuando este proceso un cierto número de veces, hasta alcanzar una fracción de llenado total de esferas en la matriz homogénea. Una de las ventajas de este procedimiento es que la función dieléctrica inversa *local* $\epsilon_{eff}^{-1}(\omega)$ del medio efectivo que se considera en cada paso del proceso, conserva de acuerdo a la ecuación 4.41, información sobre la no localidad del sistema.

En este procedimiento utilizaremos el formalismo desarrollado por Howie y Walsh [4] para calcular la función dieléctrica inversa $\epsilon_{HW}^{-1}(\omega)$ que utilizaremos en cada recursión, y el cual ha sido presentado al final del capítulo tres de este trabajo. Una de las ventajas de llevar a cabo este procedimiento recursivo utilizando en cada paso la función $\epsilon_{HW}^{-1}(\omega)$ es la relativa sencillez y alcance de ésta. Pues, recordemos que es posible mostrar que la expresión propuesta por Howie y Walsh (Ec.4.58) para el cálculo de la respuesta dieléctrica de este medio efectivo tiene exactamente la misma estructura que la de la representación espectral de $\epsilon_{eff}^{-1}(\omega)$ que se dedujo en la aproximación de un sólo modo para el plasmón de superficie, siendo además una muy buena aproximación en el límite de radios a y fracciones de llenado f pequeñas. En el procedimiento que a continuación proponemos estas dos hipótesis se satisfacen la cual es una de las razones por la cual en los cálculos que mostramos a continuación utilizamos la función $\epsilon_{HW}^{-1}(\omega)$ de Howie y Walsh.

Como ya hemos mencionado estos autores concluyen que la función de respuesta dieléctrica inversa local $\epsilon_{HW}^{-1}(\omega)$ de un medio efectivo que podría simular un sistema de inclusiones esféricas inmersas en una matriz homogénea esta dado por 4.58:

$$\epsilon_{HW}^{-1}(\omega) = f_1 \left[\frac{1}{\epsilon_1} + g_{int} \left(\frac{3}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right) \right] + f_2 \left[\frac{1}{\epsilon_2} + g_{ext} \left(\frac{3}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_2} \right) \right] \quad (6.4)$$

en donde f_1 es la fracción de llenado de las esferas en la matriz y $f_2 = 1 - f_1$ la fracción complementaria. Además g_{int} y g_{ext} están definidas por las ecuaciones 4.59 y 4.60, las cuales ya hemos explicado.

El procedimiento consiste entonces, en colocar en una matriz homogénea una pequeña fracción de inclusiones esféricas (las cuales están caracterizadas por un radio a_0), a la cual llamaremos Δf , y entonces calcular la función dieléctrica inversa ϵ_{HW}^{-1} del medio efectivo [29]. Luego

utilizar como matriz este medio efectivo y colocar una fracción de inclusiones Δf (con esferas del mismo radio a_0), de nuevo calcular la función dieléctrica inversa efectiva de este nuevo medio y continuar este proceso un número N de veces, hasta alcanzar una fracción de llenado total f de esferas en la matriz homogénea.

La fracción de llenado de las esferas, en la matriz homogénea, en el paso i -ésimo del proceso explicado en el párrafo anterior es:

$$\begin{aligned} f_i &= f_{i-1}(1 - \Delta f) + \Delta f \\ &= f_{i-1} + \Delta f(1 - f_{i-1}) \end{aligned} \quad (6.5)$$

el razonamiento que explica la primera igualdad es similar al utilizado para explicar la ecuación 6.1, de hecho resulta de aplicar tal razonamiento un número i de veces. Trabajando algebraicamente es posible mostrar que si el número total de iteraciones es N entonces la fracción de llenado en el paso i -ésimo está dada por:

$$f_i = f_{i-N}(1 - \Delta f)^N + 1 - (1 - \Delta f)^N \quad (6.6)$$

de aquí resulta que si $f_0 = 0$, entonces

$$f = f_N = 1 - (1 - \Delta f)^N$$

por lo que:

$$\Delta f = 1 - (1 - f)^{\frac{1}{N}}, \quad (6.7)$$

es decir, una vez establecida la fracción de llenado total f y el número N de pasos para alcanzarla, la fracción de inclusiones Δf que debemos agregar en cada paso queda determinada por la ecuación 6.7.

Los resultados anteriores nos permiten evaluar ε_{HW}^{-1} en $f + \Delta f$ como una función únicamente

de $\varepsilon_{HW}^{-1}(f)$ y Δf , pues a_0 el radio de las esferas es siempre el mismo. Esto es:

$$\varepsilon_{HW}^{-1}(f + \Delta f) = \varepsilon_{HW}^{-1}[\varepsilon_{HW}^{-1}(f), \Delta f], \quad (6.8)$$

de tal manera que es posible encontrar una expresión analítica para la función ε_{HW}^{-1} y que corresponde a este sistema. Evaluemos entonces ε_{HW}^{-1} en $f + \Delta f$, utilizando la ecuación 6.4 y haciendo $f_1 = \Delta f$ encontramos que

