

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE LA SÍLICA DE
ALTA PUREZA IMPLANTADA CON IONES DE COBRE**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A :

M. en C. OVIDIO YORDANIS PEÑA RODRÍGUEZ

TUTOR: DR. LUIS RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ

MÉXICO, D. F.

JUNIO 2007



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.

A Lucía, por enseñarme el sentido de la vida.

"... el hombre nunca sabe para quién padece y espera. Padece y espera y trabaja para gente que nunca conocerá, y que a su vez padecerán y esperarán y trabajarán para otros que tampoco serán felices, pues el hombre ansía siempre una felicidad situada más allá de la porción que le es otorgada. Pero la grandeza del hombre está precisamente en querer mejorar lo que es. En imponerse Tareas..." "...Por ello, agobiado de penas y de Tareas, hermoso dentro de su miseria, capaz de amar en medio de las plagas, el hombre solo puede hallar su grandeza, su máxima medida en el Reino de este Mundo."

Alejo Carpentier

El Reino de este Mundo

Nada hubiera sido posible sin la ayuda de muchas personas que siempre han estado a mi lado y me han apoyado. Por eso quiero agradecerles a todos y decirles que a ellos debo todo lo que soy.

Quisiera comenzar con mi familia: Cecilia y Lucía, que han sido las principales afectadas por las muchas horas que tuve que dedicarle a este trabajo y siempre estuvieron a mi lado, a pesar de las dificultades; mis padres que me educaron y enseñaron el valor de la honradez y el trabajo; y por supuesto todos los demás, incluyendo a los que ya no están, que han sido un apoyo constante en todos los momentos difíciles de mi vida.

Mucho le debo a Luis Rodríguez que me ofreció su amistad, su apoyo y sus enseñanzas.

Y por supuesto también han sido muy importantes los muchos y muy buenos amigos: Alibech y Jannier, Victor y Alicia, Teresa y José, Doris y Ángel, Carlos y Verónica, Pedro Pablo, Vladimir y tantos otros que compensaron la ausencia de la familia y estuvieron cerca cuando los necesité.

Agradecimientos

Este trabajo no existiría si no hubiera recibido la ayuda de muchas personas que contribuyeron a su desarrollo y enriquecimiento.

Le agradezco a mi tutor, el Dr. Luis Rodríguez, por sus enseñanzas, su ayuda constante y sobre todo por darme esta gran oportunidad.

Le agradezco a Dra. Alicia Oliver y a los doctores Juan Carlos Cheang y Alejandro Crespo por todo lo que me han enseñado y por el apoyo que he recibido siempre de ellos.

A mis sinodales, los doctores José Ignacio Jiménez Mier y Terán, Ignacio Luis Garzón Sosa, Gonzalo González Reyes, Stephen Muhl Saunders, Jesús Arenas Alatorre y Juan Carlos Cheang Wong, por la revisión de este trabajo, sus comentarios y las correcciones sugeridas.

A los doctores José Manuel Hernández Alcántara y Enrique Camarillo García por su valiosa ayuda en el manejo de los espectrofotómetros, sus sugerencias y enseñanzas relacionadas con las técnicas de absorción óptica.

Al Dr. Eduardo Muñoz Picone por su ayuda en los análisis por Resonancia Paramagnética de Electrones.

A los doctores Jesús Ángel Arenas Alatorre, Patricia Santiago Jacinto y Dwight Roberto Acosta y al I.Q. Samuel Tehuacanero Núñez por sus valiosas enseñanzas en el análisis de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión.

Al Dr. Alfredo Gómez Rodríguez por su ayuda para el manejo del programa de cómputo SimulaTEM para el análisis de imágenes de microscopía electrónica de transmisión.

A los doctores Günther Kellermann y Aldo Craievich por su valiosa ayuda para el análisis de las muestras por medio de GISAXS.

A los señores Karim Uriel López Guzmán y Francisco Javier Jaimes por su constante colaboración en el manejo del Acelerador Peletrón del IFUNAM y su gran ayuda en la implantación de las muestras.

Al Sr. Luis Rendón Vázquez por su ayuda en el manejo del microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010FEG.

Al M. en C. Juan Gabriel Morales Morales por su ayuda en la preparación de las muestras para microscopía electrónica de transmisión, así como en los tratamientos térmicos.

Al Fis. Lázaro Huerta Arcos por su valiosa colaboración para el análisis de las muestras por medio de XPS.

A la Dra. Ana Cecilia Noguez Garrido y la M. en C. Ana Lilia González Ronquillo por su ayuda en la simulación de los espectros de absorción óptica por la aproximación del Dipolo Discreto, así como sus valiosos comentarios.

Al Dr. Ricardo Vera Graziano Coordinador del Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales por su apoyo; así como también a sus eficientes secretarías Lilia y Gris que me hicieron más simples y amenos los muchos trámites del posgrado.

Por último quiero agradecerle a la UNAM que me abrió las puertas y me apoyó económicamente a través de una beca DGEP.

Introducción	<i>i</i>
Capítulo 1: Propiedades ópticas de la sílica y efectos de la implantación	1
1.1. Propiedades ópticas de la sílica	1
1.2. Estructura del SiO₂	2
1.3. Defectos puntuales	3
1.3.1. Centros E'	3
1.3.2. Centros Relacionados con Deficiencias de Oxígeno (ODC I)	5
1.3.3. ODC II (Centros B ₂)	5
1.3.4. NBOHC (Nonbridging-Oxygen Hole Centers)	6
1.3.5. Radical Peroxyl (POR)	6
1.3.6. Hueco auto atrapado (STH – Self-Trapped Hole)	7
1.4. Implantación en SiO₂	8
1.5. Cambios en el índice de refracción	11
1.6. Propiedades ópticas de los defectos de la sílica	11
Referencias	12
Capítulo 2: Formación, crecimiento y propiedades ópticas de los nanocúmulos	15
2.1. Formación de los nanocúmulos	15
2.1.1. Difusión del cobre	15
2.1.1.1. Cálculo del coeficiente de difusión	16
2.1.2. Difusión de gases desde la atmósfera	17
2.1.2.1. Hidrógeno	17
2.1.2.2. Oxígeno	20
2.1.3. Efectos de tamaño	21
2.1.3.1. Temperatura de fusión dependiente del tamaño	22
2.1.3.2. Compresión de los cúmulos al interactuar con la matriz	24
2.2. Propiedades ópticas de los nanocúmulos metálicos	25
2.2.1. Respuesta quasi-estática de los cúmulos esféricos	28
2.2.2. Función dieléctrica de cúmulos metálicos	30

2.2.2.1. Respuesta óptica de electrones libres	30
2.2.2.2. Transiciones interbanda y polarización del núcleo iónico	32
2.2.2.3. Función dieléctrica a partir de resultados experimentales	32
2.2.2.4. Efectos de tamaño sobre la función dieléctrica	33
2.2.3. Influencia del radio en las características de la RPS	33
2.2.4. No-linealidad óptica de tercer orden	34
2.3. Modelos teóricos para estudiar la absorción de la luz por los nanocúmulos metálicos	36
2.3.1. Solución electrodinámica exacta (Teoría de Mie)	36
2.3.2. Solución numérica (Aproximación del Dipolo Discreto)	39
2.3.2.1. Convergencia de la ADD	42
Referencias	43
Capítulo 3: Desarrollo experimental	46
3.1. Preparación de la muestra	46
3.1.1. Matriz de sílica	46
3.1.2. Implantación de iones	47
3.1.3. Tratamientos térmicos	50
3.2. Técnicas empleadas para caracterizar las muestras	50
3.2.1. Retrodispersión de Rutherford (RBS)	50
3.2.1.1. Factor Cinemático de Dispersión	52
3.2.1.2. Sección Transversal de Dispersión	52
3.2.1.3. Poder de frenado	53
3.2.1.4. Descripción del experimento	54
3.2.2. Absorción Óptica (AO)	54
3.2.2.1. Densidad óptica	56
3.2.2.2. Descripción del experimento	56
3.2.3. Resonancia Paramagnética de Electrones (EPR)	56
3.2.3.1. Estructura hiperfina	58
3.2.3.2. Posiciones de las líneas	58
3.2.3.3. Ancho e intensidad de las líneas	59
3.2.3.4. Sustancias que producen señal de EPR	61

3.2.3.5. Descripción del experimento _____	61
3.2.4. Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) _____	61
3.2.4.1. Electrones Auger _____	62
3.2.4.2. Descripción del experimento _____	63
3.2.5. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) _____	63
3.2.5.1. Formación de la imagen en un TEM _____	65
3.2.5.2. Descripción del experimento _____	66
3.2.6. Dispersión de Rayos X con Incidencia Rasante a Pequeños Ángulos (GISAXS) _____	68
3.2.6.1. Factor de forma _____	72
3.2.6.2. Función total de interferencia _____	72
3.2.6.3. Función de correlación de pares partícula-partícula _____	73
3.2.6.4. Descripción del experimento _____	74
Referencias _____	75
Capítulo 4: Resultados experimentales y discusión _____	78
4.1. Implantación de iones _____	78
4.1.1. Profundidad y ancho de la distribución _____	79
4.1.2. Creación de defectos _____	81
4.1.2.1. Defectos B ₂ _____	82
4.1.2.2. Defectos paramagnéticos _____	83
4.2. Propiedades ópticas _____	84
4.2.1. Influencia de la temperatura _____	85
4.2.2. Influencia de la atmósfera de calentamiento _____	88
4.3. Caracterización de los nanocúmulos _____	90
4.3.1. Composición _____	90
4.3.1.1. HRTEM _____	91
4.3.1.2. XPS _____	94
4.3.2. Distribución de formas _____	95
4.3.2.1. HRTEM _____	96
4.3.2.2. Aproximación del dipolo discreto _____	101
4.3.3. Distribución de tamaños _____	102

4.3.3.1. TEM	103
4.3.3.2. Absorción óptica	105
4.3.3.3. GISAXS	108
4.3.3.4. Comparación contra resultados teóricos	111
4.4. Difusión de las especies	113
4.4.1. Coeficiente de difusión del cobre	113
4.4.2. Difusión desde la atmósfera	115
4.4.2.1. Hidrógeno	116
4.4.2.2. Oxígeno	117
4.5. Sumario de los resultados obtenidos	118
Referencias	120
Conclusiones	122
Anexo I: El método multicapas	125
I.1. Efectos del material	125
I.2. Efectos del microscopio	126
I.2.1. Aperturas	126
I.2.2. Lentes	127
I.2.3. Desenfoque	127
I.2.4. Astigmatismo	127
I.2.5. Aberración esférica	128
I.2.6 Función de transferencia	128
Referencias	129

Introducción

A lo largo de casi dos milenios, aún sin entender completamente el fenómeno, el hombre ha sintetizado nanocúmulos de metales de transición embebidos en matrices de vidrio pues poseen propiedades ópticas particulares, como es la de proporcionar diversos tipos de coloración a los vidrios. Los romanos en el Siglo IV a.C. fabricaron los primeros vidrios con diversos colores y que fueron ampliamente valorados durante la Edad Media para los vitrales de las catedrales.

La naturaleza de estas coloraciones fue explicada por Gustav Mie en 1908 [1] utilizando las ecuaciones de Maxwell para describir la interacción de las ondas electromagnéticas con minúsculas esferas conductoras, abriendo el camino para la comprensión de la dispersión y absorción de la luz por partículas pequeñas.

En la actualidad las propiedades ópticas no lineales debidas a nanopartículas (nanocúmulos) metálicas en matrices dieléctricas (vidrios, cristales iónicos, minerales, polímeros, etc.) han generado una motivación adicional para la fabricación y caracterización de estos materiales. Esto se ha fortalecido por el interés general en sistemas electrónicos fuertemente confinados, con los efectos que se derivan del aumento en la densidad de estados electrónicos cerca del borde de la banda de conducción. Las características propias de los nanocúmulos debidas a su pequeño tamaño e incremento en la razón área superficial a volumen presentan propiedades diferentes a la de los materiales típicos en bulto. Además los hace promisorios para aplicaciones en optoelectrónica: guías de onda, compuertas (switches) ópticas y acopladores de luz direccionales [2].

Para aplicaciones en óptica la sílica y ciertos tipos de vidrios son algunos de los materiales dieléctricos preferidos para contener a las nanopartículas metálicas. Esto se debe a las propiedades excepcionales de la sílica (alta transparencia en una amplia región espectral –visible y UV– y baja conductividad en combinación con características mecánicas favorables) que han derivado en una amplia utilización en muchas aplicaciones tecnológicas [3]. La dureza y la resistencia a fractura y corrosión se originan del fuerte enlace direccional entre los átomos de Si y O, mientras que la transparencia y la baja conductividad provienen de la gran brecha energética que existe entre la banda de valencia y la de conducción

Introducción

(aproximadamente 9 eV). Además, la respuesta no lineal de los vidrios es en general muy pequeña, pero puede ser aumentada en varios órdenes de magnitud si le introducimos pequeños cúmulos metálicos. Por todo esto, nanocúmulos embebidos en matrices de sílica son estructuras muy promisorias para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. La respuesta óptica depende de las propiedades de los nanocúmulos, como son en gran medida su tamaño, forma, estructura cristalina y distancia entre las partículas.

Existen varios métodos de obtener nanocúmulos (NC) metálicos en dieléctricos, tales como evaporación de gas [4], sol-gel [5,6], métodos de fundido de vidrios [7], electrodeposición [8], "sputtering" [9] y métodos combinados como "sputtering" y deposición química de vapor mejorada (enhanced chemical vapor deposition) [10,11]. Otro método es el de la implantación de iones que consiste en introducir iones sobre una matriz y se destaca por sus numerosas ventajas. Durante la implantación o en tratamientos térmicos posteriores el material implantado se nuclea, formando precipitados discretos. Entre las principales ventajas de este método se encuentra la de que permite dopar un material con otra clase de átomos, fuera del equilibrio termodinámico, lo cual ofrece la posibilidad de combinar las características útiles de dos o más fases precipitadas en una estructura bien definida, optimizando las propiedades del nanocompuesto para una aplicación específica y controlando la concentración y el tamaño de los precipitados. Otras ventajas de este método son el procesamiento a bajas temperaturas, el poder rebasar el límite de solubilidad de un elemento impureza en casi cualquier matriz sólida y la posibilidad de manufacturar estructuras a lo largo de patrones preestablecidos. Además, brinda un control en la concentración de impurezas y su distribución espacial en el interior de la matriz. Esto hace de la implantación de iones un método muy utilizado en la industria microelectrónica y la fabricación de dispositivos de almacenamiento de información.

La región en el interior de material donde se van a depositar la mayoría de los iones depende de la energía con que se implanten, (a energías del orden de eV se encontrarán cerca de la superficie y a energías de MeV el depósito será profundo). Cuando se implanta a energías mayores a 1 MeV una ventaja adicional es que la gran mayoría de los iones se distribuyen dentro del material en una capa localizada

Introducción

en promedio a una profundidad del orden de micrómetros. Esto es, se depositan en una región cercana a la superficie del material (del orden de μm), pero no en su superficie. De esta manera los nanocompuestos formados por los iones son más duraderos, porque al generarse por debajo de la superficie están protegidos del medio ambiente exterior por la misma matriz y se convierten en parte integral del material. Además, la formación de nanopartículas en la región cercana a la superficie tiene grandes ventajas sobre películas delgadas convencionales [12].

Otra cualidad importante de la implantación de iones es que, al utilizarse un imán selector para escoger el ión que se va a implantar, logramos que sólo los iones deseados se depositen en el interior de la matriz, lo que la convierte en una técnica muy limpia. En algunos casos pequeñas impurezas pueden depositarse cerca de la superficie (del orden de unos cuantos nanómetros) y son fáciles de eliminar por métodos mecánicos o químicos sin afectar a las partículas formadas en su interior. Finalmente, esta técnica es compatible con los métodos que se emplean actualmente en las líneas de fabricación de dispositivos electrónicos, lo que la hace atractiva para la industria.

También es importante mencionar que a medida que aumenta la energía de implantación mayor será el tamaño de la distribución de átomos incorporados al material. Esto tiene como consecuencia que para una misma fluencia de iones, la densidad de átomos implantados será menor a las obtenidas con bajas energías. Sin embargo la síntesis de nanocúmulos por implantación de iones es un proceso complejo y depende de un gran número de factores que deben ser controlados [13].

La implantación de iones ha sido utilizada desde hace algún tiempo para producir NC metálicos embebidos en un material cerámico, generalmente SiO_2 . El tamaño y la distribución de tamaños son, hasta cierto punto, controlables variando la concentración del ión implantado. Meldrum [12] ha hecho una revisión de desarrollos recientes y perspectivas futuras de la síntesis de nanocúmulos especialmente producidos por implantación de iones en matrices cristalinas y amorfas. Las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas embebidas en una matriz dieléctrica son dominadas por la respuesta óptica lineal de absorción de la Resonancia del Plasmón de Superficie (RPS) [14]. Este incremento en la

Introducción

absorción sugiere su empleo como filtros ópticos [12], que incluye recubrimientos para vidrios de lentes.

Las transiciones responsables de la RPS de los nanocúmulos metálicos también originan respuestas no lineales en mismo rango espectral. De esta manera la manifestación de las propiedades no lineales es más eficiente para longitudes de onda cercanas a la de la posición de la RPS [2]. Los materiales con una alta densidad volumétrica de NC metálicos también poseen una no linealidad muy alta de la susceptibilidad magnética de tercer orden (χ^3) en la frecuencia de la RPS (ver epígrafe 2.2.4). Por lo tanto, en estos casos el índice de refracción del material se puede variar y controlar como función de la intensidad de la luz. Por esta razón, son candidatos favoritos en el diseño de dispositivos optoelectrónicos con aplicaciones en los campos de conmutación óptica, sensores y cómputo [15]. En particular pueden usarse en las telecomunicaciones como conmutadores muy rápidos, cubriendo la necesidad de respuesta por debajo de los nanosegundos (en el orden de los GHz) en pequeños dispositivos con dimensiones del orden de micrómetros. Liu [16] ha señalado las ventajas que pueden tener los nanocúmulos metálicos en el diseño y fabricación de dispositivos de memoria comparados con los nanocúmulos semiconductores.

Se puede modificar la posición en el espectro de la RPS cambiando el índice de refracción del medio donde se encuentran los nanocúmulos [17, 18], cambiándoles la forma [19] o creando estructuras del tipo “core-shell” (un núcleo metálico rodeado por un cascarón de otra fase o compuesto) [20]. En cuanto a las aplicaciones, los metales más utilizados para crear nanocúmulos con aplicaciones ópticas son el Cu, Ag y Au, en tanto que para aplicaciones magnéticas se prefiere el Co y Ni.

Uno de los metales más empleados para producir nanopartículas ha sido el oro y sus propiedades ópticas se han estudiado implantándolo en SiO₂ [21, 22], Al₂O₃ [23–25], MgO [26, 27] y CaF₂ [28]. En SiO₂ las nanopartículas son de forma simétrica y están orientadas aleatoriamente. La RPS se observa alrededor de los 530 nm, como predice la teoría de Mie. Para las partículas más pequeñas el plasmón es relativamente débil, ligeramente ensanchado y corrido hacia energías más altas (menores longitudes de onda), debido al confinamiento cuántico.

Introducción

Efectos similares se han observado para NC de Ag en SiO₂ [24, 29, 30], donde la banda de la resonancia del plasmón de superficie se localiza entre 400 y 410 nm. Las distribuciones de tamaño de los NC de Ag tienden a ser bimodales, con los tamaños más grandes localizados al final de la zona implantada. Estos NC más grandes provocan un ensanchamiento de la RPS y la formación de bandas de absorción de altos órdenes de magnitud, ubicadas a energías menores. Otros NC metálicos que se han obtenido por implantación de iones en SiO₂ que muestran una RPS consistente con la teoría de Mie son: Cu, Sn, Zn, Fe, Mn, Ti, Ga, Cr y Pb [31–37].

La mayoría de los trabajos que utilizan implantación de iones la realizan a bajas energías, pero para implantaciones más profundas hay menor cantidad de publicaciones, por lo que es un campo relativamente nuevo para estos estudios. Con el implantador del Acelerador Peletrón del Instituto de Física de la UNAM se puede efectuar la irradiación de iones de alta energía (> 1 MeV) y ya se han hecho modificaciones ópticas de sílica pura por implantación de Si y Au [38, 39], habiéndoseles hecho los estudios ópticos y de daños en dicho Instituto. También se estudiaron los daños producidos al implantar y la evolución de los iones implantados con la temperatura y en diferentes atmósferas (fundamentalmente para especies de Ag y Au) [40, 41].

En nuestro trabajo estudiamos los nanocúmulos de cobre porque sus propiedades ópticas han sido menos estudiadas que las de la plata o el oro, en parte debido a que el pico de absorción asociado a la RPS del cobre es mucho más débil que en los otros dos casos. Otro fenómeno que hace interesante al cobre es que su interacción química con los elementos de la matriz de sílica es mayor que en el Ag y Au, por lo que la posibilidad de formación de óxidos es mayor. Así, mientras los NC de Cu formados en sílica absorben fuertemente la luz en la RPS alrededor de 560 nm [41–43] los óxidos de cobre son semiconductores con una banda directa de 2 eV en el caso del óxido cuproso (Cu₂O) [47] y una banda indirecta de 1.4 eV para el óxido cúprico (CuO) [48, 49], por lo tanto, es de esperar que la presencia de estos óxidos afecte las propiedades ópticas de las muestras.

Se ha observado que la implantación de iones de Cu generalmente produce una distribución bimodal [50,51]. Esto se debe a la difusión de la especie implantada, a

Introducción

la distribución de energía depositada por el ión y la migración de defectos ocurridos durante la implantación misma. Todos estos efectos son influenciados por las condiciones de implantación, especialmente la potencia por unidad de área. Para la generación de nanocúmulos, una cuestión importante es poder controlar la distribución de los iones implantados. De acuerdo a simulaciones por método de Montecarlo usando el programa SRIM [52] la distribución de iones de cobre implantados en sílica no debería ser bimodal, sino algo semejante a una gaussiana. Por lo tanto es importante poder determinar que condiciones de implantación nos permitan poder obtener distribuciones lo más gaussiano posible. Esto es, poder controlar mejor el proceso de implantación de iones y su distribución dentro de la matriz de sílica para lograr las mejores condiciones para la formación de nanocúmulos.

En este estudio investigaremos la formación de nanocúmulos de cobre en matrices de sílica, sintetizados por medio de la implantación de iones a energías de 2 MeV y aplicando tratamientos térmicos bajo diferentes atmósferas; también los cambios que estos provocan en las propiedades ópticas de la muestra. Se trabajará en la determinación de la cantidad y distribución de los cúmulos y defectos creados y las cantidades de óxidos de Cu que se forman, así como su dependencia del tratamiento térmico y la atmósfera de calentamiento.

Los objetivos de este trabajo son:

- Determinar los parámetros de implantación para obtener una distribución en profundidad del Cu lo más gaussiano posible.
- Obtener las condiciones para sintetizar nanocúmulos de Cu que produzcan la RPS más intensa posible y con las condiciones de implantación señaladas en el punto anterior.
- Determinar las formas y distribución de tamaños de los nanocúmulos de Cu, especialmente en las muestras donde se obtiene la RPS más intensa.

Las muestras son implantadas a temperatura ambiente bajo condiciones controladas y posteriormente son sometidas a tratamientos térmicos en atmósfera oxidante (Aire) o reductora (50% N₂ + 50% H₂) para lograr la nucleación.

Introducción

La absorción de los defectos de la sílica ópticamente activos (por ejemplo los centros B_2) y de la RPS de los nanocúmulos se estudió por medio de Absorción Óptica (AO) y los defectos paramagnéticos (por ejemplo los E') por medio de la Resonancia Paramagnética de Electrones (EPR). Para estudiar la distribución de los iones implantados dentro de la muestra empleamos la Retrodispersión de Rutherford (RBS).

Para la caracterización de la composición y forma de los nanocúmulos se utilizan varias técnicas. Pero debido a las propiedades de la distribución de iones de Cu dentro de la matriz de sílica, su análisis resulta ser más complicado que en los casos típicos donde las nanopartículas se encuentran en la superficie o vacío.

Las características de la red cristalina de los NCs y su forma, se observaron por medio de la Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).

El entorno químico de los átomos de Cu se estudió por medio de Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS). Por su parte la distribución promedio de tamaños de las nanopartículas se determinó empleando la Dispersión de Rayos X con Incidencia Rasante a Ángulos Pequeños (Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering, GISAXS). A diferencia de la microscopía electrónica, esta técnica relativamente reciente nos da información representativa de toda la muestra y no solamente de una pequeña porción. Esta técnica debió ser aplicada debido a las características propias de las muestras estudiadas que no nos permitieron analizarlas por medios más convencionales, como el SAXS. Los resultados experimentales se comparan con simulaciones, realizadas utilizando la Teoría de Mie (TM) [1] y la Aproximación del Dipolo Discreto (ADD) [53].

La presente tesis consta de 4 capítulos, en el primero de ellos se describen las propiedades ópticas de la sílica y los efectos de la implantación en la matriz; en el segundo abordamos el proceso de formación y crecimiento de los nanocúmulos, así como sus propiedades ópticas. El tercer capítulo está dedicado a describir las técnicas experimentales que se emplearon y el cuarto se ocupa de los resultados experimentales obtenidos y la discusión de los mismos. También incluimos un anexo explicando el método multicapas que empleamos para simular las imágenes de microscopía electrónica de transmisión.

Referencias

1. G. Mie, *Ann. d. Physik* 25 (1908) 377.
2. A.L. Stepanov and R.I. Khaibullin, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 7 (2004) 108-125.
3. H. Back, and N. Neuroth (Eds). "The properties of optical glass", Springer-Verlag, Berlin (1995).
4. B. Satpati, J. Ghatak, B. Joseph, T. Som, D. Kabiraj, B.N. Dev, P.V. Satyam, *Nucl. Instrum. and Meth. B* 244 (2006) 278.
5. D. Buso, M. Guglielmi, A. Martucci, G. Mattei, P. Mazzoldi, C. Sada, M.L. Post, *Nanotechnology* 17 (2006) 2429.
6. O.A. Yeshchenko, I. M. Dmitruk, A. M. Dmytruk, A.A. Alexeenko, *Materials Science and Engineering B* 137 (2007) 247.
7. G. Kellermann, A.F. Craievich, *Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics* 70 (2004), art. no. 054106.
8. S. Link, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8410.
9. H.B. Liao, Weijia Wen, G.K.L. Wong, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 4485.
10. D. Dalacu, L. Martinu, *J. Appl. Phys* 87 (2000) 228.
11. J.-M. Lamarre, Z. Yu, C. Harkati, S. Rooda, L. Martinu, *Thin Solid Films* 479 (2005) 232.
12. A. Meldrum, L.A. Boatner and C.W. White, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 178 (2001) 7-16.
13. A.L. Stepanov, V. N. Popov, and D.E. Hole, *Glass Physics and Chemistry* 28 (2002) 90.
14. U. Kreibig and M. Vollmer, "Optical Properties of Metal Clusters" (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1995).
15. F. Gonella and P. Mazzoldi, "Metal nanocluster composite glasses", in: H.S. Nalwa (Ed), "Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology", Vol. 4, Academic, S. Diego. 1999, pp. 81-158.
16. Z. Liu, C. Lee, V. Narayan, G. Pei, E.C. Kan, *IEEE*, 49 (2002) 1606.
17. H. Amekura, K. Kono, Y. Takeda and N. Kishimoto, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 153105.
18. Y. Takeda, C.G. Lee and N. Kishimoto, *Nucl. Instrum. and Meth. B* 191 (2002) 422.
19. S. Roorda, T. van Dillen, A. Pollman, C. Graf, A. van Blaaderen and B.J. Kooi, *Adv. Mater.* 16 (2004) 235.
20. A. L. Stepanov, U. Kreibig, D.E. Hole, R. I. Khaibullin, I.B. Khaibullin and V.N. Popov, *Nucl. Instrum. and Meth. B* 178 (2001) 120.
21. C.W. White, D.S. Zhou, J.D. Budai, R.A. Zuhr, R.H. Magruder, D.H. Osborne, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 316 (1994) 499.
22. R.H. Magruder III, L. Yang, R.F. Haglund Jr., C.W. White, R. Dorsinville, R.R. Alfano, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 1730.