$$\begin{aligned} \varepsilon_{HW}^{-1}(f + \Delta f) = & \Delta f \varepsilon_1^{-1} \left[1 + 2g_{int} \frac{\varepsilon_{HW}^{-1}(f) - \varepsilon_1^{-1}}{\varepsilon_{HW}^{-1}(f) + 2\varepsilon_1^{-1}} \right] \\ & + (1 - \Delta f) \varepsilon_{HW}^{-1}(f) \left[1 + \frac{2\Delta f}{1 + 2\Delta f} \left(\frac{\varepsilon_1^{-1} - \varepsilon_{HW}^{-1}(f)}{2\varepsilon_1^{-1} + \varepsilon_{HW}^{-1}(f)} \right) \right] \end{aligned} \quad (6.9)$$

y haciendo un desarrollo a primer orden en Δf de esta ecuación obtenemos:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{HW}^{-1}(f + \Delta f) = & \varepsilon_{HW}^{-1}(f) + \Delta f \left[\varepsilon_1^{-1} + 2g_{int} \varepsilon_1^{-1} \frac{\varepsilon_{HW}^{-1}(f) - \varepsilon_1^{-1}}{\varepsilon_{HW}^{-1}(f) + 2\varepsilon_1^{-1}} \right. \\ & \left. - \varepsilon_{HW}^{-1}(f) - 2\varepsilon_{HW}^{-1}(f) \frac{\varepsilon_{HW}^{-1}(f) - \varepsilon_1^{-1}}{\varepsilon_{HW}^{-1}(f) + 2\varepsilon_1^{-1}} \right] \end{aligned}$$

desarrollando la expresión contenida en el paréntesis cuadrado y acomodando los términos llegamos a que

$$\begin{aligned} d\varepsilon_{HW}^{-1} = & \varepsilon_{HW}^{-1}(f + \Delta f) - \varepsilon_{HW}^{-1}(f) \\ = & \Delta f \left[\frac{(\varepsilon_{HW}^{-1}(f) - \varepsilon_1^{-1})(2g_{int}\varepsilon_1^{-1} - 3\varepsilon_{HW}^{-1}(f) - 2\varepsilon_1^{-1})}{(\varepsilon_{HW}^{-1}(f) + 2\varepsilon_1^{-1})} \right] \end{aligned} \quad (6.10)$$

y puesto que

$$\Delta f = \frac{df}{1-f}$$

, con lo cual encontramos la siguiente ecuación integral:

$$\int_{\varepsilon_2^{-1}}^{\varepsilon_{HW}^{-1}} \frac{(\varepsilon_{HW}^{-1} + 2\varepsilon_1^{-1})d\varepsilon_{HW}^{-1}}{(\varepsilon_{HW}^{-1} - \varepsilon_1^{-1})(2g_{int}\varepsilon_1^{-1} - 3\varepsilon_{HW}^{-1} - 2\varepsilon_1^{-1})} = \int_0^f \frac{df}{1-f} \quad (6.11)$$

cuya solución es:

$$\left(\frac{\varepsilon_{HW}^{-1} - \varepsilon_1^{-1}}{\varepsilon_2^{-1} - \varepsilon_1^{-1}} \right)^9 \left(\frac{3\varepsilon_{HW}^{-1} - 2(g_{int} - 1)\varepsilon_1^{-1}}{3\varepsilon_2^{-1} - 2(g_{int} - 1)\varepsilon_1^{-1}} \right)^{-2(g_{int}+2)} = \left(\frac{1}{1-f} \right)^{3(g_{int}-5)} \quad (6.12)$$

Tenemos pues una expresión analítica para la función dieléctrica inversa efectiva ε_{HW}^{-1} de este sistema. La ecuación 6.12 nos permite despejar ε_{HW}^{-1} , de tal manera que podemos calcular el espectro de densidad de probabilidad de pérdida de energía.

Hemos encontrado pues un procedimiento para calcular la función dieléctrica inversa efectiva de este sistema, este es de carácter recursivo y en el límite en que $N \rightarrow \infty$ y $\Delta f \rightarrow 0$ tiene una solución analítica. Adelante en esta sección comparamos los espectros de densidad de probabilidad de pérdida de energía encontrados en ambos casos. Pero antes, en la figura 6.4 mostramos tres espectros de densidad de probabilidad de pérdida de energía. Estos espectros fueron calculados usando el procedimiento recursivo con diferentes valores de N , el resto de parámetros es el mismo para las tres curvas. La función dieléctrica del material del cual están hechas las esferas está dada por la ecuación 6.2, con una frecuencia de plasma $\omega_{pAl} = 16$ eV y un factor de disipación $\gamma = \frac{1}{15}\omega_{pAl}$. La función dieléctrica de la matriz (AlF₃), ε_{AlF_3} fue obtenida experimentalmente por Howie [4] y luego digitalizada. La energía del haz incidente es $E_i = 100$ keV, por lo que el valor de $\hbar v_i$ que aparece en las expresiones para g_{int} (Ec. 4.59) y en la ecuación para evaluar $\Xi(E)$ (Ec. 4.42) es $\hbar v_i = 1.0824 \times 10^2$ eV nm. El valor del vector de corte es $k_c = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$. La fracción total de llenado es $f = 0.15$, el radio de las esferas es $a_0 = 25 \text{ \AA}$.

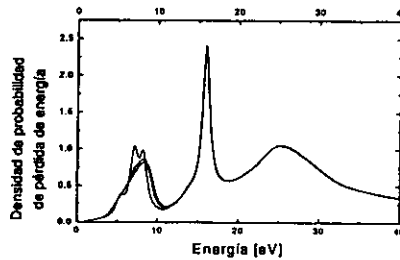


Fig.6.4. Espectros de densidad de probabilidad de pérdida de energía para esferas de Al en

una matriz AlF_3 , estos espectros fueron calculados usando el método recursivo y corresponden a los valores de $N = 2$, $N = 5$ y $N = 12$. La energía del haz incidente es $E_i = 100\text{keV}$. La frecuencia de plasma del Al se toma como $\omega_{p\text{Al}} = 16 \text{ eV}$ y el factor de disipación $\gamma = \frac{1}{15}\omega_{p\text{Al}}$. El valor del vector de corte es $k_c = 1.7\text{\AA}^{-1}$. La fracción total de llenado es $f = 0.15$ y el radio de las esferas $a_0 = 25\text{\AA}$.

En la figura 6.4 graficamos tres espectros de densidad de probabilidad de pérdida de energía, los cuales fueron calculados usando el método recursivo y corresponden a los valores de $N = 2$, $N = 5$ y $N = 12$. En dicha figura vemos que conforme N aumenta la estructura asociada a la excitación del plasmón de superficie se suaviza, se hace más ancha y se vuelve asimétrica. Notamos también que el procedimiento converge rápidamente, en $N = 5$ prácticamente se ha borrado la estructura de picos que aparece en $N = 2$, y en $N = 12$ la estructura que corresponde a la excitación del plasmón de superficie es ya muy suave. Esto se debe a que escogimos un valor grande del factor de disipación γ , lo cual hace que cada pico que aparece en la estructura que se asocia al plasmón de superficie sea muy ancho. Por otro lado los picos que corresponden a la excitación de los plasmones de volumen del Al en 16eV y del AlF_3 en torno a 25 eV, no se ven alterados.

En la figura 6.5 comparamos dos espectros de densidad de probabilidad de pérdida de energía, el primero de ellos (■ ■ ■) fue calculado usando el procedimiento recursivo con $N = 50$, el otro fue calculado utilizando lo que llamamos la solución analítica de este mismo procedimiento (—). En ambos casos la función dieléctrica de las inclusiones está dada por la ecuación 6.2, con una frecuencia de plasma $\omega_{pa} = 16 \text{ eV}$ y un factor de disipación $\gamma = \frac{1}{15}\omega_{p\text{Al}}$. La función dieléctrica de la matriz ϵ_{AlF_3} fue obtenida experimentalmente por Howie [4]. La energía del haz incidente es $E_i = 100\text{keV}$, por lo que $\hbar v_i = 1.0824 \times 10^2 \text{ eV nm}$. El valor del vector de corte es $k_c = 1.7\text{\AA}^{-1}$. La fracción total de llenado es $f = 0.15$ y el radio de las esferas es $a_0 = 25\text{\AA}$.

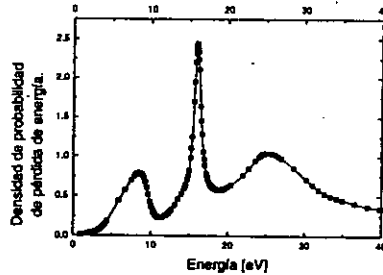


Fig. 6.5 Espectros de densidad de probabilidad de pérdida de energía que corresponden al sistema esferas de Al inmersas en una matriz de AlF_3 . El espectro que corresponde a la línea continua (—) fue calculado utilizando el método analítico, el otro espectro (■) lo obtuvimos utilizando el método recursivo con $N = 50$. En ambos casos la energía del haz incidente es $E_i = 100\text{keV}$. El valor del vector de corte es $k_c = 1.7\text{\AA}^{-1}$ y el factor de disipación $\gamma = \frac{1}{15}\omega_{\text{pAl}}$. La fracción total de llenado es $f = 0.15$, el radio de las esferas es $a_0 = 25\text{\AA}$.