Introducción

23. C.W. White, D.K. Thomas, R.A. Zuhr, J.C. McCallum, A. Pogany, R.F. Haglund, R.H. Magruder, and L. Yang, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 268 (1992) 331.
24. C.W. White, D.K. Thomas, D.K. Hensley, R.A. Zuhr, J.C. McCallum, A. Pogany, R.F. Haglund, R.H. Magruder and L. Yang, *Nanostructured Materials* 3 (1993) 447.
25. D.O. Henderson, R. Mu, Y.S. Tung, M.A. George, A. Burger, S.H. Morgan, C.W. White, R.A. Zuhr and R.H. Magruder, *J. Vac. Sci. Technol. B* 13 (1995) 1198.
26. A. Ueda, Y.S. Tung, M. Wu, W.E. Collins, D.O. Henderson, C.W. White, R.A. Zuhr, J.D. Budai, A. Meldrum, P.W. Wang and X. Li, *Nucl. Instr. Meth. B* 141 (1998) 261.
27. R.L. Zimmerman, D. Ila, E.K. Williams, S. Sarkisov, D.B. Poker, and D.K. Hensley, *Nucl. Instr. Meth. B* 141 (1998) 308.
28. D.O. Henderson, Y.S. Tung, A. Ueda, R. Mu, Y. Xue, C. Hall, W.E. Collins, C.W. White, R.A. Zuhr, J.G. Zhu and P.W. Wang, *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (1996) 1199.
29. M. Antonella, G.W. Arnold, G. Battaglin, R. Bertonecello, E. Cattaruzza, P. Colombo, G. Mattei, P. Mazzoldi and F. Trivillin, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 457.
30. Z. Liu, H. Li, X. Feng, S. Ren, H. Wang, Z. Liu and B. Lu, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 1913.
31. E. Johnson, A. Johansen, L. Sarholdt and U Dahmen, *Nucl. Instr. Meth. B* 148 (1999) 1034.
32. L.C. Nistor, J. Van Landuyt, J.D. Barton, D.E. Hole, N.D. Skelland and P.D. Townsend, *J. Non-Cryst. Sol.* 180 (1995) 266.
33. J. Stark, R.A. Weeks, D.L. Kinser and R.A. Zuhr, *J. Non-Cryst. Sol.* 95&96 (1987) 685.
34. R.H. Magruder III, D.O. Henderson, S.H. Morgan and R.A. Zuhr, *J. Non-Cryst. Sol.* 152 (1993) 258.
35. Y. Takeda, T. Hioki, T. Mohohiro, S. Noda and T. Kurauchi, *Nucl. Instr. Meth. B* 91 (1994) 515.
36. G. Whichard, H. Hosono, R.A. Weeks, R.A. Zuhr and R.H. Magruder III, *J. Appl. Phys.* 67 (1990) 7526.
37. Z. Pan, S.H. Morgan, D.O. Henderson, S. Park, R.A. Weeks, R.H. Magruder III and R.A. Zuhr, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 316 (1994) 469.
38. A. Oliver, J.C. Cheang-Wong, A. Crespo, J.M. Hernández, C. Solis, E. Muñoz, R. Espejel-Morales, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 1574.
39. J.C. Cheang-Wong, A. Oliver, A. Crespo, J.M. Hernández, E. Muñoz, R. Espejel-Morales, *Nucl. Instr. And Meth. B* 162-163 (2000) 1058.
40. J.C. Cheang-Wong, A. Oliver, J. Roiz, J.M. Hernández, L. Rodríguez-Fernández, J. G. Morales, A. Crespo-Sosa, *Nucl. Instr. And Meth. B* 175-177 (2001) 490-494.

Introducción

41. A. Oliver, J.C. Cheang–Wong, J. Roiz, J.M. Hernández, L. Rodríguez–Fernández, A. Crespo–Sosa, E. Muñoz, Nucl. Instr. and Meth. B 191 (2002) 333.
42. H. Hosono, Phys. Rev. Lett. 74 (1994) 110.
43. R.H. Magruder III, R.A. Zuhr, R.A. Weeks, Nucl. Instr. and Meth. B 59–60 (1991) 1308.
44. R. Zimmerman, D. Ila, E. Williams, B. Gasic, A. Elsamadicy, A. Evelyn, D. Poker, D. Hensley, D. Larkin, Nucl. Instr. Meth. B 166–167 (2000) 892.
45. H. Fukuzawa, H. Yuasa, S. Hashimoto, K. Koi, H. Iwasaki, M. Takagishi, Y. Tanaka, M. Sahashi, IEEE Trans. Magn. 40 (2004) 2236.
46. P.L. Hansen, J.B. Wagner, S. Helveg, J.R. Rostrup–Nielsen, B.S. Clausen, H. Topsøe, Science 295 (2002) 2053.
47. S.J. Pearton, C.R. Abernathy, M.E. Overberg, G.T. Thaler, D.P. Norton, N. Theodoropoulou, A.F. Hebard, Y.D. Park, F. Ren, J. Kim, L.A. Boatner, J. Appl. Phys. 93 (2003) 1.
48. J.Y. Kim, J.A. Rodriguez, J.C. Hanson, A.I. Frenkel, P.L. Lee, J. of the Amer. Chem. Soc. 125 (2003) 10684.
49. C.G. Ribbing and A. Roos, “Handbook of Optical Constants of Solid”, 11th edition (E. D., Palik, 1991), Vol. 1, p.875.
50. F. Gonella, Nucl. Instr. and Meth. B 166 (2000) 831.
51. U. Pal, A. Bautista-Hernández, L. Rodríguez-Fernández and J.C. Cheang-Wong, Journal of Non-Crystalline Solids. 275 (2000) 65.
52. J. F. Ziegler, “The Stopping and Range of Ions in Matter”, vols. 2-6, Pergamon Press, 1977-1985.
53. B. T. Draine, J. Astrophys., 333 (1988) 848–872.

Capítulo 1: Propiedades ópticas de la sílica y efectos de la implantación	1
1.1. Propiedades ópticas de la sílica	1
1.2. Estructura del SiO₂	2
1.3. Defectos puntuales	3
1.3.1. Centros E'	3
1.3.2. Centros Relacionados con Deficiencias de Oxígeno (ODC I)	5
1.3.3. ODC II (Centros B ₂)	5
1.3.4. NBOHC (Nonbridging-Oxygen Hole Centers)	6
1.3.5. Radical Peroxyl (POR)	6
1.3.6. Hueco auto atrapado (STH – Self-Trapped Hole)	7
1.4. Implantación en SiO₂	7
1.5. Cambios en el índice de refracción	10
1.6. Propiedades ópticas de los defectos de la sílica	11
Referencias	12

Capítulo 1: Propiedades ópticas de la sílica y efectos de la implantación

1.1. Propiedades ópticas de la sílica

El dióxido de silicio es un excelente aislante que se utiliza ampliamente en dispositivos electrónicos. La enorme banda prohibida de 9 eV entre la banda de valencia y la banda de conducción es responsable de su alta transparencia en el visible y el ultravioleta, a la vez que le confiere su cualidad de aislante excepcional. Estas dos características junto con su alta compatibilidad con el silicio de los dispositivos electrónicos y excelentes propiedades mecánicas, son precisamente las que lo hacen tan atractivo para la industria microelectrónica actual.

1.2. Estructura del SiO_2

El dióxido de silicio puro puede ser cristalino (cuarzo, coesita, moganita, keatita, cristobalita y tridymita), amorfo (sílica) o poroso. Todas estas formas polimórficas están constituidas por celdas básicas de SiO_4 en forma de tetraedro con el átomo de Si en el centro y cuatro átomos de O en los vértices. Estos tetraedros se unen en el espacio a través de puentes de oxígeno Si-O-Si, con fuertes enlaces direccionales, formando anillos. En la figura 1.1a se muestra la representación espacial de la unión de dos tetraedros SiO_4 y en la figura 1.1b se muestra esquemáticamente la estructura bidimensional de anillos para el cuarzo. La cantidad de átomos de Si que componen los anillos sigue una estadística que depende de la estructura del SiO_2 que se analice. En el cuarzo, la tridymita y la cristobalita, cada anillo contiene 6 átomos de Si, mientras que en el amorfo existen distribuciones de anillos generalmente de entre 3 y 8 miembros; en las otras formas cristalinas los anillos varían entre 4 y 12 miembros.

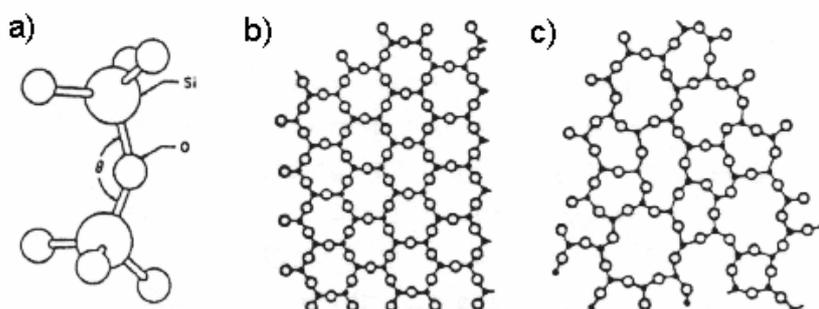


Figura 1.1. Estructura del SiO_2 . a) Enlace entre tetraedros. Esquema bidimensional de la estructura del SiO_2 b) cuarzo, c) sílica (tomado de la referencia 1).

La estructura de la sílica amorfa suele ser más abierta que la de las formas cristalinas [1, 2], como se muestra en las figuras 1.1b y 1.1c y por consiguiente su densidad suele ser menor. Mientras en $\alpha\text{-SiO}_2$ (cuarzo cristalino) el ángulo entre los tetraedros SiO_4 (Si-O-Si) está bien definido (144°), en sílica este ángulo toma valores entre 120° y 180° con un máximo alrededor de 150° [1]. Sin embargo, el ángulo O-Si-O permanece prácticamente invariable en 109.5° . La relativa invarianza del ángulo O-Si-O en SiO_2 amorfo, fue demostrada por estudios de centros de

defectos [3], los que mostraron variaciones aleatorias en este ángulo de $\sim \pm 0.7^\circ$, incluso en sitios de vacancias de oxígeno.

1.3. Defectos puntuales

La presencia de defectos en el SiO_2 , generados tanto durante la fabricación como por tratamientos externos, degrada sus características de transparencia y baja conductividad puesto que los estados localizados de los defectos se encuentran dentro de la brecha energética [3]. Más aún, el contenido de OH en el SiO_2 puede afectar la formación de defectos y la transformación de precursores de defectos existentes en SiO_2 [4,5]. Se ha observado que iones energéticos implantados en SiO_2 generan defectos puntuales por desplazamiento de oxígeno, tales como centros E' y B_2 [6–9].

La implantación de iones a altas energías en SiO_2 genera una amplia gama de defectos puntuales en el material, algunos de los cuales a su vez son precursores de otros. La formación de defectos implica un aumento en la energía del sistema implantado, el cual tenderá a eliminarlos al buscar nuevamente el mínimo de energía en el equilibrio termodinámico. La velocidad con que desaparecen los defectos es función de la temperatura del material y también de la presencia de otros defectos y de la composición. Algunos defectos son creados por procesos directos de colisión y otros por procesos radiolíticos y por eso la formación de cada tipo de defecto en particular depende mucho del tipo de radiación (fotones, e^- , n , partículas cargadas pesadas, etc.) que incida en el material. A continuación describiremos algunos de los defectos del SiO_2 que son de interés para nuestro trabajo.

1.3.1. Centros E'

Los centros E' (figura 1.2e) son los defectos intrínsecos más estudiados del SiO_2 . Este término genérico se usa para describir diferentes variantes paramagnéticas de defectos puntuales que se encuentran en el cuarzo y en la sílica, relacionados con un espín desapareado producido por una vacancia de oxígeno. En el caso de la fase vítrea este término también denota cualquier centro que contenga un espín

desapareado en un orbital sp^3 de un átomo de Si que tenga un número de coordinación 3 [10].

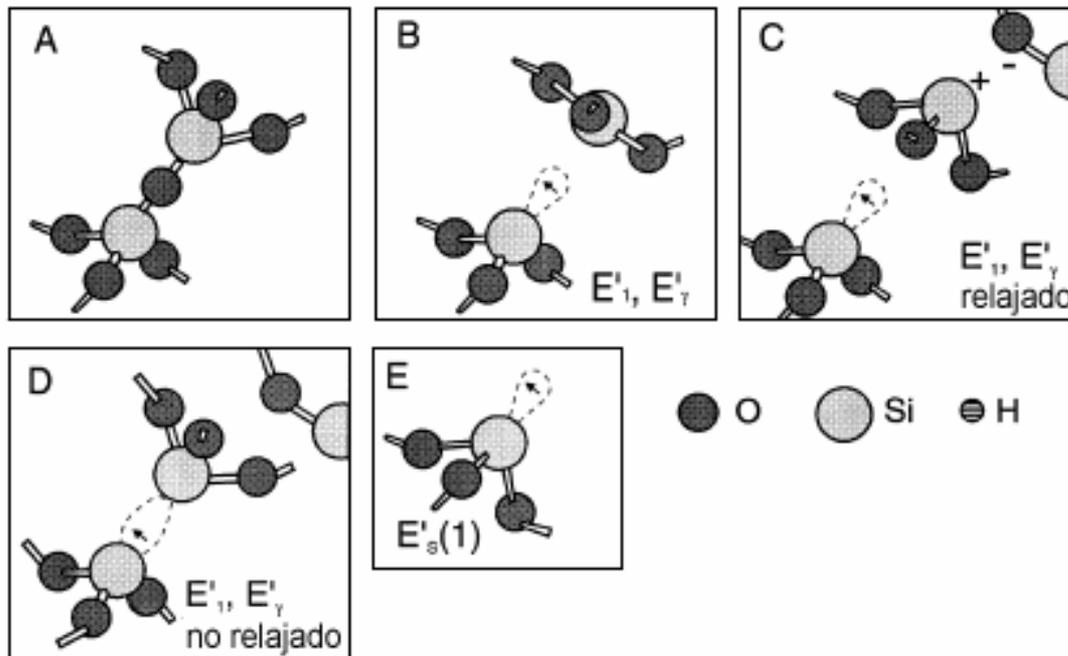


Figura 1.2: Algunas variantes de los centros E' en SiO_2 , a) Fragmento de una red perfecta, b) Vacancia de oxígeno asimétricamente relajada con un electrón desapareado localizado en un orbital SP^3 (modelo clásico de los centros E'), c) Refinación del modelo de los centros E' mostrando una relajación hacia fuera del átomo de Si cargado positivamente, d) El mismo centro mostrado en el estado metaestable del "dímero de Si", e) Átomo de Si con número de coordinación 3 y un electrón desapareado (Centro E') (tomado de la referencia 1).

La señal de EPR de un centro E' se reportó por primera vez en 1956 [11] y se atribuyó a un portador de carga atrapado en una vacancia de oxígeno. Este electrón desapareado en la vacancia de oxígeno sufre una fuerte interacción hiperfina con un solo átomo de Si. Esto se explica por una relajación asimétrica de la vacancia, con espín localizado en un átomo de Si y el otro átomo relajado en el plano de los 3 oxígenos ligados [12, 13] (figura 1.2b). Este modelo fue luego refinado incluyendo la interacción con un átomo de O vecino (figura 1.2c y 1.2d). En este caso se encontró que el átomo de Si cargado positivamente se aleja aún más de la vacancia [14], incrementando la distancia entre los 2 átomos de Si hasta 4.5 Å.

1.3.2. Centros Relacionados con Deficiencias de Oxígeno (ODC I)

En 1957 se encontró una banda de absorción óptica localizada en 7.6 eV e inicialmente se le llamó "Banda E". El origen de esta banda permaneció sin explicar por mucho tiempo, debido a su localización en la difícil zona de la región espectral del ultravioleta y a la ausencia de señal de EPR. Esta banda fue tentativamente asignada a enlaces Si-Si [15], y fue confirmado posteriormente [16] que es provocada por un defecto relacionado con una deficiencia de oxígeno (ODC (I)), donde los átomos de Si se relajan, formando enlaces Si-Si (figura 1.3a). Más recientemente se demostró que el ODC (I) en el SiO₂ cristalino puede crearse como un defecto de Frenkel por excitación electrónica [17].

1.3.3. ODC II (Centros B₂)

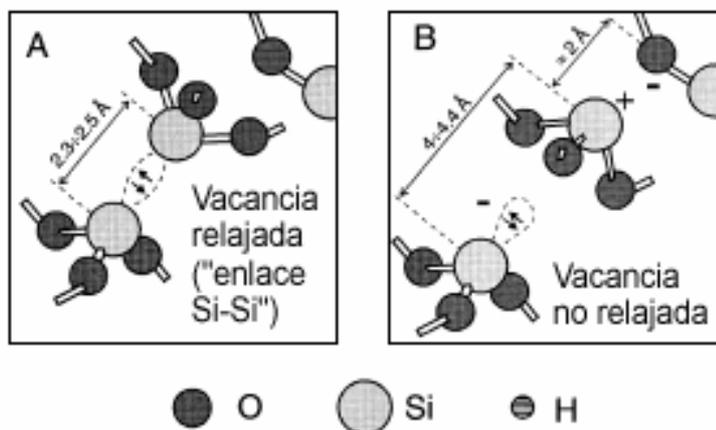


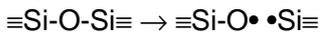
Figura 1.3: Vacancias de oxígeno relajada (a) y no relajada (b) en sílica, sugeridas como modelos de los defectos ODC(I) y ODC(II) respectivamente (tomado de la referencia 1).

A mediados de los años 50 se descubrió en SiO₂ una banda de absorción óptica, inducida por irradiación con neutrones y localizada alrededor de los 5.0 eV (centros B₂) y una banda relacionada con impurezas localizada alrededor de los 5.2 eV. Estudios iniciales en vidrios implantados indicaron que esta banda relacionada con las impurezas se debía a iones de Ge y a deficiencia de oxígeno [18]. Finalmente se confirmó la naturaleza intrínseca de los centros B₂ por las grandes intensidades de esta banda en sílica pura implantada con iones [19]. El defecto correspondiente se suele asignar a un defecto relacionado con una deficiencia de oxígeno (ODC (II)).

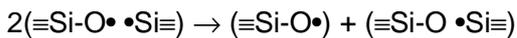
Fue asignado inicialmente a una vacancia de oxígeno y luego confirmado mediante una correlación entre la intensidad de la banda de emisión de 4.4 eV asociada y la concentración de centros E' detectados por EPR [20] (figura 1.3b).

1.3.4. NBOHC (Nonbridging-Oxygen Hole Centers)

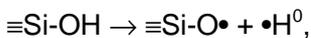
Este defecto, caracterizado por la estructura $\equiv\text{Si-O}\cdot$, puede resultar de la fisión de enlaces Si-O-Si que se encuentran tensionados, de la siguiente forma:



La segunda entidad del lado derecho de la ecuación es una forma adicional de centro E'. Esta pareja cercana de NBOHC-E' no se puede observar por EPR, pero una fracción de estos puede llegar a convertirse en centros visibles por EPR, por medio de procesos posteriores de reacondicionamiento de electrones, como el que se muestra a continuación:



Estos procesos pueden ocurrir en sílicas compactadas por presión y en fibras de sílica producidas por enfriamiento rápido. En sílicas con alto contenido de OH ocurre una reacción radiolítica que produce NBOHC:



donde ambas especies son paramagnéticas y pueden ser observadas por EPR [21].

1.3.5. Radical Peroxyl (POR)

Este defecto tiene la forma $\equiv\text{Si-O-O}\cdot$ y puede ser creado en sílica de varias formas; a continuación se mencionan las dos más aceptadas. La primera de ellas está relacionada con el calentamiento de la sílica a una temperatura alrededor de los 500 K, esta temperatura está relacionada con la difusión térmicamente activada de las moléculas de O_2 , una de estas moléculas puede reaccionar con un centro E', dando origen a un radical peroxy (figura 1.4a). El otro mecanismo de formación es la ruptura de un enlace peróxido y el posterior atrapamiento de un hueco (figura 1.4b). Este modelo implica que ya existan en el SiO_2 enlaces peróxido, probablemente como miembros de pares de defectos de Frenkel, de los que también forman parte

vacancias de oxígeno (como enlaces Si-Si, que dan origen a centros E') como miembros complementarios [22].

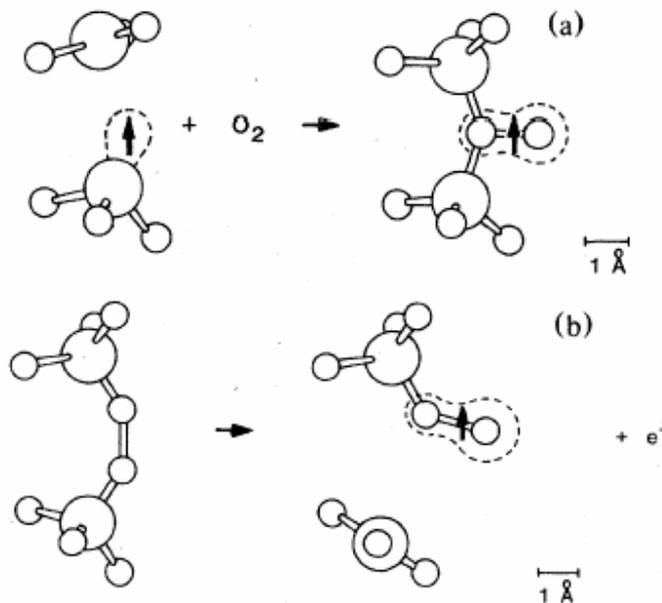


Figura 1.4. Modelos de la formación del radical peroxy. a) una molécula intersticial de oxígeno reacciona con un centro E', b) ruptura del enlace y atrapamiento de un hueco en el sitio de un enlace peróxido (tomado de la referencia 3).

1.3.6. Hueco auto atrapado (STH – Self-Trapped Hole)

Dos variantes extremas de este defecto han sido encontradas. La primera de ellas consiste en un hueco atrapado en un puente normal de oxígeno ($\equiv Si-O^{\bullet}-Si \equiv$). La otra se sugiere que consiste en un hueco deslocalizado sobre dos oxígenos enlazados [23].

1.4. Implantación en SiO_2

La implantación de iones es un método para introducir elementos en el interior de una matriz y el cual resulta ventajoso para obtener NC metálicos embebidos en SiO_2 . Este consiste en irradiar un material o blanco con iones, los cuales al moverse en su interior van perdiendo velocidad hasta quedar alojados en el interior del material. La disminución de la velocidad se debe a las colisiones que van sufriendo los iones con los átomos del material. Estas colisiones son procesos de tipo

estocástico por lo que se tendrá que los iones quedarán implantados de acuerdo a una distribución estadística en torno a una profundidad promedio o alcance. Además, dependiendo de la energía de los iones con los que se irradie el blanco lo serán también el alcance promedio y los efectos que se producirán en el blanco. Todo el proceso de implantación producirá daño en la superficie e interior del blanco debido al desplazamiento de átomos de la matriz por las colisiones. Sin embargo, este es un proceso que ocurre fuera del equilibrio termodinámico y por lo tanto irreversible, lo que ofrece la posibilidad de incorporar impurezas más allá del límite de solubilidad en casi cualquier matriz sólida y combinar las características útiles de dos o más fases precipitadas en una estructura bien definida.

Cuando la implantación se realiza a energías de unos cuantos keV los iones prácticamente quedarán cerca de la superficie del material. A medida que aumenta la energía la distribución de elementos implantados irá formándose en una región más profunda del blanco. Para implantaciones a energías del orden de MeV los iones quedan alojados a profundidades del orden de micrómetros, de tal manera que los nanocompuestos que se puedan formar serán más duraderos al quedar protegidos del medio exterior por el mismo material de la matriz y pasan a formar parte del mismo material.

Los procesos que ocurren durante el frenamiento de un ión en el interior de la matriz son todavía motivo de investigación, sin embargo hay dos procesos que dominan: las colisiones con los electrones y por otro lado con los núcleos de los elementos del blanco. Los procesos debidos a colisiones con los electrones dominan a altas velocidades, mientras que los de las colisiones a nivel nuclear lo son a bajas velocidades. En la figura 1.5 se muestran los frenamientos electrónicos y nucleares teóricos [24] que sufren los iones de silicio y cobre en función de su energía al interactuar con un blanco de dióxido de silicio.

Una manera de ver el proceso es que al penetrar en el material con alta energía, los iones pierden rápidamente varios de los electrones que acompañan al núcleo, quedando una partícula fuertemente cargada. Esta partícula interacciona electrodinámicamente con las nubes electrónicas y con los núcleos del material. En este régimen de velocidades por simple estadística, las interacciones con los electrones son mucho más frecuentes que con los núcleos. La energía del ión

incidente se va transfiriendo al material principalmente a través de ionización y excitación de los electrones de la matriz. Esta pérdida de energía del ión ocurre de forma gradual, debido a la pequeña masa de los electrones comparada con la de los iones [26, 27].

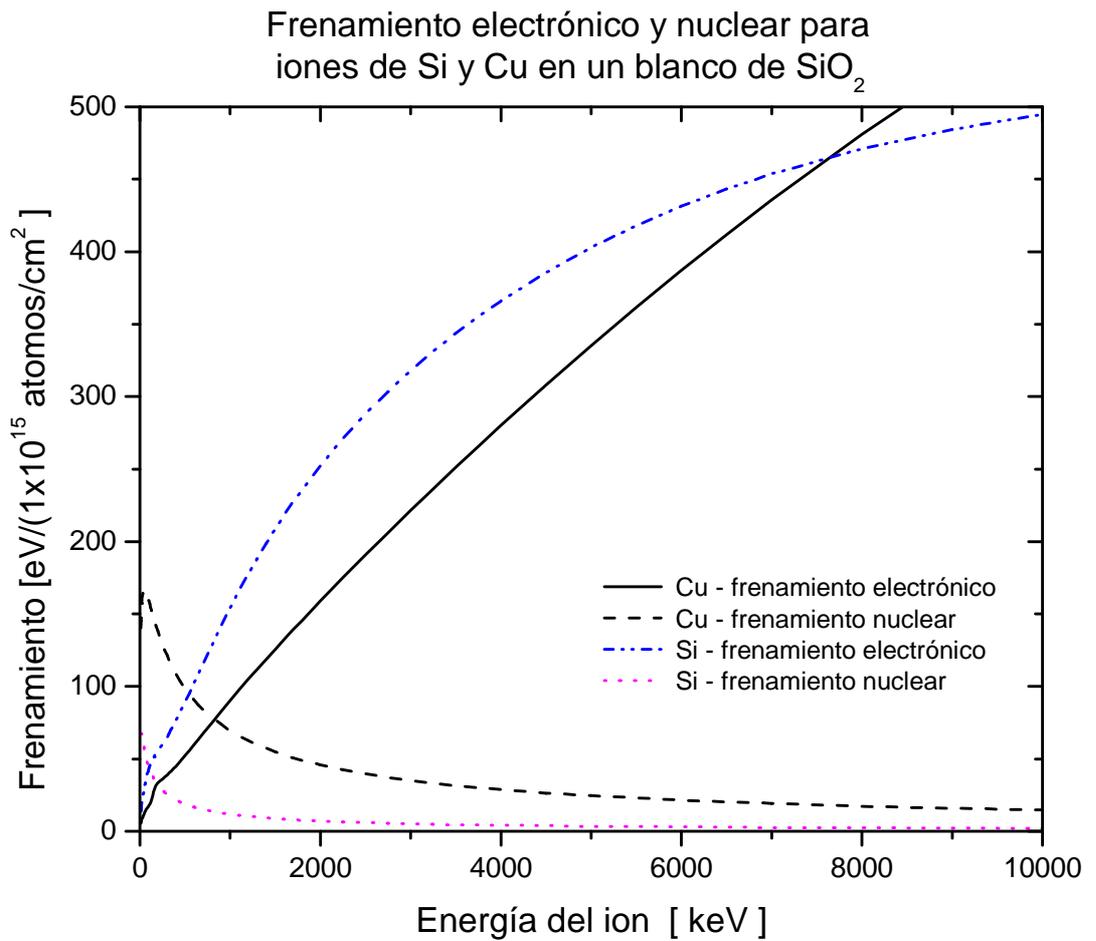


Figura 1.5. Gráfica del frenamiento electrónico y nuclear en función de la energía para iones de Si y Cu que inciden sobre un blanco de SiO₂ (tomado de la referencia 24).

En el intervalo de energía que empleamos en este trabajo ($E_0=2$ MeV), para muchos tipos de iones en su interacción con los sólidos depositan la mayor parte de su energía mediante procesos electrónicos (ionización y excitación). El proceso electrónico es responsable del rompimiento de enlaces atómicos en la matriz.

Cuando el ión tiene una velocidad menor las colisiones atómicas comienzan a ser más relevantes tal como puede verse en la figura 1.5. Así estos procesos dominan cuando el ión ya se encuentra cercano a la región donde va quedar implantado. Aquí el proyectil pierde más energía por colisión debido a que ahora las masas nucleares son comparables y estas colisiones producen mayor cantidad de desplazamiento de átomos en la matriz. De esta manera, el daño que se produzca en esta región será mayor, pues habrá gran cantidad de enlaces rotos y cambios de composición local.

Aunque estos dos tipos de interacciones son comunes a todas las clases de materiales (metales, semiconductores, aislantes), el depósito de energía electrónica para la modificación de propiedades físicas es más significativo en los aislantes debido a que la disipación por conducción de la energía térmica generada es menor. El dióxido de silicio es precisamente un excelente aislante térmico y para entender los fenómenos que tienen lugar durante su implantación con iones, es necesario estudiar su estructura (sección 1.2).

Se puede determinar que durante todo el proceso de implantación se generan en la matriz gran cantidad de defectos, pues los iones incidentes desplazan muchos átomos. Estos defectos puntuales que se crean son de gran interés para nosotros, por una parte, porque introducen niveles permitidos dentro de la banda prohibida del SiO_2 , degradando sus propiedades ópticas y por otra parte porque creemos que juegan un papel fundamental como centros de nucleación y contribuyen a la formación de nanocúmulos durante los tratamientos térmicos.

1.5. Cambios en el índice de refracción

La implantación de iones en vidrios, como en la mayoría de los materiales, genera cambios de volumen, densidad y composición local, inducidos por los defectos que se crean. Al mismo tiempo, los cambios en la densidad provocan cambios en el índice de refracción, en la dureza y en los esfuerzos internos de la matriz. Para la mayoría de los vidrios silicatos, la implantación genera compactación en la zona implantada. Los cambios en el índice de refracción medidos después de implantar metales en sílica comúnmente están en el orden de aumentos del 7 – 8 % y para el caso de iones de cobre se han reportado cambios de hasta el 15% [28].

1.6. Propiedades ópticas de los defectos de la sílica

La gran banda prohibida del SiO_2 permite que la mayoría de los defectos tengan una o más bandas de absorción y/o emisión. Estas bandas se deben a estados asociados a los defectos que se encuentran precisamente en la banda prohibida. Sin embargo, a pesar de haber sido estudiada intensamente, la estructura electrónica de los defectos en el SiO_2 tanto cristalino como amorfo es aún un problema abierto [23,25]. Hoy en día se reconocen dos bandas de absorción asociadas a centros B_2 y E' . Dichas bandas se encuentran localizadas alrededor de 213 nm (5.81 eV) para los E' y 245 nm para los B_2 (5.0 eV) [1–4,23,25]. Estas bandas son las que aparecen más definidas en el intervalo de longitudes de onda de 195 a 800 nm, que es el que nos interesa. La absorción de muchos de los otros defectos aún permanece en discusión [1–4,23,25].

Referencias

1. R.A.B. Devine, J.-P. Duraud, E. Dooryheé, "Structure and Imperfections in Amorphous and Crystalline Silicon Dioxide", John Wiley & Sons, 2000.
2. D. L. Griscom, E. J. Friebele and G. H. Sigel Jr, Sol. St. Commun. 15 (1974) 479.
3. D.L. Griscom. J. Non-Cryst. Solids 73 (1985) 51.
4. D.L. Griscom, M. Stapelbroek and E.J. Friebele. J. Chem. Phys. 78 (1983) 1638.
5. G.W. Arnold. J. Non-Cryst. Solids 179 (1994) 288.
6. M. Antonini, P. Camagni, P. N. Gibson and A. Manara, Rad. Eff. 65 (1982) 41.
7. A. Manara, M. Antonini, P. Camagni and P. N. Gibson A. Manara, Nucl. Instr. and Meth. B 1 (1984) 475.
8. E. Dooryhee, Y. Langevin, J. Borg, J. P. Duraud and E. Balanzat, Nucl. Instr. and Meth. B 32 (1988) 264.
9. H. Hosono and N. Matsunami, Nucl. Instr. and Meth. B 141 (1998) 566.
10. L. Skuja, J. Non-Cryst. Solids 239 (1998) 16-48.
11. R.A. Weeks, J. Appl. Phys. 27 (1956) 1376.
12. R.A. Weeks, J. Non-Cryst. Solids 179 (1994) 1.
13. D.L. Griscom, M. Cook, J. Non-Cryst. Solids 182 (1995) 119.
14. F.J. Feigl, W.B. Fowler, K.L. Yip, Solid State Commun., 14 (1974) 225.
15. E.P. O'Reilly, J. Robertson, Phys. Rev. B, 27 (1983) 3780.
16. H. Imai, K. Arai, H. Imagawa, H. Hosono, Y. Abe, Phys. Rev. B, 38 (1988) 12772.
17. H. Hosono, H. Kawazoe, N. Matsunami, Phys. Rev. Lett., 80 (1998) 317.
18. V. Garino-Canina, Comptes Rendus, 242 (1956) 1982.
19. G.W. Arnold, IEEE Trans. Nucl. Sci., NS20 (1973) 220.
20. C.E. Jones, D. Embree, J. Appl. Phys., 47 (1976) 5365.
21. J. Roiz, "Formación de nanocúmulos por implantación de metales nobles en sílica", Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Instituto de Investigaciones en Materiales (UNAM), 2004.
22. D. L. Griscom, E. J. Friebele, Phys. Rev. B 24 (1981) 4896–4898.
23. D. L. Griscom, Journal of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition, 99 (1991) 916.
24. J. F. Ziegler, "The Stopping and Range of Ions in Matter", vol. 2-6, Pergamon Press, 1977-1985.
25. L. Martin-Samos, Y. Limoge, J.P. Crocombette, G. Roma, N. Richard, E. Anglada, E. Artacho, Phys. Rev. B 71 (2005) 014116.
26. Jorge Rickards Campbell, "La física de las radiaciones en materia" Dirección General de Divulgación de la Ciencia, UNAM, 2001.

Capítulo 1: Propiedades ópticas de la sílica y efectos de la implantación

27. M. Nastasi, J. W. Mayer, J. K. Hirnonen, "Ion-solid interactions: Fundamentals and applications", Cambridge University Press 1996.
28. R. F. Haglund Jr., H. C. Mogul, R. A. Weeks and R. A. Zuhr, J. Non-Cryst. Solids 130 (1991) 326–331.

Capítulo 2: Formación, crecimiento y propiedades ópticas de los nanocúmulos

	15
2.1. Formación de los nanocúmulos	15
2.1.1. Difusión del cobre	15
2.1.1.1. Cálculo del coeficiente de difusión	16
2.1.2. Difusión de gases desde la atmósfera	17
2.1.2.1. Hidrógeno	17
2.1.2.2. Oxígeno	20
2.1.3. Efectos de tamaño	21
2.1.3.1. Temperatura de fusión dependiente del tamaño	22
2.1.3.2. Compresión de los cúmulos al interactuar con la matriz	24
2.2. Propiedades ópticas de los nanocúmulos metálicos	25
2.2.1. Respuesta quasi-estática de los cúmulos esféricos	27
2.2.2. Función dieléctrica de cúmulos metálicos	29
2.2.2.1. Respuesta óptica de electrones libres	30
2.2.2.2. Transiciones interbanda y polarización del núcleo iónico	31
2.2.2.3. Función dieléctrica a partir de resultados experimentales	32
2.2.2.4. Efectos de tamaño sobre la función dieléctrica	32
2.2.3. Influencia del radio en las características de la RPS	32
2.2.4. No-linealidad óptica de tercer orden	33
2.3. Modelos teóricos para estudiar la absorción de la luz por los nanocúmulos metálicos	35
2.3.1. Solución electrodinámica exacta (Teoría de Mie)	35
2.3.2. Solución numérica (Aproximación del Dipolo Discreto)	38
2.3.2.1. Convergencia de la ADD	41
Referencias	43

Capítulo 2: Formación, crecimiento y propiedades ópticas de los nanocúmulos

2.1. Formación de los nanocúmulos

En un sistema a cierta temperatura, donde se encuentren concentraciones de soluto superiores al límite de solubilidad en la matriz, ocurrirá de forma espontánea la condensación de soluto. Dentro de una matriz uniforme y en condiciones en las que se puede descartar la coalescencia, esta condensación ocurre generalmente a través de la formación de cúmulos esféricos.

2.1.1. Difusión del cobre

La teoría del crecimiento de cúmulos esféricos ha sido desarrollada y empleada por numerosos autores [1,2]. Según estas teorías, inicialmente a temperaturas relativamente bajas comparadas con la temperatura de fusión del material bulto, los cúmulos pasan por una etapa predominantemente de nucleación y crecimiento.

La solución analítica exacta del proceso de crecimiento de un cúmulo esférico es muy difícil de obtener. Por tal motivo se han empleado diversas aproximaciones que en mayor o menor medida se acercan a la solución real. Específicamente se quiere resolver la ecuación de campo:

$$D\nabla^2 C = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.1)$$

donde D es el coeficiente volumétrico de difusión (se supone que es independiente de la posición) y $C = C(r, t)$ es el campo de concentración en la matriz alrededor del precipitado. También se debe satisfacer la ecuación independiente de balance del flujo:

$$(C_p - C_l) \frac{dR}{dt} = D \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (2.2)$$

C_p es la composición del precipitado (constante), C_l es la concentración de soluto en la matriz en la interfaz precipitado–matriz y R es el valor de r en esa interfaz.

Cuando se cumple que $(C_P - C_M) \gg (C_I - C_M)$ entonces $R(t)$ es una función que varía muy lentamente con el tiempo y un modo de simplificar la ecuación de campo (2.1) es usando la aproximación de campo invariante en el tiempo (aproximación de Laplace) que supone $\partial C / \partial t = 0$, quedando así la ecuación de Laplace $\nabla^2 C = 0$. Resolviendo para el estado estacionario del cúmulo se obtiene:

$$R = \lambda(Dt)^{1/2}, \text{ donde } \lambda = (-k)^{1/2}, \quad k = 2 \frac{C_I - C_M}{C_P - C_I} \quad (2.3)$$

C_M es la concentración de soluto, lejos del precipitado. Un problema casi idéntico es la disolución del cúmulo. En este caso $R(t=0) = R_0 > 0$, y se obtiene la expresión:

$$R^2 = R_0^2 - kDt \quad (2.4)$$

Debe notarse que k es positivo en la disolución y negativo en el crecimiento.

Estas expresiones de $R(t)$ nos servirán para hacer estimaciones del coeficiente de difusión D del cobre en sílica.

2.1.1.1. Cálculo del coeficiente de difusión

La difusión en sólidos es uno de los problemas teóricos más complejos de la física del estado sólido y la ciencia de materiales. La solución teórica del problema requiere de la difícil determinación de los modos localizados y resonantes en la configuración de equilibrio y en la configuración del punto de ensilladura. Varios factores intervienen en el coeficiente de difusión en sólidos. Sin embargo, en cuanto a la dependencia con la temperatura, experimentalmente se ha determinado [3] que el coeficiente de difusión se comporta en un amplio intervalo de temperatura según la expresión:

$$D = D_0 e^{-E_a/RT} \quad (2.5)$$

donde E_a es la energía de activación para que la partícula venza la barrera de potencial y pase de un sitio a otro, D_0 es la constante de difusión que es independiente de la temperatura, R es la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. A esa forma funcional de D se le denomina relación de Arrhenius. En este enfoque de energías de activación actúa una fuerza de arrastre

sobre los átomos que difunden, a través de la modificación direccional de la energía de activación [3]. Si, por ejemplo, tenemos un potencial que favorece el desplazamiento hacia la derecha de los átomos que difunden, entonces en ese sentido la energía de activación se reduce y en cambio aumenta en el sentido inverso, es decir, hacia la izquierda. La fuerza de arrastre como tal no modifica el coeficiente de difusión en el material [3]. Una fuerza de arrastre puede tener varios orígenes, entre los que se encuentran: gradiente de potencial eléctrico, gradiente de temperatura, gradiente de potencial químico, fuerza centrífuga y gradiente de esfuerzo.

La difusión de los metales nobles en el SiO_2 ocurre mayormente a través del mecanismo intersticial [4,5]. En este mecanismo los átomos de soluto, que se encuentran ocupando sitios intersticiales de la matriz, difunden por medio de saltos de un sitio intersticial a otro vecino. Este mecanismo predomina debido a la poca o ninguna interacción química de estos metales con el SiO_2 [6]. Eso evita que los átomos de metal se conviertan en defectos sustitucionales en la red, que es una condición necesaria para que existan otros mecanismos de difusión.

2.1.2. Difusión de gases desde la atmósfera

Un factor muy importante en nuestro trabajo es la contribución que realiza la atmósfera de calentamiento durante la formación de los nanocúmulos. Para que esto ocurra obviamente es necesario que ocurra cierta difusión de los elementos presentes en la atmósfera hacia el interior de la muestra. En este epígrafe nos concentraremos en estudiar el proceso de difusión de los dos elementos más importantes que se encuentran en las atmósferas que utilizamos para calentar: el oxígeno y el hidrógeno.

2.1.2.1. Hidrógeno

Se han realizado numerosos estudios acerca del proceso de difusión del hidrógeno en la sílica [7–10]. El estudio inicial por Hetherington y Jack [7] mostró que el coeficiente de difusión del hidrógeno en la sílica depende de la concentración de hidrógeno a altas temperaturas. Lee et al. [8,9] midieron el coeficiente de difusión y encontraron 2 regímenes de difusión: el normal y el anormal. Ellos propusieron que las trampas de hidrógeno podían jugar un papel importante para explicar este

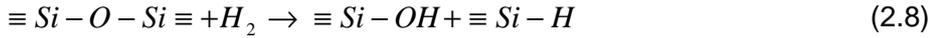
comportamiento. Stone et al. [10] encontraron que el coeficiente de difusión del hidrógeno en si mismo era independiente de la concentración, pero que la reacción del hidrógeno a altas temperaturas con defectos de la red vítrea con exceso de oxígeno produce el hydroxil inmóvil (Si–OH) y provoca el coeficiente de difusión dependiente de la concentración. Esto se explica mediante la reacción:



Probablemente el modelo que goza de más aceptación es el de las trampas de hidrógeno, que se ilustra mediante la reacción:



donde Y es cualquier defecto puntual [11]. Incluso en un material donde no existan estas trampas puede llegar a ocurrir el atrapamiento mediante una reacción con la sílica que genere un par hydroxyl/hidruro [12,13]:



Una suposición muy importante de todos estos modelos de atrapamiento es que la tasa de reacción es tan grande que se establece un equilibrio entre el hidrógeno molecular y las especies inmóviles. También se supone que la cantidad de trampas es grande con respecto a la cantidad de hidrógeno molecular. Si alguna de estas condiciones no se cumplen entonces no ocurre el atrapamiento y la difusión está dominada por la difusión normal del hidrógeno. Es por esto que solo se observa la difusión anormal a temperaturas altas (más de 1000°C).

Lou et al. [14] proponen un modelo de difusión para una sílica con pocas impurezas y defectos (como la nuestra), donde dominen las reacciones como la mostrada en la ecuación 2.8. En este caso se forma igual cantidad de grupos hydroxyl e hidruro y la constante de equilibrio de esta reacción sería:

$$K_{eq} = \frac{C_{OH}^2}{C_{H_2}} \quad (2.9)$$

donde C_{H_2} es la concentración de hidrógeno molecular y C_{OH} es la concentración de grupos hydroxil inmóviles. Se está suponiendo que la concentración de sitios del vidrio que pueden reaccionar con el hidrógeno es alta. Ahora podemos plantear la ecuación de difusión para el hidrógeno cuando los grupos hydroxil están inmóviles:

$$\frac{\partial C_{H_2}}{\partial t} + \frac{\partial C_{OH}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{H_2} \frac{\partial C_{H_2}}{\partial x} \right) \quad (2.10)$$

aquí D_{H_2} es el coeficiente de difusión del hidrógeno molecular libre. La suposición básica en esta ecuación es que la tasa de la reacción es mucho mayor que la de la difusión. Si ahora consideramos que $C_{OH} \gg C_{H_2}$, de forma tal que $\partial C_{H_2}/\partial t$ se pueda despreciar con respecto a $\partial C_{OH}/\partial t$ y sustituimos 2.9 en 2.10 nos queda:

$$\frac{\partial C_{OH}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{H_2} \frac{\partial C_{H_2}}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{2D_{H_2}C_{OH}}{K_{eq}} \frac{\partial C_{OH}}{\partial x} \right) \quad (2.11)$$

De la ecuación 2.11 se ve que el coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}) cuando hay un perfil de grupos hydroxil inmóviles es $D_{ef} = 2D_{H_2}C_{OH}/K_{eq}$.

Lee [8] y Shelby [12] reportan ecuaciones semiempíricas para la concentración de hidrógeno molecular y el coeficiente de difusión del hidrógeno molecular de la forma:

$$C_{H_2} = 1.33 \times 10^{-7} p_{H_2} \exp\left(\frac{6.23 kJmol^{-1}}{RT}\right) [mol/cm^3] \quad (2.12)$$

$$D_{H_2} = 5.65 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-43.35 kJmol^{-1}}{RT}\right) [cm^2/s] \quad (2.13)$$

y van der Steen [13] reporta una ecuación para la concentración de grupos hydroxil de la forma:

$$C_{OH} = 1 \times 10^{-3} p_{H_2}^{1/2} \exp\left(\frac{-72.11 kJmol^{-1}}{RT}\right) [mol/cm^3] \quad (2.14)$$

Si ahora sustituimos estas 3 últimas ecuaciones en la fórmula del coeficiente de difusión efectivo obtenemos:

$$D_{ef} = 3 \times 10^{-7} p_{H_2}^{1/2} \exp\left(\frac{34.99 kJmol^{-1}}{RT}\right) [cm^2/s] \quad (2.15)$$

En todas las ecuaciones anteriores la presión debe estar en atmósferas (atm). Lou [14] demostró experimentalmente que en la difusión de hidrógeno en sílica por debajo de los 1000°C domina el modo normal, con un coeficiente de difusión dado

por la ecuación 2.13, mientras que por encima de esa temperatura domina el modo anormal, con un coeficiente de difusión dado por la ecuación 2.15 (figura 2.1). Estas dos expresiones nos van a permitir realizar simulaciones de cómo ocurre el proceso de difusión del hidrógeno en nuestras muestras.

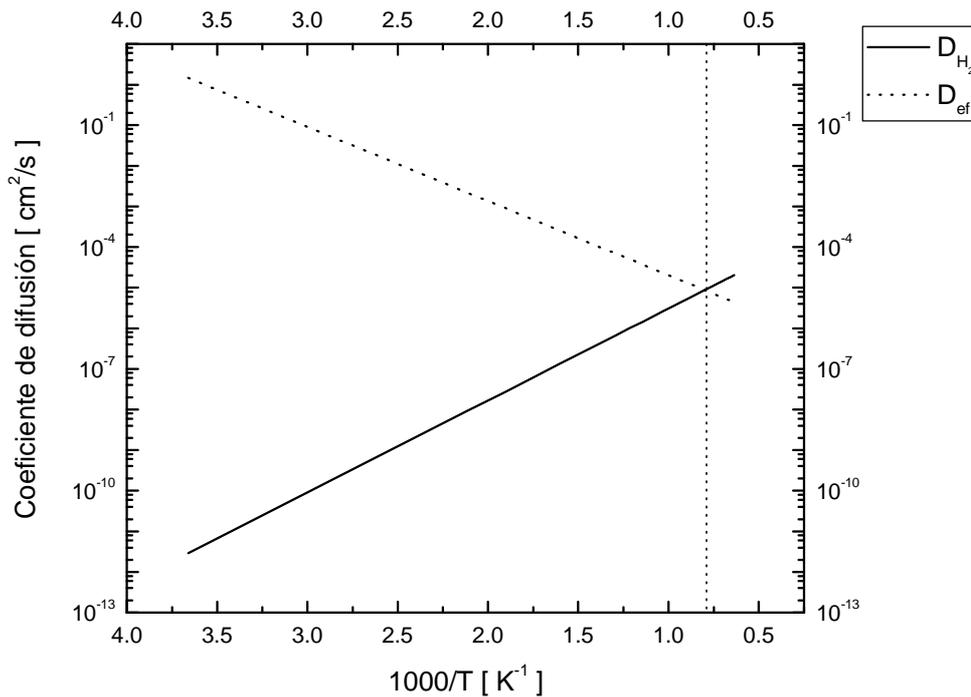


Figura 2.1: Coeficiente de difusión del hidrógeno molecular (línea continua) y coeficiente de difusión efectivo (línea punteada). La difusión normal del hidrógeno domina hasta aproximadamente 1000°C y la difusión anormal a partir de esa temperatura (línea punteada).

2.1.2.2. Oxígeno

Los resultados experimentales del coeficiente de difusión reportados para el oxígeno en la literatura son sumamente contradictorios. El primer estudio de que tenemos noticia fue realizado por F.J. Norton [15] y reporta una energía de activación de aproximadamente 113kJ/mol. Sin embargo estudios posteriores reportan resultados tan disímiles como 453kJ/mol [16], 125kJ/mol [17], 328kJ/mol [18], 241kJ/mol [18]. Un reciente estudio teórico parece explicar la aparente

contradicción de dichos resultados. Roma et al. [20] encontraron, mediante simulaciones ab initio, que existen 4 formas de difusión del oxígeno en SiO₂. La primera forma de difusión es la difusión en modo cerrado o autodifusión, donde el mecanismo dominante es la migración intersticial de pares de Frenkel, este modo es independiente de la presión parcial de oxígeno. Roma estima que esta forma de difusión tiene una energía de activación de 453kJ/mol. Las otras 3 formas transcurren en el modo abierto, donde el coeficiente de difusión depende de la presión parcial de oxígeno. A una presión igual o mayor que la presión ambiental domina la difusión del oxígeno molecular, con una energía de activación estimada de 115–130kJ/mol. Cuando la presión baja de 10⁻⁴ atmósferas comienza a dominar el mecanismo de difusión intersticial y el oxígeno comienza a interactuar con la estructura del SiO₂, formando defectos relacionados con exceso de oxígeno, la energía de activación esperada para este régimen es de aproximadamente 270kJ/mol. Por último cuando la presión está por debajo de 10⁻²⁴ atmósferas la alta cantidad de defectos anula la relación de movilidad y la energía de activación salta hasta 830kJ/mol. El modo en que se realizaron los experimentos antes mencionados coincide con este modelo de difusión propuesto y por lo tanto creemos que en nuestras muestras debe dominar el mecanismo de difusión de oxígeno molecular, por lo tanto en nuestros cálculos utilizaremos el coeficiente de difusión reportado por Norton (porque realizó la medición en condiciones muy similares a las nuestras) de la forma:

$$D_{O_2} = 2.729 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-113 \text{kJmol}^{-1}}{RT}\right) [\text{cm}^2/\text{s}] \quad (2.16)$$

2.1.3. Efectos de tamaño

Durante la formación y crecimiento de cúmulos varios fenómenos asociados a las pequeñas dimensiones de éstos son de extrema importancia en el proceso. Estos van perdiendo importancia a medida que aumentan las dimensiones del cúmulo y nos acercamos a las propiedades físicas del material bulto.

2.1.3.1. Temperatura de fusión dependiente del tamaño

A pesar de que los detalles de cómo ocurre el proceso de fusión en un sólido no han sido completamente esclarecidos, el papel dominante de la superficie externa ha sido enfatizado [21]. Claramente, son de esperar efectos interesantes en materiales con altas relaciones superficie–volumen. A medida que disminuye el tamaño de los cúmulos, esta razón aumenta por lo que el papel que juega la superficie se debe acentuar. Varios autores han detectado disminución del punto de fusión en cúmulos de Au y Ag en el intervalo de tamaño de los nanómetros [22, 23]. Castro et al [23] usaron con éxito un modelo termodinámico simple para explicar sus resultados experimentales. En este modelo la base para la disminución del punto de fusión en cúmulos pequeños es consecuencia directa del gran esfuerzo interno que genera su superficie. La caída de presión a través de la superficie en un cúmulo esférico depende del radio R y de la tensión superficial γ como sigue:

$$P - P_{ext} = \frac{2\gamma}{R} \quad (2.17)$$

Aquí no se ha tenido en cuenta la interacción matriz–cúmulo que también influye en el esfuerzo que actúa sobre el cúmulo.

Expandiendo el potencial químico $\mu(T, P)$ alrededor del valor de bulto, $\mu_0(T_0, P_0)$, usando la diferencia de presión anteriormente mencionada, además de relaciones termodinámicas e igualando los potenciales químicos en las fases líquida y sólida, se obtiene una expresión que contiene la disminución de la temperatura de fusión T_m con el radio, tal como sigue:

$$T_m = T_0 \left(1 - \frac{2}{\rho_s \cdot L \cdot R} \left[\gamma_s - \gamma_l \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right) \quad (2.18)$$

En esta expresión L es el calor latente de fusión en el material bulto, γ_s y γ_l son las tensiones superficiales del sólido y el líquido cerca del punto de fusión, respectivamente, ρ_s y ρ_l son la densidad de masa del sólido y del líquido.

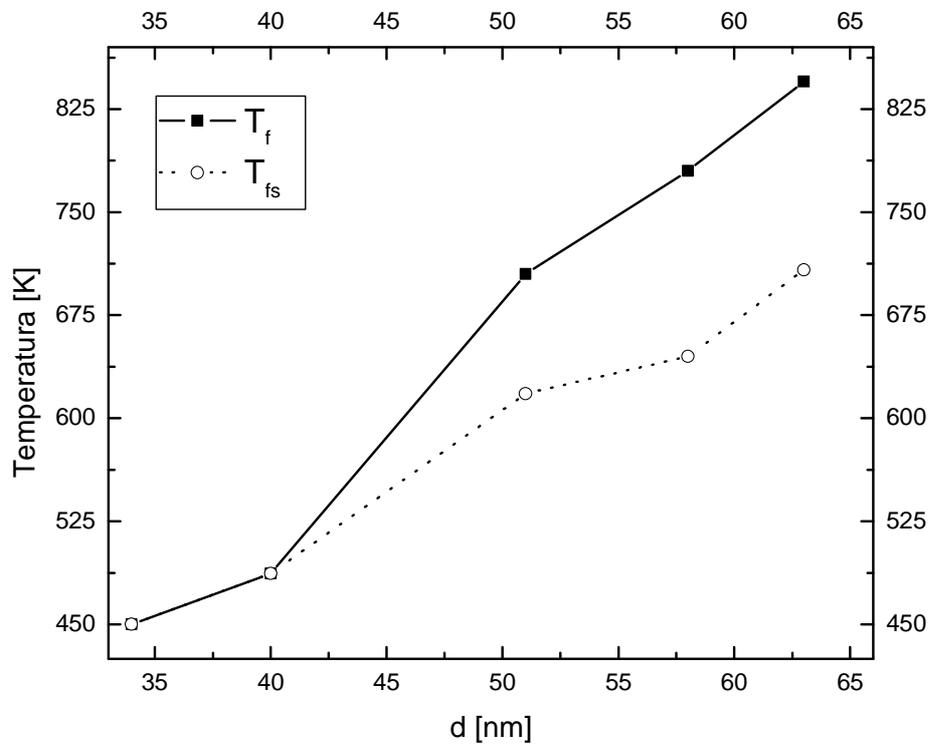


Figura 2.2: Dependencia observada en nanocúmulos de cobre de la temperatura de fusión y la temperatura de fusión superficial del diámetro de la partícula (tomado de la referencia 24).