Como vemos en la figura 6.5 las estructuras de ambos espectros son indistinguibles. Podemos entonces decir que ambos procedimientos para el cálculo de la densidad de probabilidad de pérdida de energía son equivalentes en el caso de N suficientemente grande (y en consecuencia Δf pequeña, como puede verse de la ecuación 6.7). La estructura de estos espectros se asemeja a la del espectro experimental obtenido por Howie, la más importante similitud aparece en la estructura asociada a la excitación del plasmón de superficie, la cual usando cualquiera de estos dos procedimientos se suaviza y se hace más ancha, aunque se vuelve asimétrica. La razón de la asimetría puede entenderse de la siguiente manera: En el caso de hacer el cálculo a través del proceso iterativo, en cada paso digamos el j -ésimo, de este proceso recursivo aparecen picos en el espectro los cuales están asociadas a excitaciones de plasmones de superficie. Estas estructuras ó picos que aparecen se desplazan hacia energías mayores conforme aumenta j y además crecen en altura, hasta alcanzar el valor máximo de N . Luego para valores de N suficientemente grandes la estructura asociada a la excitación del plasmón de superficie es la envolvente de los picos que aparecen en cada paso, los cuales tienen un mayor peso para energías mayores, de aquí la asimetría.

El que el pico asociado a la excitación del plasmón de superficie sea más ancho y suave podría

interpretarse como que de alguna manera este procedimiento toma en cuenta la dispersión en los tamaños de las esferas, sin embargo el mecanismo no es claro pues como antes mencionamos, para cada paso j -ésimo del proceso recursivo, el radio de las esferas es constante.

A continuación proponemos un segundo método que podría ayudar a dilucidar este problema.

6.4 Un método recursivo con dispersión de tamaños (MRCDT).

Al realizar un experimento del EELS en el cual se producen partículas, las cuales quedan inmersas en un medio homogéneo, éstas no tienen por que ser necesariamente esféricas. Aun en el caso de que dichas partículas sean muy semejantes a esferas tampoco tienen que ser del mismo tamaño, de hecho es de esperarse una cierta distribución en los tamaños de éstas esferas. De tal forma, que en los casos en que esta distribución sea muy ancha va a resultar importante tomar esto en cuenta al hacer el cálculo del espectro de pérdida de energía. Lo anterior resulta en un problema muy complicado si se ataca desde el punto de vista de la teoría básica, sin embargo es posible abordarlo desde otro punto de vista el cual mostramos a continuación.

En esta sección proponemos un procedimiento recursivo de cálculo para evaluar la función de pérdida de energía de electrones en un medio inhomogéneo que está formado por una matriz con inclusiones esféricas de distintos tamaños, para lo cual calculamos primero la función de respuesta dieléctrica inversa $\epsilon_{eff}^{-1}(\omega)$ del medio efectivo. La principal característica de este procedimiento es el hecho de que incluye explícitamente, una distribución de tamaños en el radio de las inclusiones esféricas [29], la cual está determinada por una cierta función de distribución $D(x)$ y que en principio podemos escoger. En particular vamos a utilizar una distribución log-normal [27],[28] en la cual el número de partículas por intervalo logarítmico del radio obedece una distribución normal y esta dada por :

$$D(a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} a \ln \sigma} \exp\left(-\frac{1}{2} \left[\frac{\ln(a/a_0)}{\ln \sigma}\right]^2\right), \quad (6.13)$$

en donde a es el radio de las esferas, a_0 el radio medio, y σ es una medida del ancho de la distribución la cual está normalizada a la unidad. El valor $\sigma = 1$ corresponde a una función δ en a_0 y corresponde al caso monodisperso. En la figura 6.6 se muestran una serie de gráficas

de $D(x) = a_0 D(a)$ como función de $x = a / a_0$ para diferentes valores de σ .

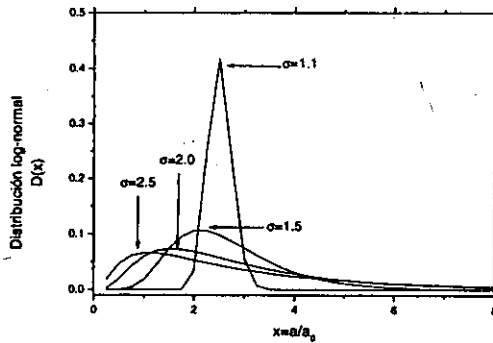


Fig. 6.6 En esta figura se grafican algunas distribuciones log-normal $D(x)$ para distintos valores de σ .

De esta manera y una vez que hemos escogido la función de distribución, la fracción parcial de llenado asociada a cada radio a , y a la cual llamaremos $f(a)$, esta determinada por la siguiente ecuación :

$$f(a) = D(a)F, \tag{6.14}$$

en donde F es la fracción total de esferas en la matriz, la cual es una constante. De tal manera que $\int f(a) da = F$, pues $D(a)$ esta normalizada a la unidad.

Este método de cálculo de la función de respuesta dieléctrica inversa $\epsilon_{tot}^{-1}(\omega)$ del medio consiste entonces en colocar en un una matriz homogénea una pequeña fracción de inclusiones esféricas de un radio determinado, el que corresponde a las esferas más pequeñas, y a la cual llamaremos $\Delta_i f(a_i)$ (en donde el subíndice i denota el paso en el proceso recursivo por lo que en este caso $i=1$) y calcular la función dieléctrica inversa de Howie y Whalsh $\epsilon_{HW}^{-1}(\omega)$ del medio efectivo utilizando la ecuación 6.4, los motivos para hacerlo de esta manera son en esencia los mismos que por los que se uso la función ϵ_{HW}^{-1} en el método que llamamos MRSDT . Luego utilizamos como matriz el medio efectivo que resulta del proceso anterior y colocamos de nuevo una fracción de inclusiones, las cuales tienen un radio distinto a las anteriores, $\Delta_i f(a_i)$ (con

$i=2$) y de nuevo calculamos la función dieléctrica inversa efectiva de este medio utilizando la ecuación 6.4 . Se continua este proceso un número arbitrario N de veces, hasta alcanzar la fracción de llenado total F de esferas en la matriz homogénea. Este procedimiento resulta similar al que expusimos en la sección anterior, salvo que incluye una dispersión de tamaños en el radio de las esferas.

En este procedimiento la fracción parcial de llenado de esferas con radio a_i en el i -ésimo paso, $\Delta_i f(a_i) \equiv \Delta f_i$, está dada por la siguiente expresión :

$$\Delta f_i = \frac{f(a_i)}{1 - F + \sum_{s=1}^i f(a_s)} . \quad (6.15)$$

Esta ecuación se puede justificar de la siguiente manera: Si el numero total de pasos en el proceso recursivo es N , entonces en el n -ésimo y último paso la fracción parcial de esferas con radio a_N es:

$$f(a_N) = \Delta f_N ,$$

luego, la fracción parcial de esferas con radio a_{N-1} es:

$$f(a_{N-1}) = \Delta f_{N-1} [1 - f(a_N)] ,$$

por lo que,

$$\Delta f_{N-1} = \frac{f(a_{N-1})}{1 - f(a_N)} ,$$

de igual manera

$$f(a_{N-2}) = \Delta f_{N-2} [1 - f(a_N) - f(a_{N-1})] ,$$

ó bien:

$$\Delta f_{N-2} = \frac{f(a_{N-2})}{1 - f(a_N) - f(a_{N-1})} .$$

Podemos entonces, generalizando este razonamiento, afirmar que:

$$\Delta f_{N-j} = \frac{f(a_{N-j})}{1 - f(a_N) - f(a_{N-1}) \dots - f(a_{N-j+1})}$$

con j un entero tal que satisface $1 \leq j \leq N$. De tal forma que si definimos a la variable entera i como $i \equiv N - j$, entonces:

$$\Delta f_i = \frac{f(a_i)}{1 - \sum_{s=i+1}^N f(a_s)}$$

y puesto que $\sum_{s=1}^N f(a_s) = F$, podemos escribir finalmente:

$$\Delta f_i = \frac{f(a_i)}{1 - F + \sum_{s=1}^i f(a_s)} \quad (6.16)$$

La ecuación 6.16 determina la cantidad de inclusiones esféricas con radios a_i que debemos agregar en cada paso. Este resultado nos permite evaluar ϵ_{HW}^{-1} en $f(a_i)$ como una función de $\epsilon_{HW}^{-1}[f(a_{i-1})]$ y Δf_i , esto es:

$$\epsilon_{HW}^{-1}(f(a_{i-1}) + \Delta f_i) = \epsilon_{HW}^{-1}(\epsilon_{HW}^{-1}[f(a_{i-1})], \Delta f_i),$$

de tal manera que es posible calcular, a través de un procedimiento recursivo, la función de respuesta dieléctrica inversa $\epsilon_{eff}^{-1}(\omega)$ de todo el sistema.

Nuevamente el carácter numérico de este método nos obliga a trabajar sobre un sistema específico, a saber: una matriz de AlF₃ con inclusiones esféricas de aluminio y en donde dichas esferas tienen una distribución de tamaños dada por una log-normal definida por la ecuación 6.13.

La función dieléctrica del material del cual están hechas las esferas está dada por la ecuación 6.2, con una frecuencia de plasma $\omega_{pAl} = 15.8$ eV y un factor de disipación $\gamma_{Al} = (0.04 + (0.832/a))\omega_{pAl}$ [5], el cual depende del radio a . De nuevo la función dieléctrica de la matriz AlF₃, es la que obtuvo experimentalmente Howie [4]. La energía del haz incidente es $E_i = 100$ keV, y el valor de $\hbar v_i$ que aparece en las expresiones para g_{int} (Ec. 4.59) y en la ecuación para evaluar $\Xi(E)$ (Ec. 4.42) es $\hbar v_i = 1.0824 \times 10^2$ eV nm. El valor del vector de corte es $k_c = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$. La

fracción total de llenado es $F = 0.22$, y el radio medio de las esferas $a_0 = 25\text{\AA}$. En la figura 6.7 mostramos tres espectros de densidad de probabilidad de pérdida de energía calculados utilizando éste método (MRCDT) y con un valor de $N = 30$ y diferentes valores de sigma, i.e. $\sigma = 1.1$ que se muestra con la línea continua (—), $\sigma = 1.5$ con la línea punteada (⋯), y $\sigma = 2.0$ con la línea interrumpida (- - -). Por otro lado, aunque no lo probamos en el presente trabajo, con este método se obtiene una estructura suave asociada al plasmón de superficie con valores de N no muy grandes ($N \leq 30$) si $\sigma \geq 1.5$.