En el caso del cobre, Yeshchenko et al. [24] han estudiado el proceso de fusión para NC de distintos tamaños. Ellos encontraron experimentalmente que en el Cu la temperatura de fusión disminuye con el diámetro de forma aproximadamente lineal (figura 2.2). También reportan que las partículas mayores ($d > 20nm$) presentan una transición de fase de primer orden (como en el cobre bulto), con un aumento en forma de salto de la resonancia del plasmón de superficie (RPS). Por otra parte en la fusión de las partículas más pequeñas ($d < 20nm$) no se observa ninguna transición de fase de primer orden y el proceso ocurre de forma continua.

2.1.3.2. Compresión de los cúmulos al interactuar con la matriz

La tensión superficial de un cúmulo esférico genera presión sobre éste (vea la expresión 2.17) lo que a su vez en los cúmulos cristalinos conlleva a la disminución del parámetro de red. Para partículas esféricas con red cúbica esta disminución se puede expresar como:

$$\Delta a = -\frac{2}{3} \frac{a \kappa f}{R} \quad (2.19)$$

donde a es el parámetro de red, R es el radio del cúmulo, κ es el módulo de elasticidad y f es el esfuerzo superficial, que se define como

$$f = \gamma + A \frac{d\gamma}{dA} \quad (2.20)$$

siendo γ la tensión superficial y A el área superficial del cúmulo. En el coeficiente de tensión superficial, lógicamente interviene la interacción con los átomos internos y con los de la matriz. En estas condiciones si se grafica el parámetro de red contra el inverso del radio, obtendríamos una recta con pendiente negativa.

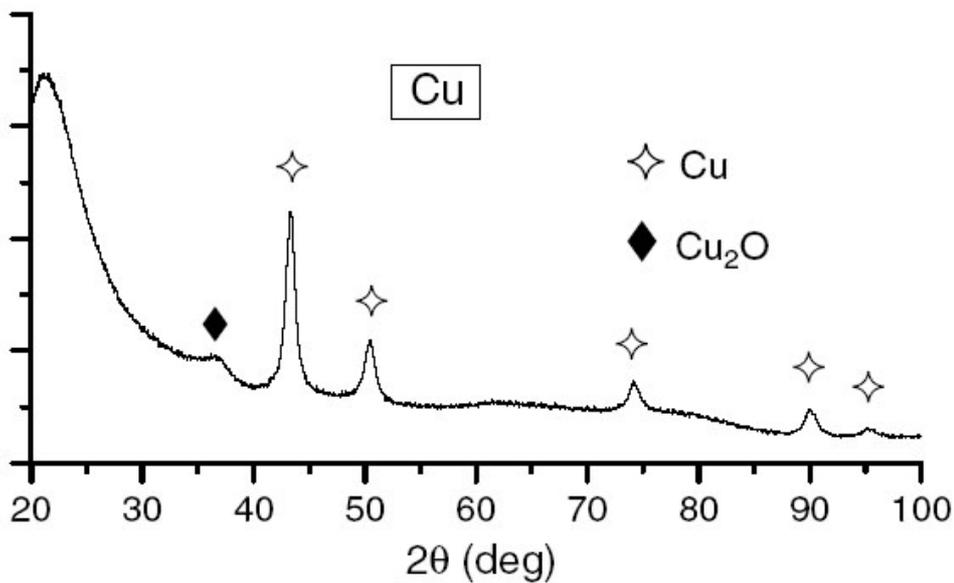


Figura 2.3. Espectro de difracción de rayos X con incidencia rasante, a partir del cuál se puede determinar que los NC de cobre, embebidos en sílica, prácticamente conservan un parámetro de red igual al del cobre bulto (tomado de la referencia 25).

Sin embargo este efecto no debe afectarnos mucho, pues G. Mattei et al. [25] encontraron que en los nanocúmulos de cobre embebidos en sílica el parámetro de red permanece prácticamente igual al del metal bulto (figura 2.3), lo que coincide con nuestras propias observaciones.

2.2. Propiedades ópticas de los nanocúmulos metálicos

Las propiedades físicas de los cúmulos son intermedias entre las de los átomos y las de los sólidos. Evidentemente, estas propiedades van cambiando de un átomo a un dímero, a un trímero y así sucesivamente (aunque no de forma lineal) con el aumento del número de átomos hasta alcanzar las propiedades físicas del sólido, por lo que el intervalo de variación es amplio. En particular las propiedades ópticas varían con el tamaño y la geometría del cúmulo. Esta dependencia es conocida como *efectos cuánticos de tamaño*. En la figura 2.4 se muestra esquemáticamente como van cambiando los niveles para un electrón de un cúmulo de átomos metálicos en dependencia del número de átomos del cúmulo.

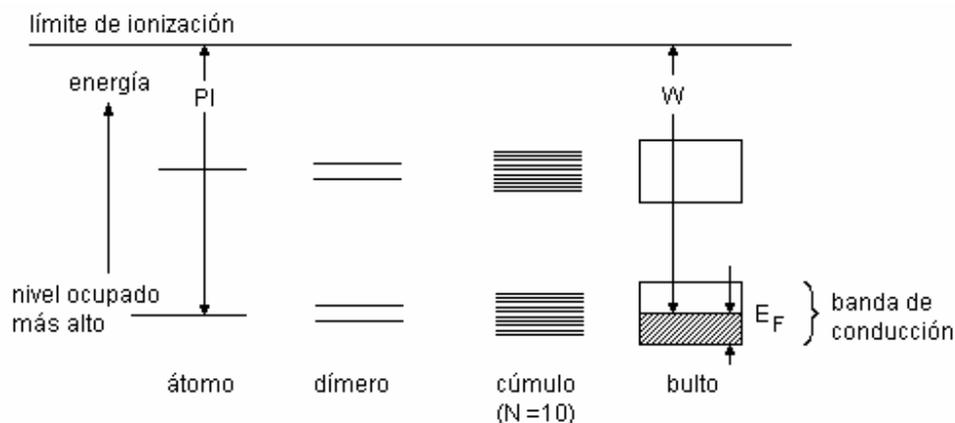


Figura 2.4. Representación esquemática de la distribución de los niveles electrónicos más externos a medida que aumenta el número de átomos en un cúmulo de átomos de un metal (tomado de la referencia 26).

Precisamente los efectos cuánticos de tamaño se deben a la naturaleza discreta de los niveles electrónicos en cúmulos pequeños. Al aumentar el número de átomos que componen el cúmulo los niveles tienden a conformar la banda quasicontinua del sólido, produciéndose una transición entre comportamiento covalente y metálico. En general el tamaño en el cual ocurre la transición de cúmulo molecular a sólido se

desconoce. Sin embargo se ha comprobado que los cúmulos de metales nobles ya exhiben propiedades metálicas para tamaños muy pequeños, < 10 nm [26].

Las propiedades ópticas de los metales nobles se deben en mayor medida a los electrones d y $s-p$. Cuando se calcula la estructura de banda, los electrones d y s deben ser tratados conjuntamente, lo que conduce a 6 bandas, cinco de las cuales son aplanadas y están ubicadas a unos pocos eV por debajo del nivel de Fermi (bandas tipo d), y la otra es de tipo de electrones casi-libres (banda de conducción $s-p$). En la figura 2.5 se muestra esquemáticamente la densidad total de estados de los metales nobles y como aparecen en el cobre metálico.

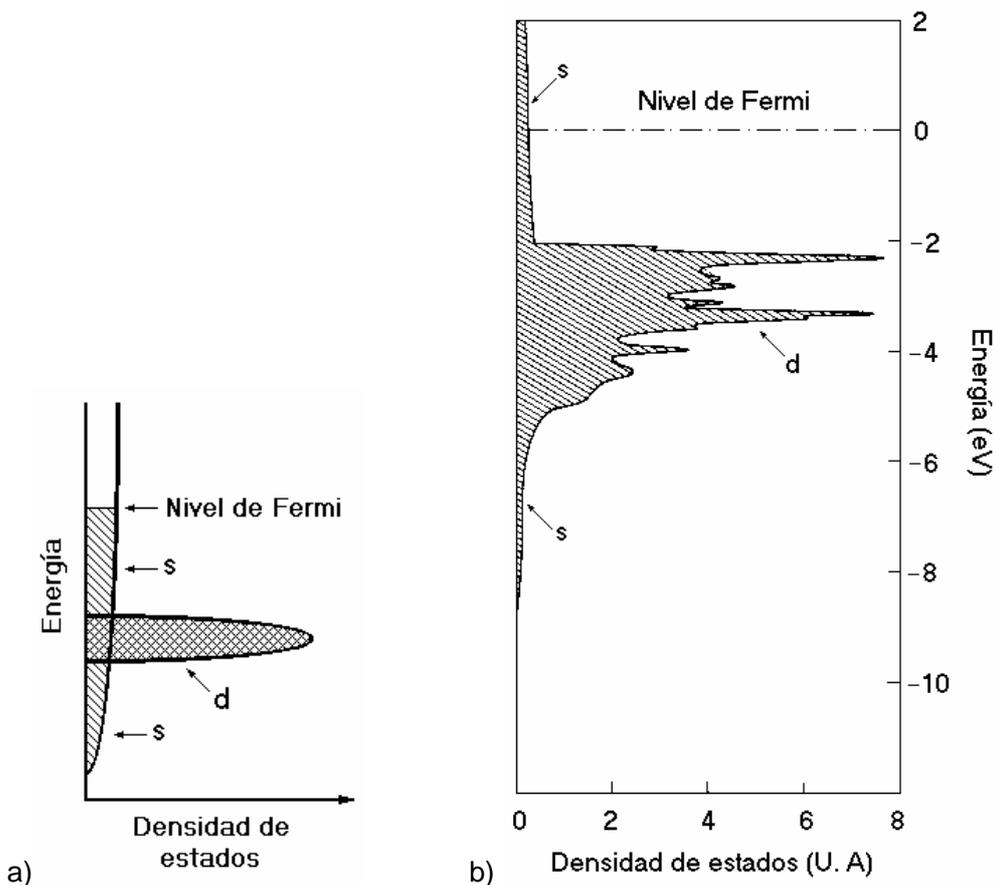


Figura 2.5. Densidad de estados de los metales nobles, a) representación esquemática, b) densidad total de estados para el Cu metálico (tomado de la referencia 26).

En los metales nobles el umbral de las transiciones electrónicas interbanda se debe a las transiciones de los electrones d al nivel de Fermi en la banda $s-p$. Estas transiciones tienen un peso importante en las propiedades ópticas de estos

materiales e interfieren con la absorción resonante de la luz por los electrones de la banda de conducción (responsable de la RPS). En el caso del cobre la transición de electrones de los estados *d* al nivel de Fermi en la banda *s-p* tiene una energía umbral de 2.1 eV, bastante más baja que en otros metales nobles; esto provoca que la interferencia de dichas transiciones con la absorción resonante de la luz sea mayor y es la causa de que la RPS del cobre sea mucho menos intenso que el de otros metales nobles, como la plata y el oro.

Muchas de las propiedades ópticas de los nanocúmulos metálicos pueden ser tratadas en términos de la electrodinámica clásica mediante la introducción del llamado régimen quasi-estático, el cual es válido para tamaños *R* tales que $R/\lambda \leq 0.01$. En este régimen el efecto de retardo del campo electromagnético sobre el diámetro del cúmulo es despreciable. Esto significa que la respuesta electrónica prácticamente se limita a la interacción dipolar eléctrica (figura 2.6). Para la luz visible el régimen quasi-estático se refiere a cúmulos con diámetros inferiores a 10 nm. Como se puede ver, el régimen quasi-estático se caracteriza por mantener la dependencia temporal, pero no espacial del campo electromagnético, es decir, las esferas sienten un campo que es espacialmente constante pero variante en el tiempo.

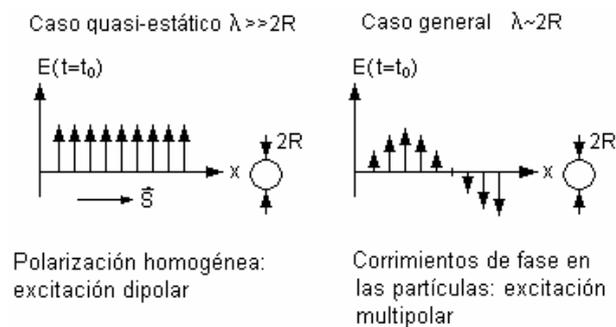


Figura 2.6. Esquema de la interacción de la luz con un cúmulo para dos casos, $\lambda \gg 2R$ y $\lambda \sim 2R$ (tomado de la referencia 26).

2.2.1. Respuesta quasi-estática de los cúmulos esféricos

Cuando una onda electromagnética se propaga en un medio compuesto por cúmulos y un dieléctrico, en el régimen quasiestático, ésta no puede resolver los centros de dispersión individuales y el medio aparece como un medio homogéneo

caracterizado por una función dieléctrica compleja. La respuesta óptica se puede aproximar siguiendo dos clases de modelos: el de islas discretas, en el cual se considera cada centro de dispersión, y el modelo de medio efectivo, en el cual se considera un centro dispersor y el resto del medio circundante se promedia en un medio homogéneo. En cuanto a la segunda aproximación, de la electrodinámica se obtiene que la constante dieléctrica efectiva $\tilde{\epsilon}$ de tal medio está dada por:

$$\frac{\tilde{\epsilon} - \epsilon_h}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_h} = p \frac{\epsilon_m - \epsilon_h}{\epsilon_m + 2\epsilon_h} \quad (2.21)$$

donde p es la fracción de volumen que ocupan los cúmulos, ϵ_h es la constante dieléctrica del medio rodeando a los cúmulos y ϵ_m es la constante dieléctrica compleja de los cúmulos metálicos ($\epsilon_m = \epsilon_1 + i\epsilon_2$). Para pequeñas fracciones de volumen la ecuación 2.21 se puede expandir en términos de p hasta el primer orden y como el coeficiente de absorción α está relacionado con la parte imaginaria de $\tilde{\epsilon}$, se obtiene:

$$\alpha = 9p \frac{w\epsilon_h^{3/2}}{c} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_h)^2 + \epsilon_2^2} \quad (2.22)$$

donde w es la frecuencia de la luz. Esta expresión tiene un máximo en el valor de w para el que se cumple la condición $\epsilon_1 + 2\epsilon_h = 0$. Ésta es la resonancia de absorción conocida como Resonancia del Plasmón de Superficie (RPS) y su posición, ancho y forma están determinados por la función dieléctrica del metal, el tamaño, forma y concentración de las partículas y la función dieléctrica del medio circundante. Esta característica en el espectro óptico de los cúmulos de metal está fuertemente asociada a excitaciones colectivas de los electrones de conducción del metal, en el cual los electrones alcanzan un alto acoplamiento entre ellos y se mueven de forma sincronizada con la variación del campo eléctrico. En gran medida el fenómeno se puede entender como un dipolo oscilante formado por dos esferas, una compuesta de los electrones de conducción y la otra formada por los núcleos iónicos, como se muestra en la figura 2.7.

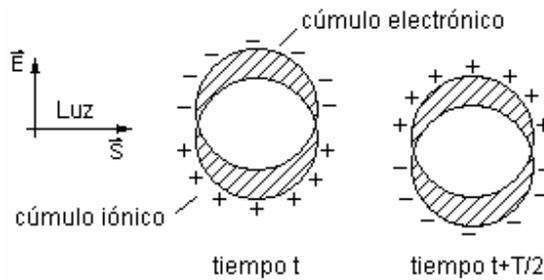


Figura 2.7. Resonancia del plasmón de superficie excitado por luz a la frecuencia $1/T$ (tomado de la referencia 26).

En el caso de los metales nobles, la contribución de las transiciones intrabanda y la polarización de los electrones interiores (no conductores), no pueden ser despreciadas, por lo que también influyen significativamente en la resonancia del plasmón de superficie [26].

2.2.2. Función dieléctrica de cúmulos metálicos

Los metales se denominan “metales de electrones libres” si la mayor parte de las propiedades electrónicas y ópticas se deben solamente a los electrones de conducción. Ejemplos son los metales alcalinos, *Mg*, *Al* y en cierto grado los metales nobles. Estos metales tienen completamente llena la banda de valencia y parcialmente llena la banda de conducción.

La respuesta lineal a las ondas electromagnéticas se describe por la función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$. Para los metales de electrones libres, como los alcalinos, $\varepsilon(\omega)$ está gobernada principalmente por transiciones dentro de la banda de conducción, mientras que en otros metales están presentes contribuciones sustanciales de transiciones intrabanda desde bandas inferiores hacia la banda de conducción o desde esta banda hacia niveles superiores no ocupados. Los metales nobles presentan ambos tipos de transiciones.

En general la parte real e imaginaria de la función dieléctrica, que describen la polarización y la disipación de energía, respectivamente, están mutuamente relacionadas por las relaciones de Kramers–Kronig, a veces llamadas integrales de dispersión [26].

2.2.2.1. Respuesta óptica de electrones libres

Una aproximación simple a este problema es la del modelo de Drude–Lorentz–Sommerfeld [26]. Este modelo supone que la respuesta del metal se puede hallar considerando primeramente la influencia del campo externo sobre solamente un electrón de conducción y luego la respuesta macroscópica se determina multiplicando este efecto por el número de electrones. En ese respecto, el modelo de Drude–Lorentz–Sommerfeld se puede considerar que tiene el mayor acoplamiento posible entre los electrones puesto que éstos actúan en fase, coherentemente ante la perturbación. Las fuerzas externas se restringen a la parte eléctrica del campo electromagnético aplicado sin correcciones de campo local.

Considerando por simplicidad un medio isotrópico, se resuelve la ecuación de movimiento del electrón libre, para obtener el momento dipolar. A partir de ahí, empleando relaciones de la electrodinámica clásica, se obtiene la siguiente función dieléctrica de los electrones de conducción

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2\Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (2.23a)$$

donde $\omega_p = \sqrt{ne^2/\varepsilon_0 m_{ef}}$ es la frecuencia de plasma de Drude, n es densidad de electrones libres, m_{ef} es la masa efectiva del electrón y Γ es la constante de relajación que está relacionada con el camino libre medio del electrón l , mediante $\Gamma = v_F/l$, donde v_F es la velocidad de Fermi. Cuando $\omega \gg \Gamma$ la parte real (ε_1) y la imaginaria (ε_2) en (2.23a) se pueden aproximar a:

$$\varepsilon_1(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad \varepsilon_2(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \Gamma \quad (2.23b)$$

La constante de relajación Γ debe tener en cuenta todas las posibles interacciones de los electrones. En un metal bulto los electrones son dispersados por los defectos de la red y por fonones y todo eso establece un valor para Γ dependiente de la temperatura. A modo de ejemplo, para el cobre bulto a 20°C la velocidad de Fermi tiene un valor de 1.57×10^6 m/s y el camino libre medio del electrón vale 3.9×10^{-8} m [27], por lo tanto el valor Γ (Γ_{bulto}) es aproximadamente 4.0×10^{13} s⁻¹. Los electrones

en el caso de los cúmulos, al oscilar en presencia del campo eléctrico, son dispersados adicionalmente por la frontera del cúmulo. Por tanto, la frecuencia de choque del electrón con las paredes del cúmulo es $\Gamma_R \approx v_F/R$, lo cual constituye un efecto de tamaño. Teniendo en cuenta ambos fenómenos, el valor de Γ se calcula como

$$\Gamma = \Gamma_{bulto} + \Gamma_R = \frac{v_F}{l} + \frac{v_F}{R} \quad (2.24)$$

Para entender la importancia de esta corrección podemos extender el ejemplo anterior, considerando el efecto de tamaño en una nanopartícula de cobre con un radio de 5 nm obtenemos un valor de Γ_R de $3.14 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$, dos órdenes de magnitud superior al valor de la constante de relajación en el metal bulto.

El efecto de tamaño sobre Γ provoca que la banda de extinción del plasmón se ensanche con la disminución de R. También puede provocar un ligero corrimiento de esta banda hacia al azul (hacia mayores energías o menores longitudes de onda). Este efecto de tamaño es muy importante no sólo para manipular las propiedades ópticas de materiales basados en cúmulos embebidos en vidrios, sino también para monitorear el tamaño de las partículas a través de la expresión:

$$R = \frac{v_F}{\Delta w_{FWHM}} \quad (2.25)$$

donde Δw_{FWHM} es el ancho en frecuencia de la banda del plasmón a la semialtura, obtenido del espectro de extinción óptica [28, 29].

2.2.2.2. Transiciones interbanda y polarización del núcleo iónico

Adicionalmente a la contribución de los electrones libres, los electrones en niveles más profundos también contribuyen con una función dieléctrica compleja. La parte imaginaria de ésta sólo es significativa a las frecuencias donde ocurren transiciones interbanda. La parte real sin embargo, es significativa incluso a frecuencias menores y es la que tiene en cuenta la polarización del núcleo iónico. Por lo tanto la función dieléctrica del material se puede escribir como:

$$\varepsilon(w) = \varepsilon_{el}(w) + \varepsilon_{ib}(w) \quad (2.26)$$

donde $\varepsilon_{el}(w)$ es la contribución de los electrones libres y $\varepsilon_{ib}(w)$ es la contribución de las transiciones interbanda y la polarización del núcleo iónico.

2.2.2.3. Función dieléctrica a partir de resultados experimentales

En la práctica se emplean comúnmente funciones dieléctricas de metal bulto, obtenidas experimentalmente por métodos ópticos. En ocasiones se emplean las relaciones de Kramers–Kronig [26] para derivar la parte real o imaginaria de la función dieléctrica. En el caso de los metales nobles con frecuencia se emplean los resultados de Johnson y Christy [30]. Este último camino es el que tomaremos en nuestro trabajo.

2.2.2.4. Efectos de tamaño sobre la función dieléctrica

Teniendo valores experimentales de $\varepsilon(w)$ del metal bulto, se puede estimar $\varepsilon(w, R)$ para cúmulos metálicos. Esto se logra introduciendo la contribución de la dispersión de los electrones en la frontera del cúmulo como sigue [26]:

$$\varepsilon(w, R) = \varepsilon(w) + \frac{w_p^2}{w(w - i\Gamma_{bulto})} - \frac{w_p^2}{w\left(w - i\Gamma_{bulto} - i\frac{v_F}{R}\right)} \quad (2.27)$$

Existen otros efectos de tamaño que también pudieran introducirse en la función dieléctrica mediante esta expresión, como la variación de la frecuencia de plasma y de la velocidad de Fermi con R y correcciones a la contribución de las transiciones interbanda. Sin embargo estos no tienen una contribución tan importante a las propiedades de la RPS como los anteriores, por lo que no los consideraremos.

2.2.3. Influencia del radio en las características de la RPS

En el epígrafe 2.2.1 obtuvimos una expresión para el coeficiente de absorción (ecuación 2.22). A partir de esta se observa que las características espectrales (posición y ancho de la RPS) no dependen directamente del radio, sino a través de la dependencia de ε_1 y ε_2 . La dependencia del ancho de la resonancia del plasmón de superficie con el radio es un fenómeno bastante estudiado y es comúnmente aceptado que se cumple la ecuación (2.25), o sea que el pico se ensancha al disminuir el radio y se hace más estrecho al aumentar este.

Por otra parte la posición de la RPS es un fenómeno mucho más complejo y difícil de interpretar pues el corrimiento final suele ser el resultado de muchos factores que compiten por correr el pico hacia el rojo o el azul (mayores o menores longitudes de onda, respectivamente). Para complicar aún más las cosas también se ha encontrado que la magnitud de los corrimientos depende de la matriz en que se encuentren embebidos los NC [26]. Kreibig [31] hace un excelente resumen de los factores que más influyen en este fenómeno, que mostramos resumidos en la tabla 2.1.

Efecto	Corrimiento al disminuir el radio
Limitaciones del camino libre	Rojo
Capa superficial difusa	Rojo
Interacción con el sustrato	Rojo
Contracciones del parámetro de red	Azul
Cambios en las transiciones interbanda	Azul
Disminución de la masa efectiva de los electrones de conducción	Azul
NC “moleculares” en muestras con una distribución de tamaños	Azul

Tabla 2.1: Factores que influyen en el corrimiento del pico de la RPS (tomado de la referencia 31).

2.2.4. No-linealidad óptica de tercer orden

Los efectos ópticos no lineales en estos materiales se originan por cambios inducidos en el medio por un campo óptico aplicado. Para bajas intensidades del campo incidente sólo la respuesta lineal del material es importante. Sin embargo, para altas intensidades los efectos de órdenes mayores juegan un papel importante. La componente i -ésima del vector de polarización inducida en el medio por un

campo óptico se puede expandir hasta el tercer orden en una serie de potencias del campo eléctrico aplicado como sigue,

$$P_i = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots \quad (2.28)$$

Donde los índices de la suma se refieren a las coordenadas cartesianas en el material y la dirección de polarización del campo óptico aplicado. Las susceptibilidades $\chi^{(q)}$ son tensores de rango $(q+1)$, funciones de la frecuencia ω y en principio pueden ser calculados partiendo de las propiedades del medio. La susceptibilidad de segundo orden se anula en cualquier medio centrosimétrico, que es el caso que nos ocupa. El índice de refracción lineal n_0 y el coeficiente de absorción lineal α están relacionados con la parte real e imaginaria de la susceptibilidad de primer orden, respectivamente. Para un material sin un eje de simetría preferido, tal como clusters esféricos embebidos en una matriz amorfa, la susceptibilidad de tercer orden está relacionada con el índice de refracción no lineal n_2 y con el coeficiente de absorción no lineal β , como sigue [32]:

$$n_2 = \frac{12\pi}{n_0} \text{Re}[\chi^{(3)}] \quad \beta = \frac{96\pi^2 \omega}{n_0^2 c^2} \text{Im}[\chi^{(3)}] \quad (2.29)$$

El cambio en el índice de refracción del material con la intensidad del campo óptico se denomina *efecto Kerr óptico*. La susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden $\chi^{(3)}$ es en general un tensor de cuarto rango con 81 componentes, sin embargo, por consideraciones de simetría, el número real de componentes es usualmente mucho menor en los materiales reales. La polarización no lineal de tercer orden es responsable de los fenómenos de autoenfoco, automodulación de fase, propagación de solitones y reflexiones de conjugación de fase [33].

La respuesta no lineal de los vidrios es en general muy pequeña, pero ésta puede ser aumentada en varios órdenes de magnitud introduciéndole pequeños cúmulos metálicos [34]. La no-linealidad de vidrios dopados con metales se debe mayormente a procesos de tercer orden descritos por la parte real de la susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$, que incluye diferentes procesos de mezcla de

cuatro ondas. En particular para las aplicaciones de conmutación óptica es importante cuando todas las ondas involucradas tienen la misma frecuencia.

El origen de la respuesta no lineal en las partículas pequeñas de metal se puede adjudicar a las transiciones intrabanda, transiciones interbanda directas y a transiciones de electrones calientes. Eso hace que en general las propiedades no lineales sean dependientes del tamaño del cúmulo. Tiempos de respuesta no lineal en materiales de este tipo en el orden de 5 picosegundos han sido observados y descritos en términos de efectos cuánticos de tamaño [35]. Por ejemplo, el efecto de confinamiento sobre los electrones de conducción da lugar a una expresión para $\chi^{(3)}$ que varía aproximadamente con R^{-3} (R es el radio de la esfera de metal).