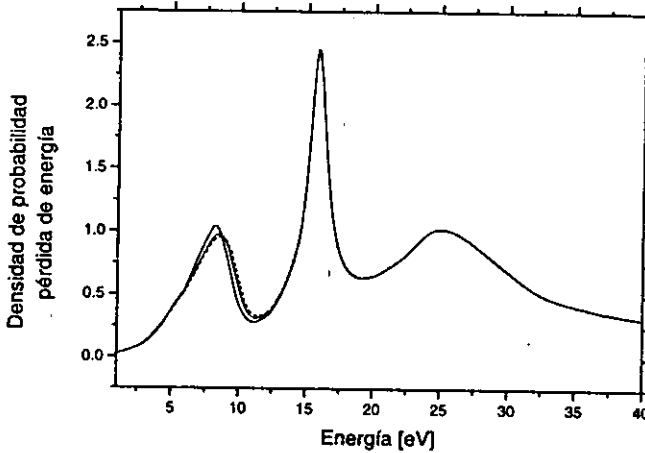


Fig. 6.7. Graficamos tres espectros de densidad de probabilidad de pérdida de energía calculados para un valor de $N = 30$ y los valores de sigma: $\sigma = 1.1$ con la línea continua (—), $\sigma = 1.5$ con la línea punteada (⋯), y $\sigma = 2.0$ con la línea interrumpida (- - -). La fracción total de llenado es $F = 0.22$, y el radio medio de las esferas $a_0 = 25\text{\AA}$. La frecuencia de plasma del Al $\omega_{pAl} = 15.8 \text{ eV}$ y el factor de disipación $\gamma_{Al} = (0.04 + (0.832/a))\omega_{pAl}$. La función dieléctrica de la matriz AlF_3 es experimental. La energía del haz incidente es $E_i = 100\text{keV}$, y el valor del vector de corte es $k_c = 1.7\text{\AA}^{-1}$.

En las gráficas de densidad de probabilidad pérdida de energía que aparecen en la figura 6.7 vemos que conforme σ se acerca a uno, la estructura asociada a la excitación del plasmón

de superficie se hace un poco más aguda, lo cual es consistente pues corresponde a situaciones con una pequeña dispersión en los tamaños de las esferas, luego discutiremos este caso en más detalle. Por otro lado, si σ aumenta aparecen dos efectos: el primero es que esta misma estructura se hace más ancha y el segundo es que se vuelve más simétrica. Esto también resulta consistente pues la dispersión de tamaños de las esferas es mayor de tal manera que a la estructura asociada a la excitación del plasmón de superficie contribuyen con un cierto peso los picos individuales que corresponden a la excitación de plasmones de superficie en las esferas con radios más pequeños y más grandes que el radio medio. También podemos observar que los picos de las excitaciones de los plasmones de volumen del aluminio (en 15.8 eV) y del AlF_3 (en 25 eV) son los mismos en estos espectros.

En la figura 6.8 comparamos un espectro de pérdida de energía de electrones calculado usando el método MRCDT (—) para un valor de σ cercano a uno $\sigma = 1.01$, contra el espectro que resulta de utilizar para el mismo cálculo la función dieléctrica inversa de Howie y Walsh $\epsilon_{HW}^{-1}(\omega)$ dada por la ecuación 6.4, con la línea punteada (- -). En ambos espectros la energía del haz incidente es $E_i = 100\text{keV}$. El valor del vector de corte $k_c = 1.7\text{\AA}^{-1}$ y el factor de disipación $\gamma = (0.04 + (0.832/a))\omega_{pAl}$. La fracción total de llenado es $F = 0.22$, para el caso de calculo utilizando la función dieléctrica inversa de Howie y Walsh $\epsilon_{HW}^{-1}(\omega)$, radio de las esferas es $a = 25\text{\AA}$. En el otro caso $\sigma = 1.01$ con el radio medio de las esferas $a_0 = 25\text{\AA}$.

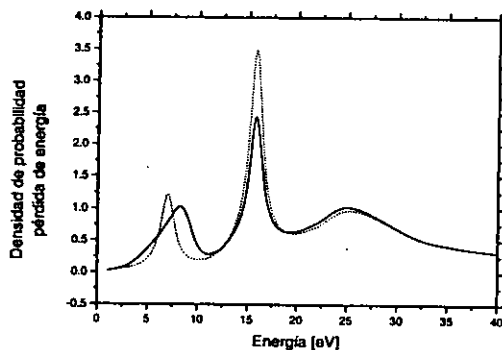


Fig. 6.8. Comparamos dos espectros de pérdida de energía: el de la línea continua que corresponde al calculo usando el método MRCDT con un valor de $\sigma = 1.01$ y un radio medio

de las esferas $a_0 = 25\text{\AA}$. El espectro de la línea punteada resulta de utilizar para este cálculo la función dieléctrica inversa de Howie y Walsh $\epsilon_{HW}^{-1}(\omega)$, con el radio de las esferas $a = 25\text{\AA}$. En ambos espectros la energía del haz incidente es $E_i = 100\text{keV}$. El valor del vector de corte $k_c = 1.7\text{\AA}^{-1}$ y el factor de dispersión $\gamma = (0.04 + (0.832/a))\omega_{pAl}$. La fracción total de llenado es $F = 0.22$.