2.3. Modelos teóricos para estudiar la absorción de la luz por los nanocúmulos metálicos

Con la finalidad de poder comprender mejor la formación y evolución de los nanocúmulos de cobre y estimar su distribución de tamaños y formas es necesario comparar todos los resultados obtenidos experimentalmente con modelos teóricos que simulen la respuesta óptica de la muestra. En los casos donde creemos que las partículas tienen formas muy simétricas o la forma no tiene mucha importancia utilizamos la conocida Teoría de Mie mientras que si nos interesa simular partículas de formas más complejas podemos utilizar la Aproximación del Dipolo Discreto.

2.3.1. Solución electrodinámica exacta (Teoría de Mie)

El problema electrodinámico de la absorción y la dispersión de la luz por un cúmulo metálico aislado fue resuelto de forma exacta en 1908 por Gustav Mie [36]. Él lo logró aplicando las ecuaciones de Maxwell en coordenadas esféricas con las condiciones de frontera adecuadas, usando expansiones en multipolos de los campos magnéticos y eléctricos incidentes. Los parámetros de entrada fueron el tamaño de la partícula y las funciones ópticas del material de la partícula y del medio que lo rodea.

La solución de Mie divide el problema en dos partes: la electromagnética, la cual es tratada desde primeros principios y el problema del material el cual es resuelto introduciendo funciones dieléctricas fenomenológicas ($\epsilon(\omega, R)$), las cuales pueden

ser tomadas tanto de modelos teóricos (ver sección 2.2.2.2) como de resultados experimentales (ver sección 2.2.2.3). En un cúmulo metálico $\varepsilon(\omega, R)$ es diferente de ε_{bulk} porque tienen que ser considerados efectos como el desborde de los electrones más allá del radio de la esfera de las cargas positivas y efectos de tamaño. Es importante recalcar que la amplia aplicabilidad y reputación de la teoría de Mie justamente se deben a estas funciones dieléctricas introducidas, puesto que pueden incorporar todos los efectos importantes de cúmulos. Esta función $\varepsilon(\omega, R)$ implica un promedio sobre todas las contribuciones electrónicas y atómicas que constituyen el cúmulo y sobre el volumen de éste.

Sin embargo la teoría de Mie presenta las limitantes de que no trata el problema físico de las propiedades del material y de que, hasta el momento, los cálculos por esta teoría están restringidos a cúmulos eléctricamente neutros.

Actualmente las propiedades ópticas suelen expresarse en términos de las secciones eficaces de absorción (σ_{abs}) y de dispersión (σ_{dis}) [37]. Estas se encuentran relacionadas con pérdida de intensidad $\Delta I(z)$ de un haz paralelo de luz incidente por absorción (generación de calor) o dispersión (cambios en la dirección de propagación). Siguiendo la ley de Lambert–Beer tenemos:

$$\Delta I_{abs}(z) = I_0(1 - e^{-n \cdot \sigma_{abs} z}) \quad (2.30)$$

$$\Delta I_{dis}(z) = I_0(1 - e^{-n \cdot \sigma_{dis} z}) \quad (2.31)$$

para partículas puramente absorbentes o puramente dispersivas, respectivamente, donde n es la densidad de partículas. Sin embargo en la práctica ambos efectos contribuyen, y la sección transversal de extinción esta dada por:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{dis} \quad (2.32)$$

Las secciones transversales σ están relacionadas con su respectivo coeficiente C por las fórmulas:

$$C_{ext} = n\sigma_{ext}, \quad C_{abs} = n\sigma_{abs}, \quad C_{dis} = n\sigma_{dis} \quad (2.33)$$

Es posible calcular las secciones transversales de extinción, dispersión y absorción a partir de la teoría de Mie mediante la expansión en series de los campos involucrados en ondas parciales de diferentes simetrías esféricas:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|\vec{k}|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \text{Re}\{a_L + b_L\} \quad (2.34)$$

$$\sigma_{dis} = \frac{2\pi}{|\vec{k}|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (2.35)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{dis} \quad (2.36)$$

donde, para simplificar, sustituimos:

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi'_L(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)\eta'_L(x) - \psi'_L(mx)\eta_L(x)} \quad (2.37)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(x) - m\psi'_L(mx)\psi_L(x)}{\psi_L(mx)\eta'_L(x) - m\psi'_L(mx)\eta_L(x)} \quad (2.38)$$

$m = n_p/n_m$, donde n_p denota el índice de refracción complejo de la partícula y n_m el del medio circundante. El vector \vec{k} es el vector de onda y $x = |\vec{k}|R$ es el parámetro de tamaño. $\psi_L(z)$ y $\eta_L(z)$ son las funciones cilíndricas de Riccati–Bessel y las primas indican diferenciación con respecto al argumento dentro del paréntesis. El índice de la suma L es el orden de la excitación multipolar en el cúmulo. $L=1$ corresponde a la excitación dipolar, $L=2$ a la cuadrupolar, $L=3$ a la octupolar y así sucesivamente.

En el régimen quasi–estático ($R \ll \lambda$) la fórmula de Mie se simplifica considerablemente al considerar solamente el término dipolar, quedando de la siguiente forma:

$$\sigma_{ext}(w) = 9 \frac{w}{c} \varepsilon_m^{3/2} V_0 \frac{\varepsilon_2(w)}{[\varepsilon_1(w) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(w)^2} \quad (2.39)$$

$V_0 = \frac{4}{3}\pi \cdot R^3$ es el volumen de la partícula, ε_m es la función dieléctrica del medio circundante y $\varepsilon(w) = \varepsilon_1(w) + i\varepsilon_2(w)$, la función dieléctrica de la partícula, como se vio anteriormente. Por tanto la condición de resonancia es $\varepsilon_1(w) = -2\varepsilon_m$, siempre que $\varepsilon_2(w)$ sea pequeña o varíe muy poco en la vecindad de la resonancia. Esta condición se cumple bien para los metales alcalinos, pero no para los metales

nobles (como el cobre). En estos últimos la parte imaginaria $\varepsilon_2(w)$, que está relacionada con absorción, también va a contribuir a la posición y la forma de la resonancia.

Igualmente, la teoría de Mie puede extenderse a otras formas de cúmulo, como los elipsoides, pero no las vamos a considerar en nuestro trabajo, puesto que para estos casos utilizaremos la Aproximación del Dipolo Discreto, que nos permite trabajar con formas arbitrarias.

2.3.2. Solución numérica (Aproximación del Dipolo Discreto)

Esta técnica fue desarrollada inicialmente por Purcell y Pennypacker [38] para modelar la interacción de la luz con las partículas de polvo en el espacio. La principal idea detrás de la ADD es aproximar la partícula con un número finito de entidades polarizables, de forma tal que se pueda simular su respuesta óptica ante un campo magnético.

Empleamos esta técnica porque nos permite simular la dispersión y la absorción de la luz por partículas de formas arbitrarias; también se le pueden incorporar funciones dieléctricas anisotrópicas y correcciones para tener en cuenta reacciones radiativas. Para el caso de partículas esféricas este método ha sido comparado con la solución exacta (teoría de Mie) y se ha demostrado [39] que existe una buena coincidencia entre ambos métodos.

Este método consiste en lo siguiente: se consideran N dipolos ubicados sobre una red cúbica simple. Se utiliza el índice $j = 1, \dots, N$ para referirse a cada uno de los sitios ocupados de la red. Cada dipolo j está caracterizado por un tensor de polarizabilidad (simétrico) α_j , tal que se cumpla que $\vec{P}_j = \alpha_j \vec{E}_{ext,j}$, donde \vec{P}_j es el momento dipolar instantáneo (complejo) del dipolo j y $\vec{E}_{ext,j}$ es el campo eléctrico instantáneo (complejo) en la posición j , debido a todas las fuentes externas (a la radiación incidente en la partícula y a los otros $N-1$ dipolos).

El caso más simple es el caso cuando el grano es isotrópico, entonces el tensor de polarizabilidad es diagonal con iguales componentes $\alpha_{j,xx} = \alpha_{j,yy} = \alpha_{j,zz}$; en otras palabras, α_j puede ser tratado como un escalar. Si el material del NC es

anisotrópico, entonces el tensor de polarizabilidad no es proporcional a la matriz de identidad. Sin embargo es posible escoger para cada dipolo j un sistema de coordenadas cartesianas tal que diagonalicemos α , con elementos de la diagonal $\alpha_{j,xx}$, $\alpha_{j,yy}$ y $\alpha_{j,zz}$. En nuestro trabajo normalmente estaremos trabajando con el primer caso, pues los estudios de HRTEM muestran que nuestras partículas son homogéneas y compuestas de una sola fase.

Otro elemento muy importante de este modelo es el tensor de polarizabilidad α_j que se escoja; inicialmente Purcell y Pennypacker propusieron utilizar la relación de Clausius–Mossotti para obtener un estimado α_j^0 :

$$\alpha_{j,ll}^0 = \frac{3}{4\pi n} \frac{\epsilon_{ll} - 1}{\epsilon_{ll} + 2} \quad (2.40)$$

donde n es la densidad de dipolos. Para dipolos polarizables puntuales ubicados en una red cúbica esta relación es exacta en el límite de frecuencia cero, pero no para frecuencias finitas. Para corregir esto Draine [39] propuso introducir un término de *reacción radiativa*, de la forma $\vec{E}_{rad,j} = (\frac{2}{3})ik^3\vec{P}_j$ que se agregue al campo eléctrico debido a otras fuentes. En este caso tenemos:

$$\vec{P}_j = \alpha_j \vec{E}_{ext,j} = \alpha_j^0 (\vec{E}_{ext,j} + \vec{E}_{rad,j}) \quad (2.41)$$

lo que implica que la polarizabilidad queda de la forma:

$$\alpha_{j,ll} = \frac{\alpha_{j,ll}^0}{1 - (\frac{2}{3})ik^3\alpha_{j,ll}^0} = \alpha_{j,ll}^0 \left[1 - \frac{2i}{3N} (ka_{eq})^3 \frac{\epsilon_{ll} - 1}{\epsilon_{ll} + 2} \right] \quad (2.42)$$

donde el *radio equivalente* $a_{eq} \equiv (3N/4\pi n)^{1/3}$ es el radio de una esfera conteniendo el mismo número de dipolos.

Una vez escogida la expresión para el tensor de polarizabilidad es necesario formular el problema general de la dispersión. Se desea obtener un conjunto autoconsistente de momentos dipolares $\vec{P}_j (j=1, \dots, N)$ tal que $\vec{P}_j = \alpha_j \vec{E}_{ext,j}$. Esta ecuación se puede reescribir como N ecuaciones simultáneas de vectores complejos de la forma:

$$\vec{P}_j = \alpha_j \left(\vec{E}_{inc,j} - \sum_{k \neq j} \vec{A}_{jk} \vec{P}_k \right) \quad (2.43)$$

donde $\vec{E}_{inc,j}$ es el campo eléctrico en la posición j debido a la onda plana incidente:

$$\vec{E}_{inc,j} = \vec{E}_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j - i\omega t} \quad (2.44)$$

y $-\vec{A}_{jk} \vec{P}_k$ es la contribución al campo eléctrico en la posición j debida al dipolo en la posición k :

$$\vec{A}_{jk} \vec{P}_k = \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{jk}}}{r_{jk}^3} \left\{ k^2 \vec{r}_{jk} \times (\vec{r}_{jk} \times \vec{P}_k) + \frac{(1 - ik\vec{r}_{jk})}{r_{jk}^2} \times [\vec{r}_{jk}^2 \vec{P}_k - 3\vec{r}_{jk} (\vec{r}_{jk} \cdot \vec{P}_k)] \right\} \quad (2.45)$$

para $j \neq k$ y donde $\vec{r}_{jk} \equiv \vec{r}_j - \vec{r}_k$. La ecuación 2.45 sirve para definir las matrices \vec{A}_{jk} para $j \neq k$. Es conveniente definir las matrices \vec{A}_{jj} de la forma:

$$\vec{A}_{jj} = \alpha_j^{-1} \quad (2.46)$$

para que el problema de la dispersión se pueda formular de forma compacta como un conjunto de N ecuaciones lineales inhomogéneas de vectores complejos:

$$\sum_{k=1}^N \vec{A}_{jk} \vec{P}_k = \vec{E}_{inc,j} \quad (j = 1, \dots, N) \quad (2.47)$$

Se puede demostrar que las matrices de 3×3 \vec{A}_{jk} son simétricas: $(\vec{A}_{jk})_{lm} = (\vec{A}_{jk})_{ml}$.

Por último es conveniente definir 2 vectores $3N$ dimensionales $\vec{P} = (\vec{P}_1, \vec{P}_2, \dots, \vec{P}_N)$ y

$\vec{E}_{inc} = (\vec{E}_{inc,1}, \vec{E}_{inc,2}, \dots, \vec{E}_{inc,N})$ y una matriz simétrica \vec{A} de $3N \times 3N$ tal que

$\vec{A}_{3j-1, 3k-m} = (\vec{A}_{jk})_{3-l, 3-m}$ y de esta forma el problema se reduce a una sola ecuación

matricial:

$$\vec{A} \vec{P} = \vec{E}_{inc} \quad (2.48)$$

Existen varias técnicas, incluyendo la inversión directa de la matriz \vec{A} , que permiten resolver esta ecuación y encontrar el vector desconocido \vec{P} .

Una vez conocidos los vectores de polarización \vec{P}_j , es posible calcular los coeficientes de extinción, absorción y dispersión. Para estos Draine propone las siguientes expresiones:

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|\vec{E}_{inc}|^2} \sum_{j=1}^N \text{Im}(\vec{E}_{inc,j}^* \cdot \vec{P}_j) \quad (2.49)$$

$$C_{abs} = \frac{4\pi k}{|\vec{E}_{inc}|^2} \sum_{j=1}^N \left\{ \text{Im}[\vec{P}_j \cdot (\alpha_j^{-1})^* \vec{P}_j^*] - \frac{2}{3} k^3 \vec{P}_j \cdot \vec{P}_j^* \right\} \quad (2.50)$$

$$C_{dis} = \frac{4\pi k}{|\vec{E}_{inc}|^2} \int d\Omega \left| \sum_{j=1}^N [\vec{P}_j - \hat{n}(\hat{n} \cdot \vec{P}_j)] e^{-ik\hat{n} \cdot \vec{r}_j} \right| \quad (2.51)$$

Como la expresión 2.51 es bastante compleja normalmente es mucho más fácil calcular $C_{dis} = C_{ext} - C_{abs}$, la única excepción es cuando C_{abs} es muy grande porque se pueden introducir errores significativos.

2.3.2.1. Convergencia de la ADD

Xing y Hanner [41] mostraron que es posible estimar el número de dipolos necesarios para obtener un resultado confiable utilizando la ADD. A la expresión se llega si consideramos una partícula esférica compuesta por N dipolos, separados entre si a una distancia d , lo que nos da un volumen Nd^3 que debe ser igual a $4\pi R^3/3$, donde R es el radio de la esfera. De esta forma obtenemos:

$$N = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{R}{d} \right)^3 \quad (2.52)$$

Como d está relacionado con el parámetro de cambio de fase de la onda ($\rho = 2x_m |\text{Re}(m) - 1|$ [40], donde $x_m = 2\pi R/\lambda$ es el factor de tamaño) por la expresión $d = \rho/(|m|k)$ [41] y el número de onda $k = 2\pi/\lambda$, si sustituimos estas expresiones en 2.52 obtenemos:

$$N = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{R|m|2\pi}{\rho\lambda} \right)^3 = \frac{32\pi^4}{3} \left(\frac{R|m|}{\rho\lambda} \right) \approx 1040 \left(\frac{R|m|}{\rho\lambda} \right) \quad (2.53)$$

Capítulo 2: Formación, crecimiento y propiedades ópticas de los nanocúmulos

Aplicando esta expresión a nuestro problema si consideramos un valor de la longitud de onda $\lambda = 200 \text{ nm}$, $\rho = 10^{-3}$, $m = 0.67 + 1.02i$ (Cobre embebido en SiO_2 a una longitud de onda de 200 nm , según la referencia 30) y $R = 3 \text{ nm}$ obtenemos $N \approx 19082$, que es número mínimo de dipolos necesarios para lograr que el resultado converja.

Referencias

1. I. M. Lifshitz and V. V. Slezov, Soviet Physics JETP 35 (8) No. 2, (1959) 331–339.
2. B. A. Howard, D. Fainstein and G. R. Kotler, J. Appl. Phys. 41, 11 (1970) 4404–4410.
3. Jean Philibert, “Atom movements–Diffusion and mass transport in solids” (Les Éditions de Physique 1991).
4. J. C. Pivin, M. Sendova–Vassileva, M. Nikolaeva, D. Dimova–Malinowska, A. Martucci, Appl. Phys. A 75, 401–410 (2002).
5. G. Battaglin, E. Cattaruzza, F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, C. Sada, X. Zhang, Nuc. Instr. and Meth. B 166–167 (2000) 857–863.
6. H. Hosono, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 3892–3894.
7. T. Bell, G. Hetherington, K.H. Jack, Phys. Chem. Glass 3 (1962) 141.
8. R.W. Lee, R.C. Frank, D.E. Swets, J. Chem. Phys. 36 (1962) 1062.
9. R.W. Lee, J. Chem. Phys. 38 (1963) 448.
10. J. Stone, J.M. Wiesenfeld, D. Marcuse, C.A. Burrus, S. Yang, Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 329.
11. J.M. Wiesenfeld, J. Stone, D. Marcuse, C.A. Burrus, S. Yang, J. Appl. Phys. 61 (1987) 5447.
12. J.E. Shelby, J. Non–Cryst. Solids 179 (1994) 138.
13. G.H.A.M. van der Steen, E. Papanikolaou, Philips Res. Rep. 30 (1975) 309.
14. V. Lou, R. Sato, M. Tomozawa, J. Non–Cryst. Solids 315 (2003) 13–19.
15. F.J. Norton, Nature 191 (1961) 701.
16. J. C. Mikkelsen, Jr., Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 1187.
17. E.L. Williams, J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965) 190.
18. E.W. Sucov, J. Am. Ceram. Soc. 46 (1963) 14.
19. R. Haul and G. Dumbgen, Z. Elektrochem. 66 (1962) 636.
20. G. Roma, Y. Limoge and S. Baroni, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 20.
21. R. W. Cahn, Nature 323 (1986) 668.
22. Ph. Buffat and J. P. Borel, Phys. Rev. A 13 (1976) 2287.
23. T. Castro, R. Reifenberger, E. Choi and R. P. Andres, Phys. Rev. B, 42, 13 (1990) 8548–8556.
24. Yeshchenko, I.M. Dmitruk, A.A. Alexeenko and A.M. Dmytruk, Phys. Rev. B 75 (2007) 085434.
25. G. Mattei, G. Battaglin, E. Cattaruzza, C. Maurizio, P. Mazzoldi, C. Sada and B.F. Scremin, Journal of Non–Crystalline Solids 353 (2007) 697–702.
26. U. Kreibig and M. Vollmer, “Optical Properties of Metal Clusters” (Springer–Verlag Berlin Heidelberg 1995).
27. N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, "Solid State Physics". Holt–Saunders Int. Ed., 1976.
28. G.W. Arnold, J. Appl. Phys. 46 (1975) 4466.

29. W.T. Doyle, Phys. Rev. 111 (1958) 1067.
30. P. B. Johnson and R. W. Christy, Phys. Rev. B 6, 4370 (1972).
31. U. Kreibig and L. Genzel, Surface Science, 156 (1985) 678–700.
32. F. Gonella and P. Mazzoldi, “Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology”, Volume 4: Optical Properties, Chapter 2: Metal Nanocluster Composite Glasses, Academic Press, 2000.
33. R. W. Boyd, “Nonlinear Optics”, Academic Press, San Diego, 1992.
34. P. Mazzoldi, G. W. Arnold, G. Battaglin, R. Bertoncetto and F. Gonella, Nucl. Instr. and Meth. B 91 (1994) 478–492.
35. F. Hache, D. Ricard and C. Flytzanis, J. Opt. Soc. Am. B 3 (1986) 1647.
36. G. Mie, Ann. Phys. (Leipzig) 25, 377 (1908).
37. C.F. Bohren, D.R. Huffman, “Absorption and Scattering of Light by Small Particles”, Wiley, New York, 1983.
38. E. M. Purcell and C. R. Pennypacker, J. Astrophys., 186 (1973) 705.
39. B. T. Draine, J. Astrophys., 333 (1988) 848–872.
40. H.C. Van de Hulst, “Light Scattering by small particles”, Wiley, New York, 1957.
41. Z. Xing, M.S. Hanner, Astron. Astrophys., 324 (1997) 805–820.

Capítulo 3: Desarrollo experimental	46
3.1. Preparación de la muestra	46
3.1.1. Matriz de sílica	46
3.1.2. Implantación de iones	47
3.1.3. Tratamientos térmicos	50
3.2. Técnicas empleadas para caracterizar las muestras	50
3.2.1. Retrodispersión de Rutherford (RBS)	50
3.2.1.1. Factor Cinemático de Dispersión	52
3.2.1.2. Sección Transversal de Dispersión	52
3.2.1.3. Poder de frenado	53
3.2.1.4. Descripción del experimento	54
3.2.2. Absorción Óptica (AO)	54
3.2.2.1. Densidad óptica	56
3.2.2.2. Descripción del experimento	56
3.2.3. Resonancia Paramagnética de Electrones (EPR)	56
3.2.3.1. Estructura hiperfina	58
3.2.3.2. Posiciones de las líneas	58
3.2.3.3. Ancho e intensidad de las líneas	59
3.2.3.4. Sustancias que producen señal de EPR	61
3.2.3.5. Descripción del experimento	61
3.2.4. Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)	61
3.2.4.1. Electrones Auger	62
3.2.4.2. Descripción del experimento	63
3.2.5. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)	63
3.2.5.1. Formación de la imagen en un TEM	65
3.2.5.2. Descripción del experimento	66
3.2.6. Dispersión de Rayos X con Incidencia Rasante a Pequeños Ángulos (GISAXS)	68
3.2.6.1. Factor de forma	71
3.2.6.2. Función total de interferencia	72
3.2.6.3. Función de correlación de pares partícula-partícula	73
3.2.6.4. Descripción del experimento	74
Referencias	75

Capítulo 3: Desarrollo experimental

La síntesis de nanocúmulos de Cu embebidos en una matriz de SiO₂ amorfo se realizó por medio de la implantación de iones y aplicando tratamientos térmicos posteriores. La matriz utilizada fue de sílica de alta pureza y muy baja concentración de radicales OH. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas por diferentes técnicas: RBS, AO, EPR, HRTEM, XPS y GISAXS. Toda esta metodología se explica en los siguientes apartados.

3.1. Preparación de la muestra

3.1.1. Matriz de sílica

En este trabajo se pretende caracterizar los nanocúmulos de cobre embebidos en una matriz de sílica. Para que dicha caracterización no se vea afectada por otros efectos que pueden deberse a la presencia de impurezas dentro de la matriz se utilizó sílica de la más alta pureza posible.

Para este proyecto las matrices de sílica consistieron en cuadrados de cuarzo del tipo NSG ED-C, de alta pureza y muy bajo contenido de radicales OH, fabricado por la empresa Nippon Silica Glass. Estos son producidos por medio de la reacción química de SiCl₄ de alta pureza y en fase de vapor de tal manera que se obtiene un SiO₂ sintético con muy pocas impurezas. Esto hace que tengan una transparencia alta para longitudes de onda del infrarrojo y del ultravioleta cercano al visible. Estos vidrios fueron cortados y pulidos por Specialty Glass Products Inc. de Pennsylvania, E.U., en cuadrados de 1.6 x 1.6 cm² y un espesor de 0.1 cm. De acuerdo al certificado del fabricante estos cuadrados de cuarzo fundido contienen menos de 1 ppm de radicales OH y una concentración de impurezas menores a 20 ppm, con un contenido individual menor a 1 ppm. A uno de estos pedazos de cuarzo se le practicaron diversos estudios. Se le analizó por medio de RBS con iones de helio de 700 keV. En este caso se observó que la estequiometría del cuarzo correspondía a un átomo de silicio por cada dos de oxígeno (dentro de los límites de detección de la técnica). Por medio de espectroscopía infrarroja no se observó la presencia de radicales OH cuando menos hasta el límite de detección del aparato. Al observarse la emisión de rayos X inducidos con protones de 2.5 MeV no se observó la

presencia de ningún contaminante con $Z > 12$, hasta un límite de detección de 18 ppm. En cuanto a la absorción de luz tenemos que esta es baja (menor a 5%) y prácticamente constante para longitudes de onda de 250 nm a 850 nm. En la aplicación de las técnicas anteriores siempre se obtuvieron niveles mínimos de detección mayores a los del certificado del fabricante, sin embargo podemos concluir que estos pedazos de sílica son bastante puros.

Finalmente, por medio de la difracción de rayos X se comprobó que las piezas de cuarzo son totalmente amorfas. De esta manera podemos garantizar que al momento de ser irradiadas con iones no existe la posibilidad de que estos puedan canalizarse en la muestra y variar su alcance en el interior.

3.1.2. Implantación de iones

La irradiación de los blancos de sílica con iones de cobre se realizó utilizando el acelerador Peletrón de 3 MV del Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM). Este es un acelerador electrostático de tipo tandem construido por la National Electrostatic Corp. modelo 9SDH-2. En la figura 3.1 se muestra un esquema del acelerador. Este acelerador tiene varias líneas de vacío que conducen a los iones acelerados hacia cámaras donde se colocan los blancos para ser irradiados. Una de estas líneas está diseñada para implantar iones y cuenta con un sistema barredor de haz con el cual es posible irradiar de manera uniforme blancos de hasta 25 cm^2 localizados en una cámara de implantación al vacío. Además, esta cámara cuenta con un supresor de electrones que permite medir la carga total depositada en la muestra durante su bombardeo con iones. Las irradiaciones con este acelerador se efectúan de manera estable y controlada cuando las energías de los iones son superiores a 2 MeV. La dispersión de energía de los iones que llegan al blanco está por debajo de los 15 KeV. De esta manera para la energía de implantación que utilizamos (2 MeV) la dispersión no supera el 0.75 %.

Con el imán inyector y el imán deflector se seleccionan exactamente los iones con los que se desea irradiar. De esta manera solamente llegan a la cámara de implantación los iones de un solo elemento, incluso es posible seleccionar un isótopo determinado de un elemento dado. Esto garantiza una alta pureza de los iones implantados.

La implantación de las piezas de sílica con los iones de cobre, Cu^+ , de 2 MeV se realizó manteniendo al portamuestras a temperatura ambiente. Las piezas de sílica fueron implantadas con afluencias que variaron entre 0.5×10^{16} y 2×10^{17} iones/cm². Se consideraron estas afluencias para obtener una densidad diluida de nanocúmulos de cobre en la matriz que no excediera una fracción volumétrica de más del 5%. Esto se hizo con la finalidad de evitar la aparición de efectos de interacción entre cúmulos de Cu al momento de efectuar los estudios por medio de absorción óptica [1]. De esta manera, se procura observar solamente los efectos debidos a la radiación electromagnética en cada nanocúmulo individualmente, haciendo posible la comparación con modelos teóricos de dispersión de luz, como la teoría de Mie [2,3].

Inicialmente se prepararon muestras variando la densidad de corriente, el tamaño y la velocidad del barrido del haz sobre la muestra. La potencia por unidad de área depositada en el blanco es el resultado de la multiplicación de la densidad de corriente por la energía del haz y dividida entre la carga elemental $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C. Estos estudios se hicieron con la finalidad de encontrar las condiciones de irradiación con la cual evitar la formación de una distribución bimodal (dos distribuciones cuasigaussianas muy cercanas entre si) y para tratar de preservar el mayor daño posible en la muestra, pues se ha sugerido que los defectos juegan un papel importante para la nucleación de los cúmulos [4]. En principio el origen de la formación de una distribución bimodal es debido a que la temperatura alcanzada por el blanco es tal que permite la difusión de los átomos de Cu hacia las zonas donde se produce mayor daño en la matriz al ser irradiada. El interés en evitar la formación de una distribución bimodal radica en poder tener el mayor control posible en la formación de la distribución del Cu implantado y consecuentemente en la de los cúmulos. Además, se puede suponer que evitando la difusión del cobre hacia las zonas de mayor daño los defectos producidos se mantendrán después de la irradiación.

Con base en estas pruebas se pudo establecer que la formación de una distribución bimodal al irradiar sílica con iones de Cu de 2 MeV comienza a presentarse cuando la implantación se efectúa con densidades de corriente mayores a 165 nA/cm^2 . Sin embargo, para garantizar de manera segura que en los experimentos posteriores no

se forme ninguna distribución bimodal se decidió utilizar densidades de corriente menores a las del límite anteriormente establecido.

Así, las corrientes de implantación se mantuvieron siempre por debajo de los 100 nA/cm² para reducir el calentamiento de la muestra durante la implantación y así conservar la mayor cantidad posible de los defectos creados durante la implantación, evitando en lo posible la difusión y nucleación del cobre durante la implantación. Bajo estas condiciones la irradiación con el haz produce también calentamiento sobre la muestra, pero éste resulta ser menor en promedio a 60 °C en toda la muestra.

De acuerdo al análisis por retrodispersión de iones, RBS (ver sección 4.1.1), se determinó que las implantaciones fueron bastante homogéneas (las variaciones de concentración no llegaron a superar el 10%). Una vez establecidas las condiciones óptimas para evitar la formación de una distribución bimodal, se encontró que los iones de cobre implantados tuvieron una distribución aproximadamente gaussiana, con el máximo a 1.6 μm desde la superficie, y con una anchura a la mitad del máximo, FWHM, de 0.8 μm.

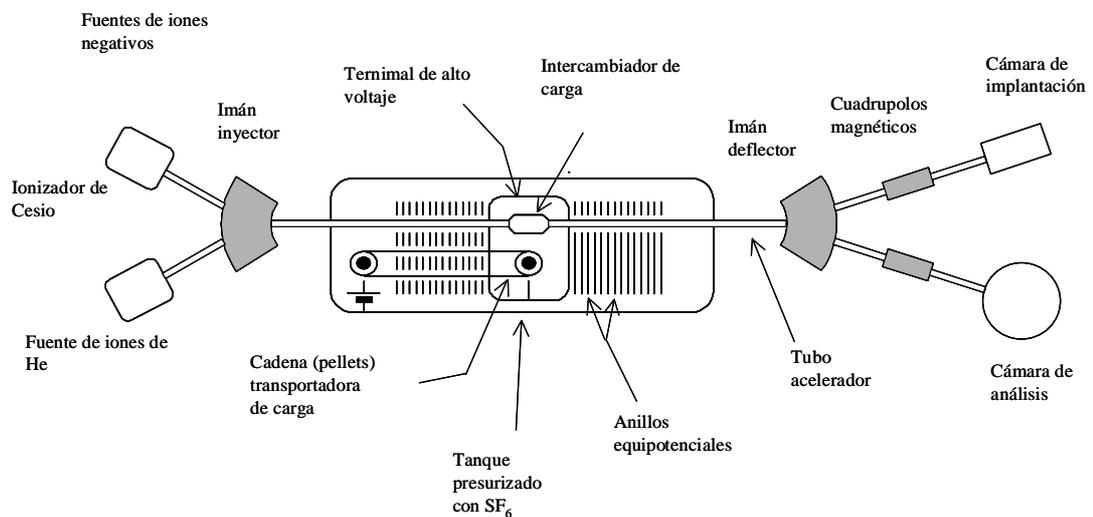


Figura 3.1: Esquema del acelerador Pelletron, de la línea de implantación y la línea de análisis de muestras por RBS.

3.1.3. Tratamientos térmicos

Las muestras obtenidas por implantación fueron cortadas en piezas más pequeñas, para someterlas a diversos tipos de tratamientos térmicos. Una de estas piezas se dejó sin tratamiento térmico para ser utilizada como testigo. Los tratamientos térmicos consistieron en calentamientos a 400, 900 y 1100 °C durante una hora bajo una atmósfera reductora u oxidante. La atmósfera reductora consistió en una mezcla de hidrógeno y nitrógeno (50% N₂ + 50% H₂) y la oxidante en aire. En la figura 3.2 se muestra un esquema del sistema de calentamiento. En este sistema el flujo de gas es constante y nunca sobrepasó los 100 cm³/min. Para obtener la atmósfera reductora se deja fluir el gas a temperatura ambiente durante el tiempo necesario para retirar el oxígeno y posteriormente se comienza con el calentamiento. En el caso de la atmósfera oxidante no hay flujo y solamente se deja el sistema con el aire atmosférico.

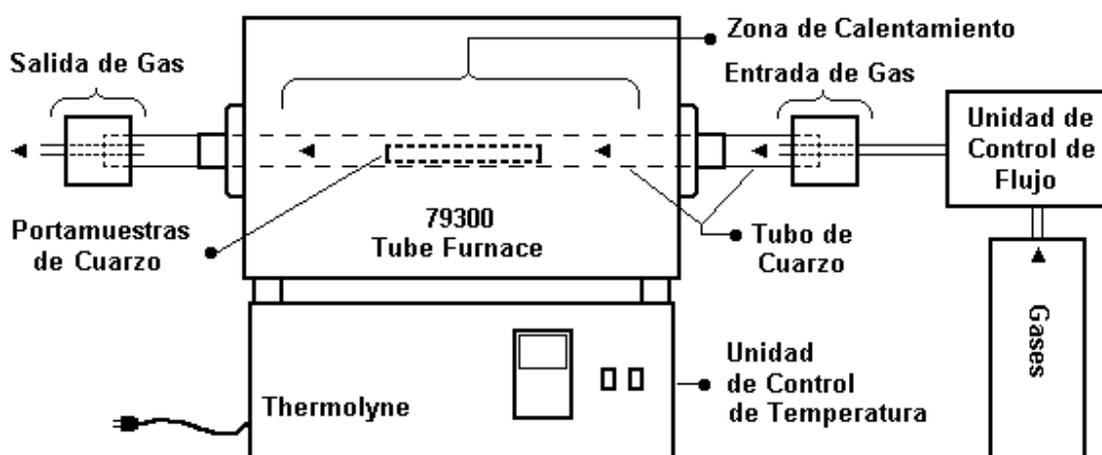


Figura 3.2: Esquema del sistema de calentamiento.

3.2. Técnicas empleadas para caracterizar las muestras

3.2.1. Retrodispersión de Rutherford (RBS)

La Retrodispersión de Rutherford (RBS, Rutherford Backscattering Spectrometry) está basada en las colisiones elásticas entre núcleos atómicos y deriva su nombre de Lord Ernest Rutherford, quien en 1911 fue el primero que presentó el concepto del núcleo atómico. Es un método de análisis de la materia que consiste en

bombardear un blanco con iones ligeros, como protones o partículas alfa, y analizar la energía de aquellos que son retrodispersados por colisiones elásticas con núcleos de la muestra. Una descripción detallada de la técnica se encuentra en la referencia [5]. El esquema experimental del RBS se muestra en la figura 3.3.

Con la información obtenida de esta técnica es posible determinar la masa atómica y las concentraciones elementales contra la profundidad. Esto es, obtener perfiles de concentración de elementos dentro de la muestra. El método es ideal para determinar la concentración de los elementos más pesados que el mayor constituyente del sustrato. Sin embargo su sensibilidad para masas ligeras o para átomos que se encuentren muy profundos es pobre.

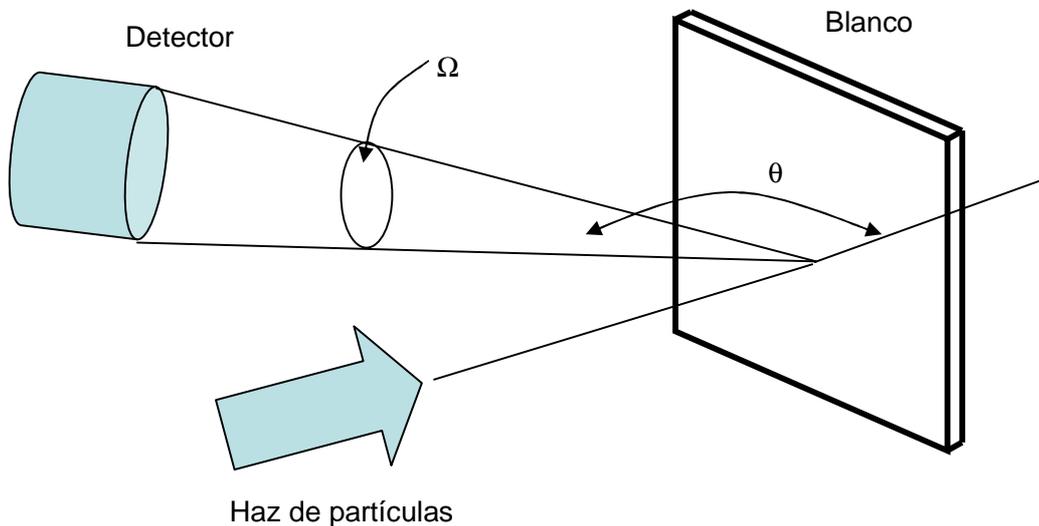


Figura 3.3: Esquema de la geometría empleada durante la retrodispersión de iones.

Como el diámetro del núcleo atómico es muy pequeño (del orden de 1×10^{-15} m) comparado con el espaciado entre los núcleos (del orden de 2×10^{-10} m), cuando una muestra es bombardeada con un haz de partículas de alta energía sólo una pequeña fracción de las partículas incidentes sufre una colisión directa con un núcleo de la muestra. Cuando la energía del proyectil incidente se encuentra por debajo de la barrera Coulombiana esta colisión en realidad no implica un contacto directo entre el ión proyectil y el núcleo blanco. El intercambio de energía ocurre debido a las fuerzas Coulombianas entre los núcleos y es posible modelar la

interacción con bastante exactitud como una colisión elástica usando la física clásica.

La energía con la que será registrado un ión retrodispersado en un ángulo θ con respecto a la incidencia del haz dentro de un ángulo sólido Ω dependerá de varios factores entre ellos la masa del elemento con el que choque, el ángulo de detección, la energía del ión incidente y de la profundidad en el interior de la muestra donde se produce la colisión. Los factores fundamentales para analizar un material por medio de RBS son: el factor cinemático, la sección eficaz de retrodispersión y la pérdida de energía dentro del blanco.

3.2.1.1. Factor Cinemático de Dispersión

El factor cinemático de dispersión K nos indica la proporción de energía que pierde un ión incidente de masa m_1 al ser dispersado un ángulo θ en una colisión con otra partícula de masa m_2 . Esto es, la energía E' con la que es retrodispersada la partícula incidente de masa m_1 y energía E por un elemento de masa m_2 será $E' = K E$. El factor cinemático está dado como:

$$K = \left[\frac{(m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + m_1 \cos \theta}{m_1 + m_2} \right]^2 \quad (3.1)$$

Puede observarse que mientras más masivo sea el átomo con el que se colisione menor será la energía cedida. Así, las partículas que colisionen con átomos pesados van a perder menos energía que las que lo hagan con átomos más ligeros. De esta manera el factor cinemático de retrodispersión nos permite conocer los átomos constituyentes de una muestra a partir de las energías con las que son retrodispersadas las partículas incidentes.

3.2.1.2. Sección Transversal de Dispersión

El número de iones retrodispersados dependerá de la probabilidad de tener una interacción "frontal" con un núcleo del blanco y está asociada con la sección eficaz de retrodispersión, la cual con respecto al laboratorio está dada como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E \sin^2 \theta} \right)^2 \frac{\left((m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + \cos \theta \right)^2}{\left(m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta \right)^{1/2}} \quad (3.2)$$

donde Z_1 y Z_2 son los números atómicos del proyectil y del blanco, e es la carga del electrón y E la energía del ión antes de la colisión. Esta sección es directamente proporcional a la probabilidad de que una partícula sea retrodispersada en un ángulo θ dentro de un ángulo sólido Ω que subtiende el detector con el cual se están registrando las partículas. De esta manera, la sección eficaz se utiliza para cuantificar la cantidad de átomos de cierto elemento en una muestra.

3.2.1.3. Poder de frenado

Cuando las partículas penetran en un medio denso su energía es disipada debido a las interacciones con los electrones (poder de frenado electrónico) y con los núcleos atómicos (frenado nuclear) que lo componen. La mayor parte de la pérdida de energía es causada por el frenado electrónico, el cual se comporta (aproximadamente) como una fricción entre las partículas incidentes y las nubes electrónicas de los núcleos del blanco. El frenado nuclear es debido a las colisiones del ión con los núcleos atómicos del blanco. El frenado nuclear contribuye a una pérdida significativa de energía solo para partículas de baja energía. La relación de pérdida de energía para un material dado se conoce como su sección transversal de frenado, usualmente expresado en unidades de eV-cm. Puesto que la mayor parte de la pérdida de energía ocurre por interacciones con los electrones, la estructura electrónica del material blanco influye considerablemente en el poder de frenado. La cantidad de energía que el proyectil pierde por distancia recorrida en una muestra depende del proyectil, su velocidad, los elementos de la muestra y la densidad del material de la muestra.

La pérdida de energía es importante porque una partícula que se retrodispersa con un elemento a una cierta profundidad dentro de la muestra tendrá considerablemente menos energía que una que lo haga con el mismo elemento cerca de la superficie. Esta dependencia de la pérdida de energía junto con la composición de la muestra permite que con esta técnica se puedan medir espesores o conocer la profundidad a la cual ocurre la retrodispersión dentro de una muestra.

Para el poder de frenado en los cálculos RBS suelen emplearse valores obtenidos semiempíricamente, siendo comúnmente utilizados los calculados por Ziegler [6].

3.2.1.4. Descripción del experimento

Las mediciones de RBS se llevaron al cabo en el acelerador Peletrón del IFUNAM, empleando partículas α con una energía de 4 MeV, que inciden perpendicularmente sobre las muestras. El ángulo de detección de las partículas retrodispersadas fue de 165° respecto al haz incidente. La resolución en energía del sistema de detección es de 30 keV y el haz abarca un área transversal de aproximadamente 1.5 mm^2 sobre la superficie de la muestra. Los espectros de RBS son analizados utilizando programas de cómputo que simulan la forma que debe tener el espectro bajo determinadas condiciones experimentales y de composición del blanco. Estos programas recurren a los tres factores indicados en las secciones anteriores. Luego, a partir de la comparación del espectro experimental con el simulado es posible determinar la distribución de los elementos en el interior de la muestra. Para este trabajo se empleó el programa RUMP [7].

Es importante mencionar que experimentalmente con RBS (y cualquier otra técnica con haces de iones), lo que se mide directamente es la cantidad de átomos por unidad de área. Lo anterior es válido tanto para los componentes de la matriz como para las impurezas que pueda contener en su interior. Por este motivo, para poder transformar la profundidad de unidades de átomos/cm² a unidades de distancia en cm es necesario dividir por la densidad atómica (átomos/cm³) del material componente de la muestra. Por lo tanto la estimación de la distancia dependerá del valor que se emplee para la densidad atómica de la muestra. En algunos casos estas densidades pueden variar con la profundidad, complicando el cálculo de las estimaciones de la distancia. De esta manera es muy importante conocer la densidad del material de la muestra para poder calcular la profundidad o el espesor de una capa por RBS en unidades de distancia.

3.2.2. Absorción Óptica (AO)

En los experimentos de absorción óptica, un haz de luz monocromática de intensidad I_0 incide sobre una muestra de espesor L . Tras la interacción entre el

haz y la muestra, parte de la radiación incidente se habrá absorbido en la misma, por lo que, en general, la intensidad del haz emergente (I_L) será distinta a la del haz incidente (figura 3.4). Una descripción más detallada de esta técnica se encuentra en la referencia [8].

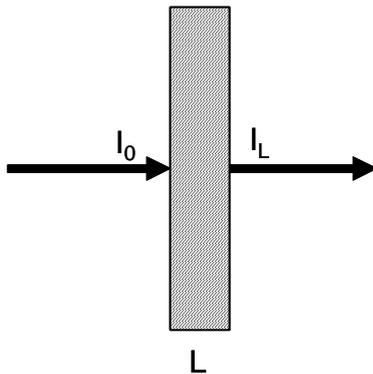


Figura 3.4: Esquema del experimento de absorción óptica.

Cuando la reflexión es baja, la relación entre ambas intensidades es:

$$I_L = I_0 e^{-\alpha L} \quad (3.3)$$

donde α recibe el nombre de coeficiente de extinción. Dicho coeficiente depende de los procesos de interacción entre el haz y la muestra, es decir, tanto de la longitud de onda de la radiación como de la estructura electrónica de la muestra. Por tanto, analizando el coeficiente de extinción en función de la energía del haz incidente se puede obtener información relevante sobre la estructura electrónica de la muestra.

Cuando la luz pasa a través de un material dieléctrico transparente conteniendo cúmulos metálicos en su interior, la luz puede ser absorbida o dispersada por el medio. El coeficiente α puede asociarse con la sección eficaz de extinción σ_{ext} y esta a su vez con las secciones de absorción σ_{abs} y de dispersión elástica σ_{sca} como: $\alpha = C \sigma_{ext} = C (\sigma_{abs} + \sigma_{sca})$, en donde C es una constante que depende de la densidad de cúmulos en la muestra. Entonces de acuerdo a la ley de Lambert–Beer [9] (más conocida como ley de Beer), tenemos que la intensidad de luz ΔI_{ext} que se pierde al atravesar la muestra es:

$$\Delta I_{ext} = I_0 (1 - e^{-C \sigma_{ext} L}) \quad (3.4)$$

3.2.2.1. Densidad óptica

En las mediciones de absorción óptica la cantidad que suele medirse es la densidad óptica. Esta se define como:

$$DO = \log\left(\frac{I_0}{I_L}\right) = \alpha L \log(e) \quad (3.5)$$

donde, como antes, I_0 es la intensidad de la luz incidente e I_L es la intensidad después de atravesar la muestra. Como puede apreciarse de la expresión la densidad óptica no tiene unidades.

3.2.2.2. Descripción del experimento

Utilizamos los estudios de absorción óptica: a) para estudiar la creación de daño en la muestra durante la implantación (por ejemplo los defectos B_2), b) para determinar la aparición o presencia de nanocúmulos de cobre dentro de la matriz, c) para observar la dependencia de la respuesta óptica (absorción) para diferentes formas y tamaños de los nanocúmulos (apoyados por simulaciones basadas en modelos teóricos).

Como los estudios de AO no son destructivos fue posible obtener espectros de AO de todas las muestras en cada etapa del proceso de preparación; el intervalo de longitudes de onda que nos interesa observar va de 195 a 800 nm. Para esto se empleó el equipo Perkin–Elmer 330 double–beam spectrophotometer del Laboratorio de Propiedades Ópticas del IFUNAM. El ancho en longitud de onda del haz de luz (slit) fue de 2 nm y la velocidad de colección de 120 nm/min. Los espectros de absorción fueron tomados siempre antes de las mediciones por RBS, para evitar que se vieran afectados por los defectos creados en la zona de incidencia de las partículas α utilizadas al irradiar la muestra.

3.2.3. Resonancia Paramagnética de Electrones (EPR)

EPR es una técnica que se utiliza para detectar electrones desapareados. Una descripción completa de esta técnica puede encontrarse en la referencia [10]. Los electrones pueden tener dos valores de espín: $\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$. En ausencia del campo magnético los electrones con ambos valores de espín se encuentran a un mismo

nivel de energía. Sin embargo al colocarlos bajo la acción de un campo magnético (vamos a suponer que la dirección del campo magnético es la dirección z y por lo tanto llamaremos al campo H_z) se produce una diferencia de energía entre las dos posibles orientaciones del espín con respecto al campo magnético (figura 3.5).

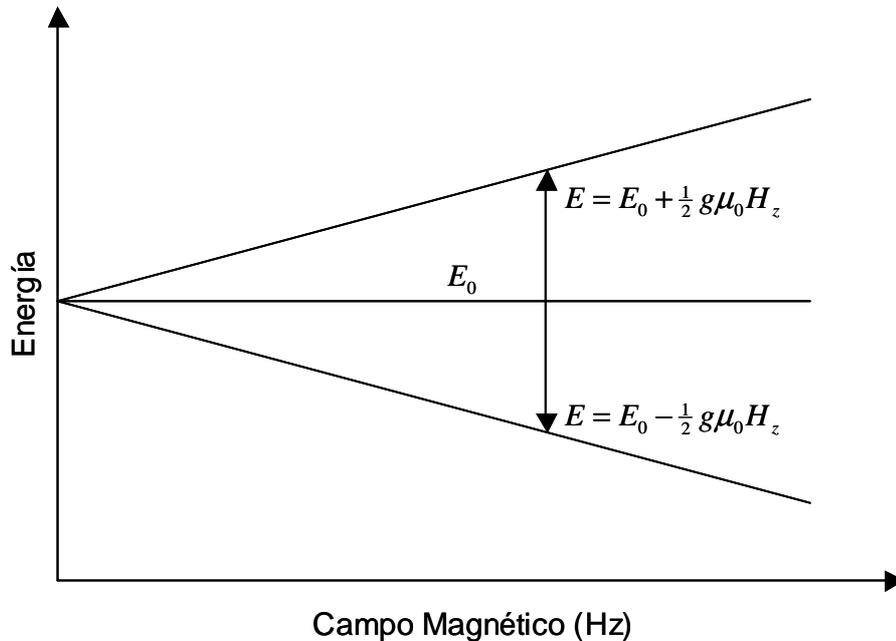


Figura 3.5: Variación de los niveles de energía de los espines con la intensidad del campo magnético.

El número de niveles energéticos se ha incrementado de uno ($E = E_0$) a dos ($E = E_0 + \frac{1}{2} g\mu_0 H_z$ y $E = E_0 - \frac{1}{2} g\mu_0 H_z$). En otras palabras:

$$\Delta E = g\mu_0 H_z \quad (3.6)$$

Si ahora hacemos incidir una radiación electromagnética sobre la muestra y su energía tiene exactamente el valor ΔE , esta podrá hacer que un electrón que se encuentra en el nivel inferior salte al superior absorbiendo un fotón, a este fenómeno se le conoce como resonancia. Matemáticamente esta condición es:

$$h\nu = g\mu_0 H_z \quad (3.7)$$

donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación incidente. Esta es la ecuación fundamental de EPR.

3.2.3.1. Estructura hiperfina

Hasta el momento solo se ha considerado la interacción del espín del electrón con un campo magnético externo. Pero sucede que muchos núcleos atómicos tienen un campo magnético asociado. La interacción del espín del electrón con el espín nuclear provoca que el espectro EPR consista en un cierto número de líneas, en lugar de una sola línea (figura 3.6), a esto es a lo que se conoce como estructura hiperfina del espectro.

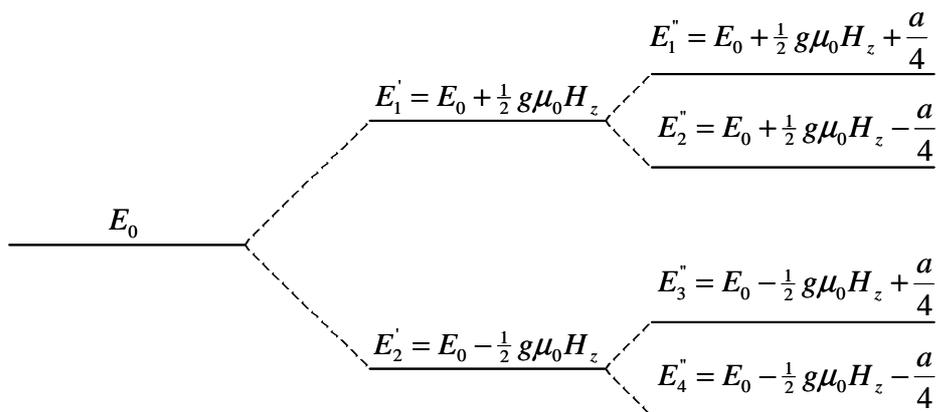


Figura 3.6: Ejemplo de la estructura hiperfina para el átomo de Hidrógeno (a es la constante de acoplamiento hiperfino y denota la interacción entre el núcleo y el electrón).

A partir del número de líneas y de sus intensidades relativas podemos deducir la cantidad y espines de los núcleos con los cuales está interactuando el electrón. Las separaciones entre las líneas están determinadas por los momentos magnéticos de los núcleos involucrados y la intensidad de la interacción del espín electrónico con cada uno de los espines nucleares.

3.2.3.2. Posiciones de las líneas

En las técnicas espectroscópicas no magnéticas la posición de una línea se da como la frecuencia, o la banda de frecuencias, en la que se observa la absorción de energía. Esto también se cumple en el caso de EPR si se mantiene constante el campo magnético y se varía la frecuencia de las microondas. El problema es que experimentalmente es mucho más fácil variar el campo magnético que la frecuencia de la radiación. En este caso la posición de la línea podría estar definida por la posición del campo magnético en que se produce la resonancia.

Pero surge otro problema: no todos los espectrómetros usan la misma frecuencia de microondas, e incluso en algunos experimentos con el mismo equipo es necesario variar la frecuencia y necesitamos poder definir la posición de las líneas con independencia del equipo empleado para medirla.

Por estas razones no podemos usar ni la magnitud del campo ni la frecuencia de la radiación por separado para definir la posición de las líneas. Para resolver esto se emplea una función de la relación entre la frecuencia y la magnitud del campo en la condición de resonancia, esto es: $g = h\nu/\mu_0 H_z$ y así queda definida inequívocamente la posición de las líneas de absorción (en realidad existe una ligera dependencia de g con el campo magnético, pero puede despreciarse para la mayoría de los experimentos).

3.2.3.3. Ancho e intensidad de las líneas

Hasta ahora parece como si las absorciones de EPR ocurrieran a un valor exacto del campo magnético y por lo tanto las líneas de absorción no tuvieran ancho. En la realidad estas líneas siempre tienen cierto ancho. La principal razón para que esto ocurra es que los electrones no solo interactúan con el campo magnético aplicado sino también con el medio que los rodea, dentro de la muestra, de una forma más o menos aleatoria. De esta forma el campo magnético resultante visto por una población de electrones no es el mismo para todos los electrones de la población, aunque todos estén sometidos al mismo campo magnético externo. Consecuentemente la línea de absorción resonante obtenida para un valor dado del campo resultante se verá sobre un cierto rango del campo aplicado, lo que provoca que las líneas resonantes tengan un cierto ancho.

Estos efectos del medio que rodea a los electrones y provocan el ensanchamiento de las líneas están relacionados con los *tiempos de relajación*. Dichos tiempos de relajación son el tiempo de vida medio de la molécula en su estado de espín electrónico y representa la reorientación del electrón por causas térmicas.

La intensidad de la señal de EPR está determinada por varios factores interconectados. Estos son: la frecuencia de la radiación de microondas, la concentración de los centros paramagnéticos dentro de la muestra, la potencia de la radiación aplicada, la probabilidad de transición y la temperatura (inversamente

proporcional a la temperatura absoluta). La intensidad de la señal es realmente el área total debajo de la curva de resonancia. Cuando se toman en cuenta todos los parámetros que afectan la intensidad podemos usar esta área para determinar la concentración de los centros paramagnéticos dentro de la muestra.

Otra diferencia que tiene EPR con respecto a las técnicas espectroscópicas convencionales es que la señal que obtenemos en EPR es la derivada del pico de absorción (figura 3.7). Por ejemplo si la curva de absorción tiene una forma Gausiana:

$$I = I_0 e^{-c(H-H_z)^2} \quad (3.8)$$

entonces la derivada sería:

$$I_{deriv} = \frac{dI}{dH} = -2cI_0(H - H_z)e^{-c(H-H_z)^2} \quad (3.9)$$

donde I es la altura de la ordenada en el gráfico de la señal, I_0 es la máxima altura de la señal y c es una constante positiva.