Podemos esperar que un espectro de pérdida de energía de electrones que se calcule utilizando el procedimiento que llamamos MRCDT con un valor de $\sigma = 1$, y el cual corresponde a tener una distribución de tamaños con la forma de una delta de Dirac, coincida con el espectro calculado utilizando la función dieléctrica inversa de Howie y Walsh $\epsilon_{HW}^{-1}(\omega)$. La razón de esta esperada coincidencia es que, en el caso de tener una delta de Dirac, Δf_i es cero excepto para un solo valor del radio a_0 en donde Δf_i valdrá F . Sin embargo, utilizando el algoritmo que desarrollamos para el cálculo de pérdida de energía de electrones con el método MRCDT, aunque el valor de σ sea muy próximo a uno y la distribución muy angosta, Δf_i será diferente de cero no solo en un punto (para un sólo valor de i) sino en toda una región ($\Delta f_i \neq 0$ para varios valores de i), de tal forma que se llevan a cabo al menos algunas iteraciones. Es claro entonces que el responsable de que el pico asociado a la excitación del plasmón de superficie se ensanche es el proceso recursivo en si mismo y no tanto la distribución de radios.

En la figura 6.9 graficamos tres espectros de densidad de probabilidad de pérdida de energía y que corresponden a los siguientes casos: El primer espectro, con la línea interrumpida (---), se obtuvo utilizando el método MRSdT, el cual corresponde a tener esferas del mismo radio $a = 25\text{\AA}$. El siguiente espectro, con la línea punteada (...), se calculó utilizando el método MRCDT, el cual toma en cuenta una distribución de tamaños para las esferas dada por una log-normal con un valor de $\sigma = 1.5$ y un radio medio para las esferas de $a_0 = 25\text{\AA}$. El tercer espectro, con la línea continua (—), corresponde a hacer el cálculo usando el método MRCDT, pero con la siguiente particularidad: La fracción parcial de llenado correspondiente a i -ésimo paso esta definida por la ecuación 6.16, pero además independientemente del paso i -ésimo se debe de satisfacer que $a_i = a_0 = 25\text{\AA}$. Es decir, las esferas se colocan en la matriz de tal forma que la fracción parcial de llenado renormalizada en cada paso i a través de la ecuación 6.16, está determinada por una función de distribución que depende del paso i y la cual es una log-normal, justo como en la ecuación 6.13, pero cambiando el argumento del radio a por el del

paso i . Además mantenemos el radio de las esferas constante e igual a $a_0 = 25\text{\AA}$. Llamaremos a este método modificado MRCDT-m. El objetivo de calcular este último espectro de esta manera es poder comparar el efecto originado únicamente por el proceso recursivo eliminando el efecto de la dispersión de tamaños al mantener el radio de las inclusiones constante. Para los espectros mencionados la fracción total de llenado es $F = 0.22$, y el radio medio de las esferas es $a_0 = 25\text{\AA}$, igual al radio a para el caso monodisperso. En los casos en que aparece sigma su valor es $\sigma = 1.5$. La frecuencia de plasma del Al $\omega_{pAl} = 15.8\text{ eV}$ y el factor de disipación $\gamma_{Al} = (0.04 + (0.832/a))\omega_{pAl}$. La energía del haz incidente es $E_i = 100\text{keV}$, y el valor del vector de corte es $k_c = 1.7\text{\AA}^{-1}$.

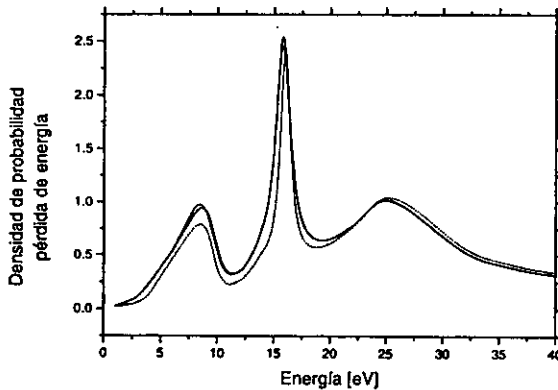


Fig. 6.9. Graficamos tres espectros de densidad de probabilidad de pérdida de energía obtenidos usando los métodos MRSDT (---), MRCDT (⋯), y MRCDT-m (—). La fracción total de llenado es $F = 0.22$. El radio medio de las esferas es $a_0 = 25\text{\AA}$, igual al radio a para el caso monodisperso. En los casos en que aparece sigma su valor es $\sigma = 1.5$, la frecuencia de plasma del Al $\omega_{pAl} = 15.8\text{ eV}$ y el factor de disipación $\gamma_{Al} = (0.04 + (0.832/a))\omega_{pAl}$. La energía del haz incidente es $E_i = 100\text{keV}$ y el valor del vector de corte es $k_c = 1.7\text{\AA}^{-1}$.