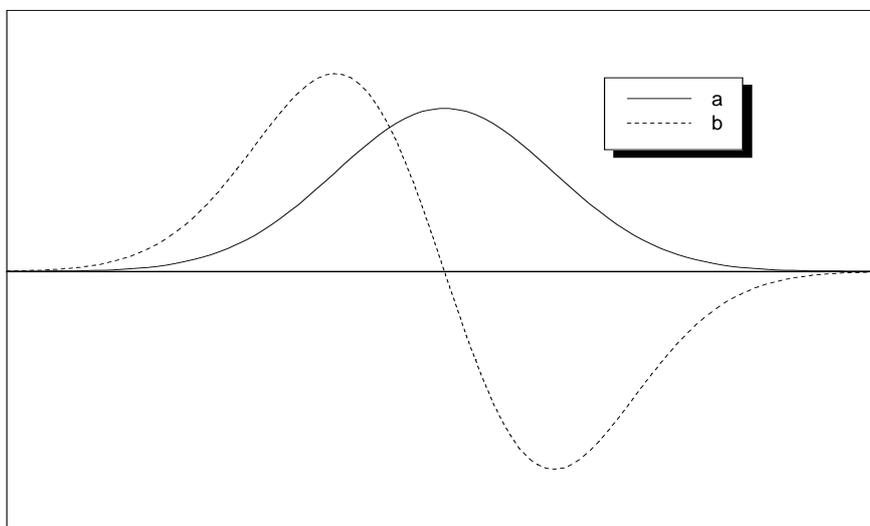


Figura 3.7: (a) Un pico de absorción gaussiano y (b) la correspondiente derivada del pico.

3.2.3.4. Sustancias que producen señal de EPR

La gran mayoría de los electrones en átomos, moléculas y sólidos no producen señal de EPR, porque se encuentran apareados. Esto quiere decir que para cada electrón en el estado $m_s = -\frac{1}{2}$ hay un electrón en el mismo orbital que tiene el estado $m_s = +\frac{1}{2}$ y el principio de exclusión de Pauli prohíbe que en estas condiciones pueda haber una transición entre ambos niveles. Por otra parte en ciertas sustancias existen los electrones desapareados, o sea, que se encuentra un solo electrón y estas son las que pueden ser vistas usando EPR.

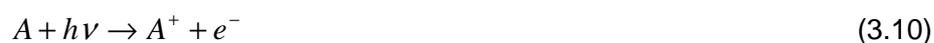
3.2.3.5. Descripción del experimento

Utilizamos la técnica de EPR para detectar los defectos paramagnéticos (electrones desapareados) creados durante la implantación de cobre en la sílica. Realizamos las mediciones empleando un Espectrómetro JEOL JES-RE3X, en el IFUNAM; se usó una cavidad cilíndrica (modo TE011) operando a las frecuencias X-band (cerca de 9.15 GHz), con un campo de modulación de 100 kHz y operando a una temperatura de 77K.

3.2.4. Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

XPS es una técnica que se usa para determinar el estado químico de los elementos basada en el efecto fotoeléctrico (figura 3.8). Una descripción más detallada de esta técnica puede encontrarse en la referencia [11]. La misma consiste en analizar los electrones que emite una muestra sometida a un haz de rayos X monocromáticos. Las fuentes de rayos X más utilizadas son MgK_α $h\nu = 1253.6eV$ y AlK_α $h\nu = 1486.6eV$. Estos fotones tienen una longitud de penetración en los sólidos limitada (del orden de 1 a 10 μm), lo que hace que esta sea una técnica por excelencia para el estudio de superficies.

Cuando el fotón es absorbido por un átomo de una molécula o sólido da lugar a la ionización y la emisión de un electrón de capa interna (figura 3.8). El fenómeno se puede describir de la siguiente forma:



La conservación de la energía exige que:

$$E(A) + h\nu = E(A^+) + E(e^-) \quad (3.11)$$

Como la energía del electrón es solamente energía cinética (KE) podemos describir la ecuación de la siguiente forma:

$$KE = h\nu - [E(A^+) - E(A)] \quad (3.12)$$

El término final entre corchetes, representando la diferencia de energía entre el átomo ionizado y el neutral suele ser llamado energía de enlace (BE) del electrón. Y sustituyendo en la ecuación anterior obtenemos la ecuación fundamental del XPS:

$$KE = h\nu - BE \quad (3.13)$$

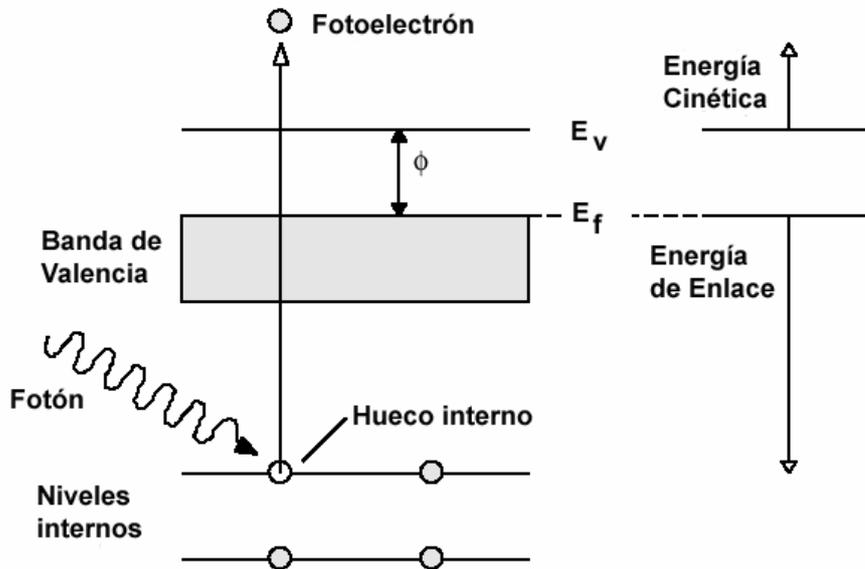


Figura 3.8: Proceso de fotoemisión.

3.2.4.1. Electrones Auger

Durante la incidencia de los rayos X otro proceso que puede dar lugar a electrones es el efecto Auger (figura 3.9). Al ser arrancado un electrón de capa interna y generarse un hueco el núcleo se desexcita pasando uno de los electrones de capas superiores para llenar el hueco, con la energía liberada al ocurrir el salto puede generarse un fotón (Fluorescencia de rayos X) o arrancarse un electrón de una capa superior (electrón Auger). Los electrones Auger también contribuyen al espectro de XPS que se obtiene, aunque a energías más bajas que los fotoelectrones.

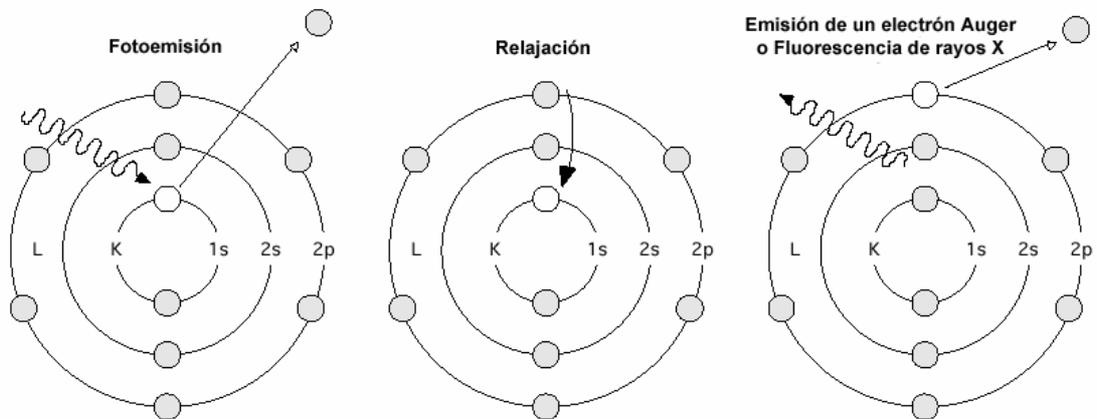


Figura 3.9: Proceso de desexcitación de los átomos mediante la emisión de fluorescencia o electrones Auger.

3.2.4.2. Descripción del experimento

Empleamos la técnica de XPS con la finalidad de poder estudiar el estado químico del cobre en los nanocúmulos, es decir, si está formando óxidos o se encuentra como elemento metálico. Para realizar el análisis de XPS utilizamos un sistema de ultra alto vacío (UHV) de VG–Scientific Microtech Multilab ESCA2000, con un detector analizador CLAM4 MCD del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Se empleó una fuente de rayos X de Mg $K\alpha$ ($h\nu= 1253.6\text{eV}$) a 20mA de intensidad de haz, con ánodo polarizado a 15kV.

El espectro XPS se obtuvo a 55° respecto de la normal a la superficie con un paso de energía constante $E_0=50\text{eV}$ y 20eV para barrido completo y espectros de alta resolución respectivamente. El análisis se hizo con el software SDPv4.1® usando el factor de sensibilidad reportado por Scofield y corrigiendo la función de transmisión del analizador de electrones [12]. La presión durante la medición fue constante, con un valor de 5×10^{-9} mb. La posición en energía se calibró con el fotopico de Ag $3d^{5/2}$ en la posición de 368eV, con una resolución (FWHM) de 1 eV.

3.2.5. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que nos permite ver la forma y estructura de objetos muy pequeños de hasta el orden de nanómetros. Una

descripción más completa de la microscopía electrónica de transmisión puede encontrarse en las referencias [13,14]. En la figura 3.10 se muestra el esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), el mismo esta compuesto de un sistema de iluminación, un sistema de amplificación (lentes electromagnéticas), un sistema de grabación de imágenes, y un sistema de vacío.

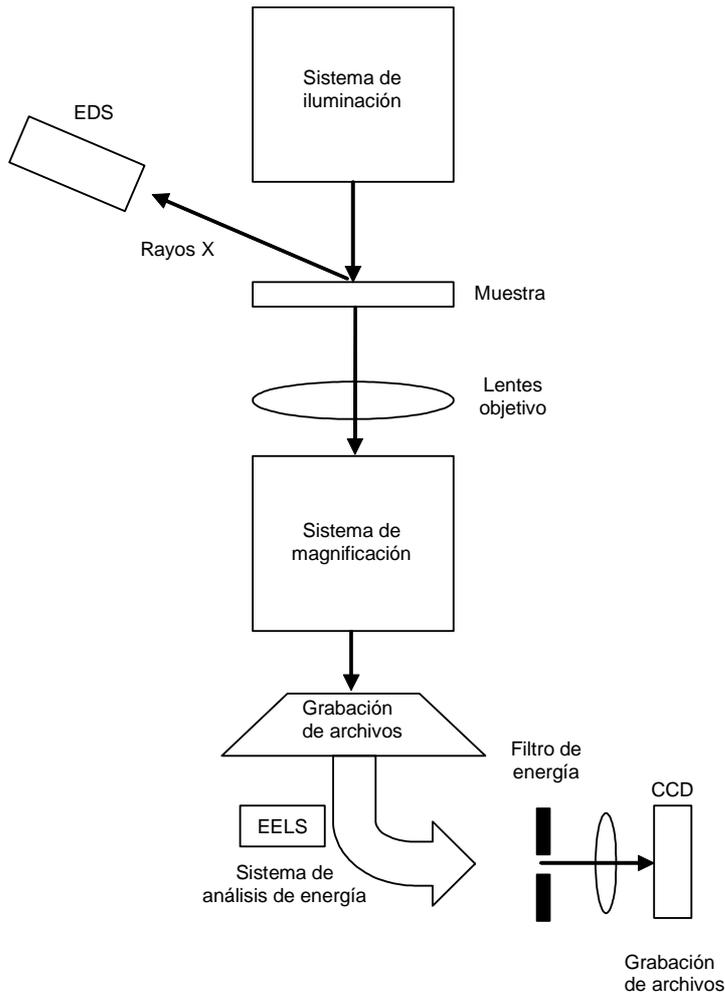


Figura 3.10: Esquema de un TEM.

El cañón de electrones es la parte fundamental del sistema de iluminación, que utiliza típicamente una fuente de emisión termoiónica o una fuente de emisión de campo utilizando filamento de LaB_6 . La emisión termoiónica da una alta corriente de iluminación pero la densidad de corriente y la coherencia del haz no son tan altas como las de una fuente de emisión de campo. La fuente de emisión de campo es

única para la obtención de imágenes de alta resolución y en los equipos modernos tiene la capacidad de realizar holografía de electrones y microanálisis en áreas de hasta 30 nm^2 . El sistema de iluminación incluye las lentes condensadoras que son muy importantes para lograr un haz estrecho y la lente objetiva, que determina el límite de resolución del equipo. El sistema de amplificación está compuesto por las lentes intermedias y proyectoras y en los equipos modernos se pueden lograr magnificaciones de hasta 1.5 millones. El sistema de grabación suele ser digital, utilizando una cámara (CCD), con lo cual se simplifica el posterior análisis de la información. Finalmente, el sistema de análisis químico es el espectrómetro por dispersión energía de rayos X (EDS) y el espectrómetro por pérdida de energía de electrones (EELS); estas técnicas pueden ser usadas complementariamente para cuantificar la composición química del espécimen. EELS puede proporcionar también información de la estructura electrónica del espécimen.

3.2.5.1. Formación de la imagen en un TEM

El proceso de formación de imágenes en un TEM se puede describir mediante el sistema óptico que se muestra en la figura 3.11. Los frentes de onda monocromáticos planos que emanan de la lente colimadora (L_C) son difractados por una red. El resultado es un frente de onda distorsionado que resolvemos en un nuevo conjunto de ondas planas, cada uno correspondiente a un orden dado: $Q=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, o frecuencia espacial y viajando en una dirección específica. La lente objetivo (L_T) sirve como una lente transformadora Σ_i (el cual es también el plano focal posterior de L_T). Las ondas se propagan más allá de Σ_i y llegan al plano imagen Σ_i' . Ahí se superponen e interfieren para formar una imagen invertida de la red. Por consiguiente, los puntos G_1 y G_2 tienen sus imágenes en P_1 y P_2 , respectivamente. La lente objetiva produce dos tipos de información diferentes, que son de gran importancia para el manejo de la imagen. Uno es la transformada de Fourier en el plano focal conjugado al plano de la fuente, y el otro es la imagen del objeto, formada en el plano conjugado al plano objeto.

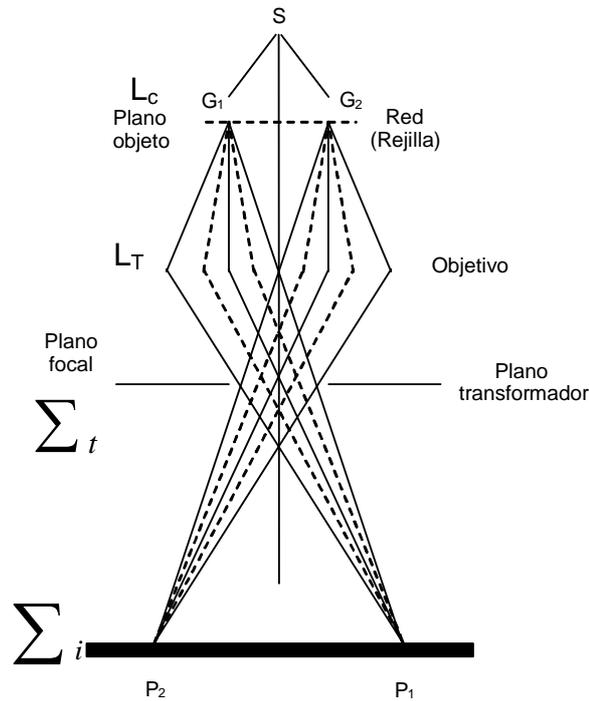


Figura 3.11: Esquema del proceso de formación de imágenes en un TEM.

3.2.5.2. Descripción del experimento

Se recurrió a la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para poder observar directamente las partículas producidas y tener una idea de los tamaños y formas predominantes dentro de la distribución. A pesar de que en esta técnica las partículas observadas se encuentran en una región muy pequeña y puntual de la muestra, esta técnica es de gran ayuda para comparar los resultados obtenidos con técnicas que dan resultados más generales de la muestra o que consideren efectos más representativos en promedio, como la absorción óptica o el GISAXS.

El primer paso para la utilización del HRTEM es la preparación de la muestra. Para ello se requiere de una sección de la muestra con un espesor inferior a los 100 nm de forma que sea transparente al haz de electrones. Sin embargo esta preparación presenta serias dificultades por el tipo de muestras estudiadas en este trabajo.

En primer lugar los nanocúmulos se encuentran embebidos en el interior de una matriz de sílica de 1 mm de espesor y a una profundidad promedio de 1.6 μm de una de sus caras. De esta manera al efectuar el adelgazamiento de la matriz tiene

que tenerse mucho cuidado para que la zona donde se encuentran las partículas sea la que deba quedar en la muestra. Además, siempre las nanopartículas a estudiar permanecerán adentro de un medio de sílica y no soportadas por esta en su parte exterior. Para la preparación de la muestra se probaron tres métodos diferentes: pulido, erosión iónica y molido.

En los primeros dos casos las características propias de la sílica dificultan su preparación: es un material inestable bajo los procesos de desbaste utilizados para rebajar el tamaño de las muestras. En el caso de materiales cristalinos como el silicio la aplicación de estos métodos es simple, pues este tiene una estructura bien cohesionada que resiste bien los procesos de desbaste y permite efectuar cortes más uniformes. En el caso de la sílica, al someterla a estos procesos se generan muchos defectos y porosidades que la hacen más débil.

Al pulir la muestra con ayuda de un trípode, la sílica se fractura fácilmente cuando su espesor ya se encuentra muy adelgazado (menos de 5 μm y hay que reducirlo hasta 100 nm). Esto hace que muchas muestras se destruyan y se pierdan completamente antes de tenerlas terminadas.

En el caso de la erosión iónica se hace incidir un haz de iones de Ar sobre la muestra, de tal manera que por colisiones atómicas se van expulsando átomos del material. Con este proceso se va adelgazando el tamaño de la muestra. Un problema que se presenta es que la expulsión de átomos de O es más rápida que la de Si, por lo que se crean muchas porosidades que hacen inestable a la sílica. Así también, durante el proceso puede ocurrir que se destruya la muestra antes de tenerla lo suficientemente delgada.

Para evitar los problemas anteriores se procedió a moler la muestra hasta reducirla a polvos del tamaño de unas decenas de nanómetros que luego eran depositados en una rejilla. Para este proceso se utiliza un mortero de ágata de uso exclusivo para moler muestras de sílica. El inconveniente de este método es que los pedazos que se muelen deben corresponder a una zona donde se encuentren las partículas a observar. Por las características de la distribución de los nanocúmulos en la muestra este control fue muy difícil de obtener y en muchos casos se analizaron polvos sin ningún contenido de partículas.

El método que resultó más conveniente para preparar las muestras observadas en este trabajo fue la combinación de un desgaste mecánico inicial, usando un sistema de pulido en forma de trípode, hasta llegar a un espesor de aproximadamente 5 μm con un proceso posterior de erosión iónica hasta producir un espesor final inferior a 100 nm, adecuado para su observación por HRTEM.

Una vez preparadas las muestras estas fueron analizadas usando un microscopio JEOL 2010FEG (resolución punto a punto de 1.9 Å) equipado con un sistema GATAN Digital Micrograph para adquisición de la imagen y operando a un voltaje de aceleración de 200 kV. Las imágenes de HRTEM obtenidas fueron analizadas con ayuda del programa Digital Micrograph.

3.2.6. Dispersión de Rayos X con Incidencia Rasante a Pequeños Ángulos (GISAXS)

Cuando un haz de rayos X atraviesa una muestra pueden ocurrir dos efectos fundamentales (figura 3.12). Si la muestra es cristalina se puede detectar a ángulos grandes (Wide Angle X-Ray Scattering, WAXS) la porción del haz que sufrió difracción, provocada por la periodicidad de la red. El haz de Rayos X se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la conocida ley de Bragg [15].

Por otra parte es posible observar a ángulos pequeños (Small Angle X-Ray Scattering, SAXS) la parte del haz que se dispersa elásticamente. Este fenómeno, que no requiere que la muestra sea cristalina, es provocado por variaciones en la densidad electrónica media (un medio homogéneo no dispersa, excepto en la superficie). Esto hace que el espectro de SAXS contenga información acerca de la forma y el tamaño de las inhomogeneidades presentes en la matriz. Es posible detectar partículas (o poros) con tamaños que van de 1 a 100 nm.

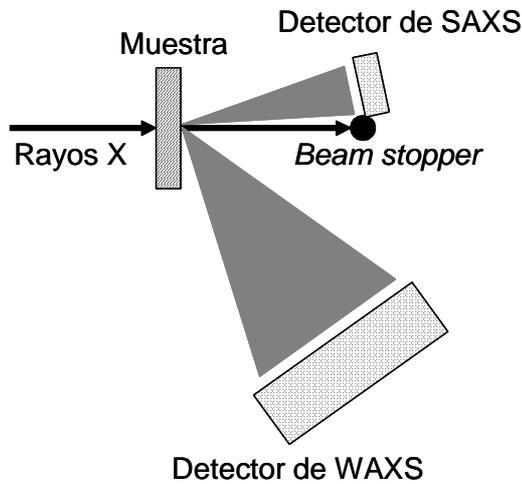


Figura 3.12: Esquema de las regiones que corresponde al SAXS y al WAXS.

Qué se considera “ángulos pequeños” depende de la longitud de onda de la radiación incidente, por lo que es más fácil entender la división entre ambas técnicas si introducimos el término de vector de onda de transferencia (q):

$$q = 4\pi/\lambda \sin(\theta) \quad (3.14)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente y θ es el ángulo. En términos de q podemos decir que el SAXS se localiza en la región entre 10^{-5} y 10 nm^{-1} y el WAXS para valores por encima de 10 nm^{-1} (figura 3.13).

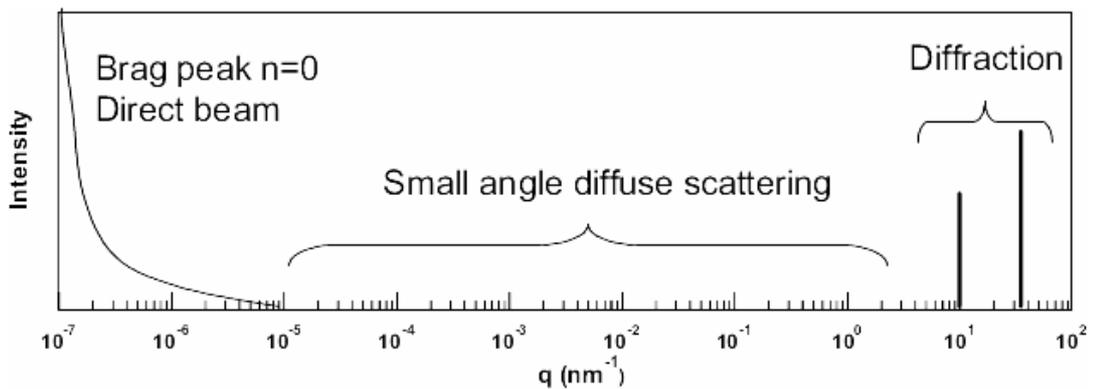


Figura 3.13: Las zonas de difracción y dispersión, en función del vector de onda de transferencia (tomado de la referencia 25).

De lo anterior, tenemos que el SAXS nos puede dar la información promediada de las formas y tamaños de nanocúmulos metálicos que se encuentren en una matriz

de sílice, debido a que generan un cambio en la densidad electrónica. Sin embargo, en el caso de nuestras muestras, donde el sustrato utilizado es “muy grueso” (1 mm de espesor) y los nanocúmulos producidos se encuentran a una profundidad de poco más de 1 μm la dispersión hacia delante de los rayos X se ve muy atenuada, por lo que no es posible aplicar la técnica de SAXS.

Por otro lado, una técnica relativamente reciente es la Dispersión de Rayos X con Incidencia Rasante a Pequeños Ángulos (Grazing–Incidence Small–Angle X–ray Scattering, GISAXS), la cual se basa en los mismos principios físicos del SAXS, pero el haz incide rasante a la muestra que se desea analizar (figura 3.14), esto se hace cuando se desea estudiar la superficie o cuando la muestra es demasiado gruesa como para ser analizada por el SAXS convencional (que es la misma situación presente en este trabajo).

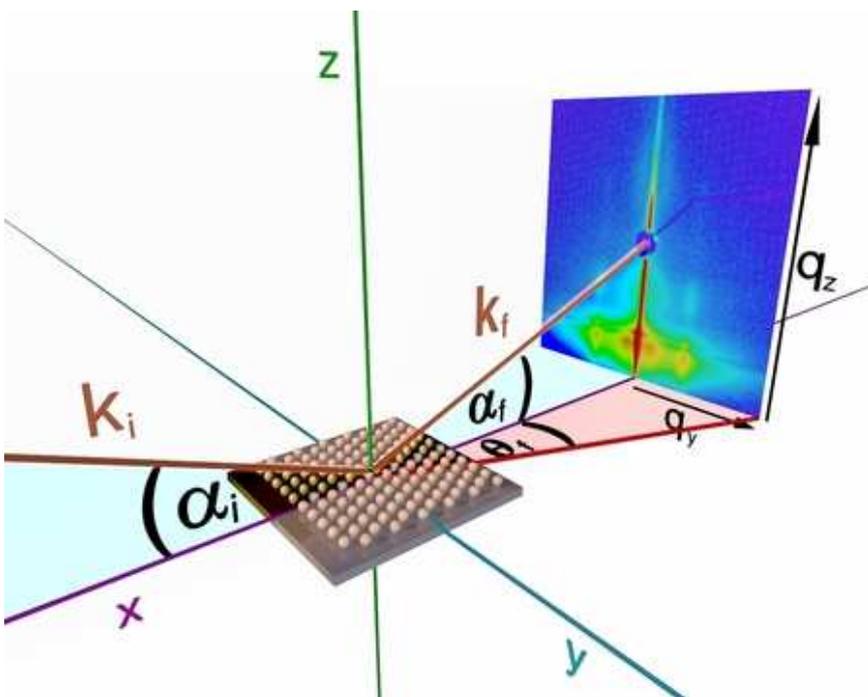


Figura 3.14: Geometría de GISAXS.

En particular, un ángulo de incidencia rasante combinado con un haz intenso y colimado producido con radiación de sincrotrón, hacen que esta sea una poderosa técnica para la investigación estructural de nanocompuestos metálicos [16,17] y semiconductores [18,19] embebidos en dieléctricos y sintetizados utilizando la

implantación de iones. Con la selección apropiada del ángulo de incidencia y la energía de los fotones de rayos X puede ajustarse la profundidad de penetración en la muestra de tal manera que se maximice la intensidad de la señal de los nanocúmulos con respecto a la dispersión provocada por el sustrato. A partir del patrón de dispersión de GISAXS, el cual puede representar el promedio estadístico sobre un número grande de partículas (desde 10^{12}) es posible determinar el tamaño, forma, concentración volumétrica, distancia entre cúmulos y distribución del tamaño de los nanopartículas.