En la figura 6.9 vemos que la diferencia entre los espectros calculados utilizando el método MRCDT que aparece con la línea punteada (⋯) y el método MRCDT-m con la línea continua (—), es muy pequeña. Por otro lado el espectro calculado utilizando el método MRSDT con

la línea interrumpida (- - -) muestra una mayor diferencia respecto a los dos anteriores. Esto nos indica que el efecto de la dispersión en los radios de las inclusiones resulta poco relevante. Confirmamos entonces que lo que resulta importante es el efecto del proceso recursivo en sí, es decir la forma en que se realiza dicho proceso. De aquí la diferencia entre el espectro graficado utilizando el método MRSDT (- - -) y el obtenido con el método MRCDT-m (—), ambos espectros corresponden al mismo sistema físico pero el procedimiento recursivo se realiza en una forma diferente en cada caso. El tratar de entender con mayor profundidad el significado de estos procesos recursivos es una tarea que resta realizar y que puede estimular el trabajo en ésta dirección.

En las últimas secciones de éste capítulo desarrollamos dos tipos de herramientas ó métodos de cálculo que nos ayudan a evaluar la pérdida de energía de electrones en un material inhomogéneo. Aunque resta comprender con mayor precisión el alcance de dichos métodos, es claro que estos resultan de gran utilidad para el cálculo de la pérdida de energía de electrones en materiales inhomogéneos. Con los resultados de éste capítulo actualmente se elabora un segundo artículo.

Bibliografía

- [1] C.A. Walsh, *Philos. Mag. A* 59,241 (1989)
- [2] R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Plenum Press (1986).
- [3] Ray Egerton, *Electron energy-loss spectroscopy*, *Physics World*, April 1997, pp 47-51.
- [4] A. Howie and C. A. Walsh, *Microsc. Microanal.* 2, 171 (1991).
- [5] R. G. Barrera and R. Fuchs, *Phys. Rev. B* 52, 3256 (1995).
- [6] R. Fuchs, R. G. Barrera and J. L. Carrillo, *Phys. Rev. B* 54, 12824 (1996).
- [7] R.G. Barrera (comunicación personal).
- [8] C.A. Walsh, *PhD Thesis*, University of Cambridge, 1987
- [9] D. Pines and D. Bohm, *Phys. Rev.* 129(1952).
- [10] R.H. Ritchie, *Phys. Rev.* 106(1957).
- [11] R.H. Ritchie and A. Howie, *Phil. Mag.* A58(1988)
- [12] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, (Wiley, New York, 1975).
- [13] H. Raether, *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*, Springer Tracts in Modern Physics, vol. 88, Springer-Verlag, New York.
- [14] P. M. Echenique, A. Howie, and D. J. Wheatley, *Philos. Mag. B* 36, 335 (1987).
- [15] R. Landauer, *AIP conference proceedings* 40, 8(1978).

- [16] J.C.Maxwell Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **203**,(1904).
- [17] A. Rivacoba and P.M. Echenique, *Ultramicroscopy* **26**,(1988).
- [18] D. Bergman, *Phys. Rep.* **43**,(1978)
- [19] J. Milton, *J. Appl. Phys.* **52**,(1981)
- [20] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*,(Wiley, New York, 1986).
- [21] R.Fuchs,K. Ghosh, *Physica A* 207(1994)
- [22] F. Fujimoto y K. Komaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **25**, 1769 (1968).
- [23] P.M. Echenique, J. Bausells, and A. Rivacoba.*Phys. Rev. B* **35**, 1521 (1987)
- [24] S. Wolfram, *Mathematica*,(Addison- Weslwy,1991)
- [25] M. Brédov, V. Rumiantsev, I. Toptiguin, *Electrodinámica Clásica*, (Mir, Moscú,1986).
- [26] A. Liebsch, *Electronic Excitations at Metal Surfaces*, (Plenum Press, New York, 1997).
- [27] R. Barrera, P. Villaseñor, *et. al.*, *Phys. Rev. B* **41**, 7370 (1990).
- [28] R. Barrera, P. Villaseñor, *et. al.*, *Phys. Rev. B* **39**, 3522 (1989).
- [29] C.I. Mendoza,(comunicación personal),*Tesis doctoral*, UNAM (1999)
- [30] C.I. Mendoza, R.G. Barrera, y R.Fuchs, *Phys. Rev. B* **57**, 11193 (1998).
- [31] C.I. Mendoza, R.G. Barrera, y R.Fuchs, *Phys. Status Solidi (a)* **170**, 349 (1998).
- [32] C.I. Mendoza, R.G. Barrera, y R.Fuchs, enviado a *Phys. Rev. B*
- [33] C.I. Mendoza, R.G. Barrera, y R.Fuchs, "*Electron energy loss spectroscopy on a semi-infinite disordered system of spheres*", en preparación.
- [34] H. Ibach, H. Luth, *Solid-State Physics*,(Springer-Verlag, Berlin 1990).