El experimento consiste en hacer incidir un haz monocromático de Rayos X con el vector de onda k_i dirigido hacia la superficie, con un ángulo de incidencia α_i muy pequeño. El eje z cartesiano representa la normal de la muestra, el eje x es la dirección en el plano paralela al haz incidente y el eje y es la dirección perpendicular. Los Rayos X son dispersados con un vector de onda k_f en la dirección $(2\theta_f, \alpha_f)$ por cualquier tipo de fluctuaciones electrónicas en la región iluminada por el haz. El vector de onda de transferencia para las tres direcciones espaciales se define como [20–22]:

$$q_{x,y,z} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{bmatrix} \cos(\alpha_f)\cos(2\theta_f) - \cos(\alpha_i) \\ \cos(\alpha_f)\text{sen}(2\theta_f) \\ \text{sen}(\alpha_f) + \text{sen}(\alpha_i) \end{bmatrix} \quad (3.15)$$

La intensidad dispersada $I(\vec{q})$ para una fluctuación lateral de la densidad electrónica puede escribirse como:

$$I(\vec{q}_{\parallel}) = \langle |F|^2 \rangle S(\vec{q}_{\parallel}) \quad (3.16)$$

donde F es el factor de forma y $S(\vec{q}_{\parallel})$ es la función total de interferencia, que describe el acomodo espacial de los objetos en la superficie.

3.2.6.1. Factor de forma

En la Aproximación de Born (BA) el factor de forma, F , es la transformada de Fourier de la función de forma de los objetos y se define como [20–22]:

$$F_{BA}(\vec{q}_{\parallel}) = \int_V \exp(i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel}) d^3\vec{r}_{\parallel} \quad (3.17)$$

Si se desea tener en cuenta los efectos de reflexión y refracción en la superficie entonces es necesario utilizar la Aproximación de Born de la Onda Distorsionada (Distorted Wave Born Approximation, DWBA) y se obtiene una expresión más compleja. En la figura 3.15 se ilustra los efectos que se tienen en cuenta para calcular el factor de forma dentro de la DWBA, que está dado por [20–22]:

$$F_{DWBA}(\vec{q}_{\parallel}) = F(\vec{q}_{\parallel}, \vec{k}_{fz} - \vec{k}_{iz}) + R(\alpha_i)F(\vec{q}_{\parallel}, \vec{k}_{fz} + \vec{k}_{iz}) + R(\alpha_f)F(\vec{q}_{\parallel}, -\vec{k}_{fz} - \vec{k}_{iz}) + R(\alpha_i)R(\alpha_f)F(\vec{q}_{\parallel}, -\vec{k}_{fz} + \vec{k}_{iz}) \quad (3.18)$$

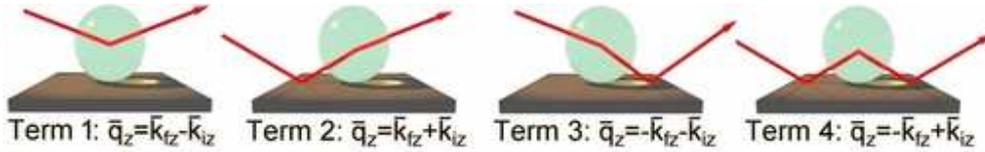


Figura 3.15: Los cuatro eventos de dispersión dentro de la DWBA.

Los cuatro términos que se consideran dentro de la DWBA están relacionados con distintos tipos de dispersión, que pueden involucrar o no reflexión del haz incidente o del haz final. Estas ondas interfieren coherentemente y dan lugar a un factor de forma efectivo (F_{DWBA}). Cada término es pesado por su correspondiente coeficiente de Fresnel de reflexión (R).

3.2.6.2. Función total de interferencia

Para la evaluación de la función total de interferencia existen 3 modelos fundamentales [23,24]:

- La función de correlación de pares partícula–partícula, para redes desordenadas.
- La red regular bidimensional.
- El paracristal bidimensional ideal.

Como en nuestro caso no es de esperarse ningún orden en las partículas formadas nos centraremos en el primer modelo, que es el que resulta de interés para nosotros.

3.2.6.3. Función de correlación de pares partícula-partícula

Cuando la posición de las partículas no presenta un orden de alto rango, como en el caso de formación de partículas por nucleación, crecimiento y coalescencia, la única cantidad estadística relevante en el cálculo de la función total de interferencia es la función de correlación de pares. Supongamos que $dP(\vec{r}_{\parallel})$ es el número de partículas en la posición \vec{r}_{\parallel} , sabiendo que hay una partícula en el origen. Como para una distribución totalmente aleatoria este valor tiende a ser la superficie por partícula veces el área superficial alrededor de \vec{r}_{\parallel} entonces se puede definir la función de correlación de pares $g(\vec{r}_{\parallel})$ como la desviación de este valor promedio [23,24]:

$$dP(\vec{r}_{\parallel}) = \rho_s g(\vec{r}_{\parallel}) d^2 \vec{r}_{\parallel} \quad (3.19)$$

donde ρ_s es la densidad de partículas por unidades de superficie. Entonces se puede escribir la función de autocorrelación de la posición de las partículas en términos de la función de correlación de pares:

$$z(\vec{r}_{\parallel}) = \delta(\vec{r}_{\parallel}) + \rho_s g(\vec{r}_{\parallel}) \quad (3.20)$$

la función delta de Dirac representa la partícula que se encuentra en el origen. Con un poco de álgebra se puede demostrar [23,24] que la función de correlación de pares se puede calcular mediante la expresión:

$$g(\vec{r}_{\parallel}) = \frac{1}{S} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i + \vec{r}_j) \right\rangle \quad (3.21)$$

Como no existe un orden de alto rango, $g(\vec{r}_{\parallel}) \rightarrow 1$ cuando $\vec{r}_{\parallel} \rightarrow \infty$. Entonces podemos reescribir la ecuación 3.17 como:

$$z(\vec{r}_{\parallel}) = \delta(\vec{r}_{\parallel}) + \rho_s + \rho_s [g(\vec{r}_{\parallel}) - 1] \quad (3.22)$$

Si ahora a esta ecuación le aplicamos la transformada de Fourier obtenemos la ecuación para calcular la función total de interferencia:

$$S(\vec{q}_{\parallel}) = 1 + \rho_s \delta(\vec{q}_{\parallel}) + \rho_s \int [g(\vec{r}_{\parallel}) - 1] \exp(i\vec{r}_{\parallel} \cdot \vec{q}_{\parallel}) d^2 \vec{r}_{\parallel} \quad (3.23)$$

En esta ecuación el término $\rho_s \delta(\vec{q}_{\parallel})$ representa la reflexión especular, que no nos interesa. Además en una muestra homogénea e isotrópica la función de correlación

de pares y la función total de interferencia dependen solo del módulo de \vec{r}_{\parallel} y \vec{q}_{\parallel} , respectivamente. De esta forma la ecuación 3.23 se puede reescribir como [23, 24]:

$$S(q_{\parallel}) = 1 + 2\pi\rho_s \int_0^{\infty} [g(r_{\parallel}) - 1] J_0(r_{\parallel}, q_{\parallel}) r_{\parallel} dr_{\parallel} \quad (3.24)$$

Esta es la expresión que se utiliza para calcular la función total de interferencia cuando las partículas no están ordenadas.

3.2.6.4. Descripción del experimento

Se realizaron las medidas de GISAXS en la línea XRD2 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Campinas, Brasil. Con base en la información del la distribución de nanocúmulos obtenida por RBS se efectuaron estimaciones teóricas con las que se determinó el mejor ángulo de incidencia de los rayos X y de la energía de los fotones. De esta manera se utilizaron fotones de 8 keV con un ángulo de incidencia del haz de Rayos X $\alpha_i = 0.4^{\circ}$. La distancia desde la muestra al detector fue de 543 mm. Los espectros obtenidos fueron analizados con el software IsGiSAXS v2.6 [25] con el cual se realizaron simulaciones de las posibles formas y tamaños de los nanocúmulos hasta encontrar aquellas que dieron el mejor ajuste a la distribución experimental obtenida.

Referencias

1. J.C. Pivin, M.A. García, H. Hofmeister, A. Martucci, M. Sendova Vassileva, M. Nikolaeva, O. Kaitasov and J. Llopis, *European Physical Journal D* 20 (2002) 251.
2. U. Kreibig and M. Vollmer, "Optical properties of metal clusters", *Springer Series in Material Science* 25, Berlín, 1996.
3. C.F. Bohren and D.R. Huffman, "Absorption and scattering of light by small particles", *John Wiley & Sons*, New York, 1983.
4. J. Roiz, "Formación de nanocúmulos por implantación de metales nobles en sílica", Tesis de Doctorado, Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, UNAM, México, D.F., 2003.
5. W.K. Chu, J.M. Mayer and M.A. Nicolet, "Backscattering Spectrometry", *Academic Press*, N.Y. 1978.
6. F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, "The stopping and ranges of ions in matter", *Pergamon Press*, New York, 1985.
7. L.R. Doolittle *Nucl. Instrum. and Meth. B* 15 (1986) 227.
8. K.A. Rubinson and J.F. Rubinson, "Contemporary instrumental analysis", *Prentice-Hall Inc.*, White Plains, 2000.
9. M. Born and E. Wolf, "Principles of Optics", *Pergamon Press*, New York, 1970.
10. A. Abragam and B. Bleaney, "Electron paramagnetic resonance of transition ions", *Dober Publications, Inc.*, New York, 1970.
11. G.C. Smith, "Surface analysis by electron spectroscopy, measurement and interpretation", *Plenum*, New York, 1994.
12. J. H. Scofield, *J. Elect. Spect. and Related Phenom.* 8 (1976) 129.
13. J.C. Vickerman, "Surface analysis, the principal techniques", *John Wiley & Sons*, Chinchester, 1997.
14. M.J. Yacamán y J. Reyes Gasga, "Microscopía electrónica, una visión del microcosmos", *Fondo de Cultura Económica*, México, D.F., 1995.
15. B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", *Addison Wesley*, Massachusetts, 1978.
16. d'Acapito F, Maurizio C, Gonella F, Cattaruzza E, Mattei G, Mondelli C, Longo A, Martorana A. *Journal of Synchrotron Radiation* 11 (2004) 272–277.
17. J.R. Levine, J.B. Cohen and Y.W. Chung. *Surface Science* 248 (1991) 215.
18. U.V. Desnica, M. Buljan, I.D. Desnica-Frankovic, P. Dubcek, S. Bernstor, M. Ivanda, H. Zorc. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 216 (2004) 407–413
19. M. Buljan, K. Salamon, P. Dubcek, S. Bernstorff, I.D. Desnica-Frankovic, O. Milat, U.V. Desnica. *Vacuum* 71 (2003) 65–70.
20. A. Messiah. "Quantum mechanics", volume 1–2. *Dunod*, Paris, 1964.
21. S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley. *Phys. Rev. B*, 38(4):2297–2311, 1988.

Capítulo 3: Desarrollo experimental

22. M. Rauscher, T. Salditt, and H. Spohn. *Phys. Rev. B*, 52(23):16855–16863, 1995.
23. A. Guinier. “X–ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies”. Dover Publications, Inc, New York, 1963.
24. R. Hosemann and S. N. Bagchi. “Direct analysis of diffraction by matter”. North–Holland Publishing Company, Amsterdam, 1962.
25. R. Lazzari, *J. Appl. Crystallogr.* 35 (2002) 406–21.

Capítulo 4: Resultados experimentales y discusión	78
4.1. Implantación de iones	78
4.1.1. Profundidad y ancho de la distribución	79
4.1.2. Creación de defectos	81
4.1.2.1. Defectos B ₂	82
4.1.2.2. Defectos paramagnéticos	83
4.2. Propiedades ópticas	84
4.2.1. Influencia de la temperatura	85
4.2.2. Influencia de la atmósfera de calentamiento	88
4.3. Caracterización de los nanocúmulos	90
4.3.1. Composición	90
4.3.1.1. HRTEM	91
4.3.1.2. XPS	94
4.3.2. Distribución de formas	95
4.3.2.1. HRTEM	96
4.3.2.2. Aproximación del dipolo discreto	101
4.3.3. Distribución de tamaños	102
4.3.3.1. TEM	103
4.3.3.2. Absorción óptica	105
4.3.3.3. GISAXS	108
4.3.3.4. Comparación contra resultados teóricos	111
4.4. Difusión de las especies	113
4.4.1. Coeficiente de difusión del cobre	113
4.4.2. Difusión desde la atmósfera	115
4.4.2.1. Hidrógeno	116
4.4.2.2. Oxígeno	117
4.5. Sumario de los resultados obtenidos	118
Referencias	120

Capítulo 4: Resultados experimentales y discusión

4.1. *Implantación de iones*

En el presente trabajo se implantaron muestras de sílica de alta pureza con iones de Cu^+ a 2 MeV utilizando distintas afluencias, en el intervalo de $5 \times 10^{16} - 2 \times 10^{17}$ iones/cm². Durante la irradiación, tanto la cámara de implantación como el portamuestras se mantuvieron a temperatura ambiente.

Los iones implantados, al agotar dentro de la matriz la energía inicial proporcionada por el acelerador, pueden seguir moviéndose gracias a procesos de activación térmica. Una parte de la energía de los iones que se implantan se convierte en calor local y la otra parte se convierte en esfuerzos y defectos en la matriz y radiación electromagnética. Estos factores contribuyen al movimiento de los iones previamente implantados y en consecuencia pueden afectar sensiblemente su distribución en profundidad.

Localmente la temperatura que alcanza la muestra depende directamente de la potencia disipada por unidad de área de los iones que se implantan. Esta dependencia se debe principalmente al balance entre la rapidez con que se difunde el calor en la matriz y al calor generado debido a la energía depositada por los iones. Por tanto se puede predecir que a mayores corrientes de implantación por unidad de área serán mayores los efectos del movimiento de los iones implantados dentro de la matriz. Este movimiento puede contribuir a la formación de una cierta cantidad de nanopartículas durante el proceso de implantación y a la eliminación de los defectos generados durante la implantación, que se cree que pueden jugar un papel importante durante la nucleación [1]; por esta razón era importante realizar la implantación en condiciones de baja potencia. Con base en las irradiaciones preliminares se determinó que la formación de distribuciones bimodales de Cu implantado en sílica a temperatura ambiente ocurre para densidades de corriente mayores a 165 nA/cm², por eso siempre se mantuvieron densidades de corriente por debajo de 100 nA/cm².

4.1.1. Profundidad y ancho de la distribución

Las muestras obtenidas fueron estudiadas por RBS para obtener el perfil de distribución con la profundidad de los iones implantados. Una vez establecida la condición de implantación con densidades de corriente menores a 100 nA/cm^2 , se determinó que en todos los casos las distribuciones son aproximadamente gaussianas, con el máximo a una profundidad de $1.6 \text{ }\mu\text{m}$ desde la superficie, y un FWHM de $0.8 \text{ }\mu\text{m}$. En la figura 4.1 se muestra un espectro típico de RBS y en la figura 4.2 la distribución del cobre implantado después de analizar el espectro. En esta última figura también se muestra la simulación de la distribución calculada por medio del método de Montecarlo utilizando el programa SRIM 2003, con las mismas condiciones de la implantación. Como puede verse la distribución calculada ajusta muy bien a la distribución medida experimentalmente. Esto muestra que el modelo empleado por el programa SRIM [2] es bueno para describir la distribución de iones de Cu implantados en SiO_2 cuando son despreciables los procesos térmicos de difusión de los átomos de Cu durante la irradiación. Así, los procesos que ocurren durante la implantación de Cu en sílica a baja potencia son bien descritos con este modelo, en tanto que para mayores potencias de irradiación nuevos modelos físicos deberán ser tomados en cuenta.

Con este mismo programa se calculó la distribución del daño producida por el ión de Cu durante su interacción con la matriz de sílica. Puede apreciarse que el máximo de daño en la muestra se da poco antes de la zona donde se implanta la mayoría del Cu. Esto se debe a que el frenamiento nuclear domina en la región donde la energía del ión es baja, y esto ocurre justamente antes de detenerse dentro de la muestra. El frenamiento nuclear es debido a las colisiones entre los núcleos del ión y el de los átomos del blanco, por lo que en este caso, a diferencia del frenado electrónico, los iones de cobre producen un gran número de desplazamientos (de átomos de oxígeno principalmente). Esto tiene como consecuencia una mayor formación de defectos en esta zona cercana al alcance promedio de los iones de Cu.

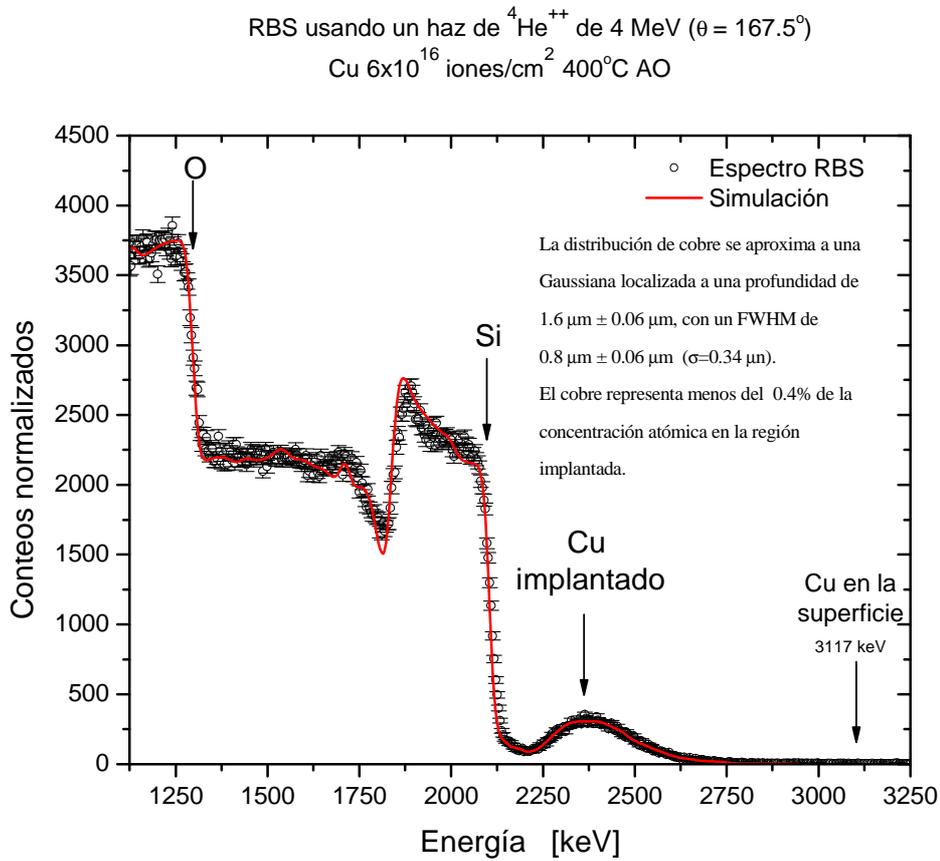


Figura 4.1: Espectro RBS típico, mostrando una distribución aproximadamente gaussiana.

La distribución en profundidad del Cu implantado prácticamente no sufre ninguna variación al calentar las muestras. Sólo en algunas de ellas, con tratamiento térmico a 900 °C, se observó que la distribución se corre muy ligeramente hacia la superficie. Un fenómeno similar ya ha sido reportado para muestras implantadas con plata [1] y es posible explicarlo si consideramos que el máximo de los daños generados en la matriz durante la implantación está más cerca de la superficie que el máximo de los iones implantados (figura 4.2), por lo tanto se crea una “fuerza de arrastre” que hace que sea favorable energéticamente para los átomos migrar hacia la superficie. De todas formas vale la pena señalar que en el caso del cobre este efecto es bastante pequeño por lo que podríamos despreciarlo sin introducir mayores fuentes de error. También por RBS determinamos que las afluencias reales

eran entre un 50 y un 60 % de la afluencia nominal, esta diferencia se debe fundamentalmente a que el SiO₂ es un excelente aislante, por lo que es muy difícil medir la corriente de iones que está recibiendo, aunque como la variación es homogénea es posible predecir la afluencia real que tendrán las muestras implantadas.

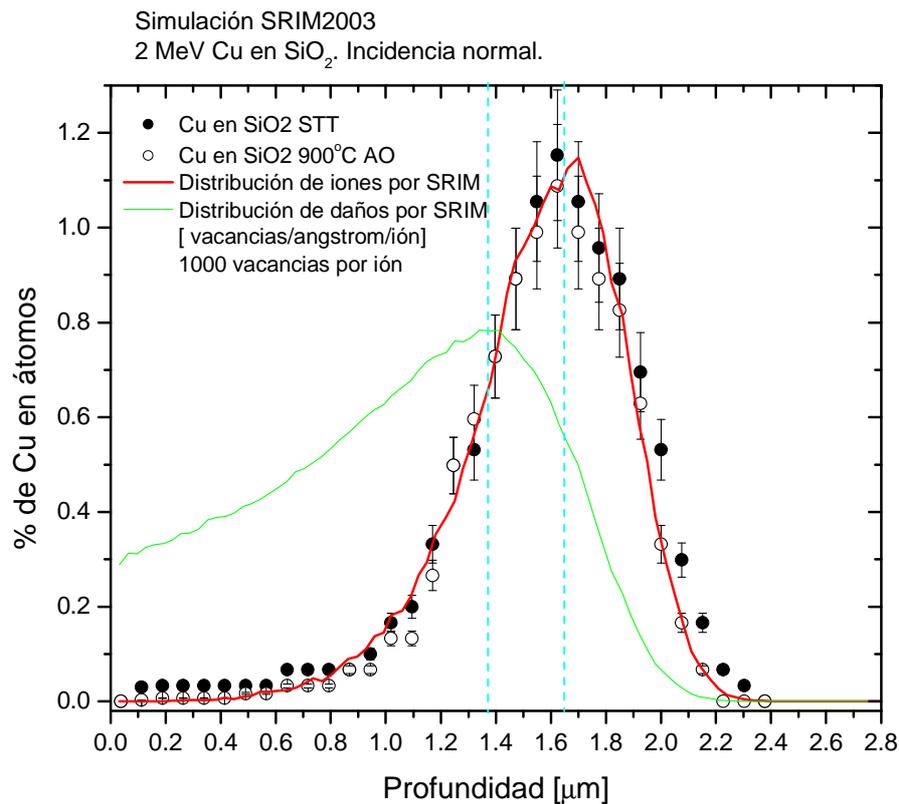


Figura 4.2: Distribución del Cu implantado obtenido a partir del espectro RBS de una muestra antes de calentar (●) y después de calentar a 900 °C en atmósfera oxidante (○) y las correspondientes simulaciones realizadas con SRIM 2003 para la distribución de iones y del daño.

4.1.2. Creación de defectos

Se ha señalado que en la formación de nanocúmulos por implantación de iones juegan un papel fundamental los defectos creados durante la implantación [1]. De estos defectos los centros B₂ se pueden observar muy bien por absorción óptica,

mientras que los paramagnéticos se pueden detectar empleando EPR. Si bien hay una gran cantidad de trabajos publicados estudiando los defectos paramagnéticos creados por radiación láser y rayos γ , prácticamente no existe ningún trabajo en la literatura que estudie estos defectos cuando son creados por la implantación de iones. La razón de esto es que la presencia de los iones pesados dentro del SiO_2 provoca un ensanchamiento de la señal paramagnética, haciendo muy difícil detectar los centros paramagnéticos.

4.1.2.1. Defectos B_2

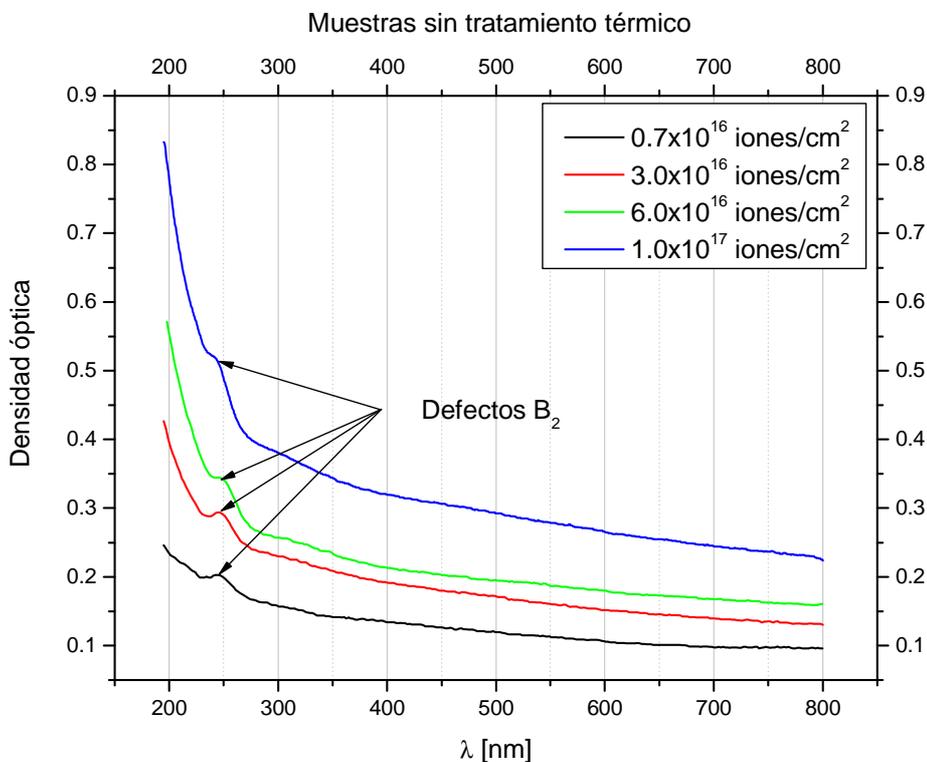


Figura 4.3: Espectro de absorción óptica de muestras recién implantadas, mostrando alrededor de los 245 nm el pico correspondiente a los defectos B_2 , para diferentes fluencias.

En la literatura está descrito que en el espectro de absorción óptica es posible detectar los defectos B_2 de la sílica, que aparecen como un pico alrededor de los 245 nm [3]. En nuestro estudio pudimos observar que este pico aparecía en todas

las muestras recién implantadas y desaparecía al aplicarse cualquiera de los tratamientos térmicos utilizados. En la figura 4.3 se observa este pico para 4 afluencias distintas: 0.7×10^{16} , 3×10^{16} , 6×10^{16} y 1×10^{17} iones/cm².

4.1.2.2. Defectos paramagnéticos

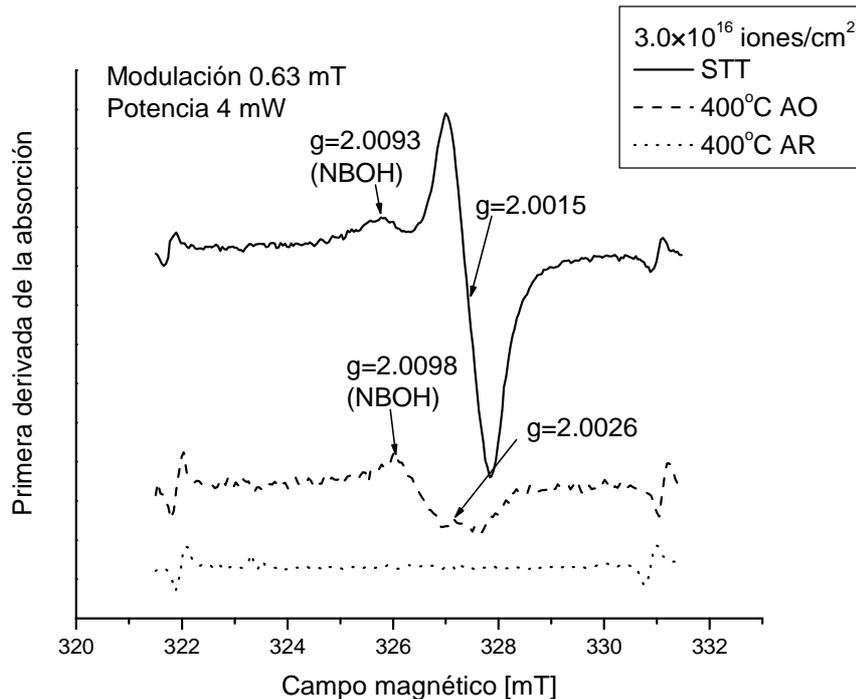


Figura 4.4: Espectro EPR obtenido para la muestra con una afluencia de 3×10^{16} iones/cm², donde se observan los NBOHC para una g cercana a 2.0095 y el resto de los defectos paramagnéticos para una g alrededor de 2.0020.

Para detectar los defectos paramagnéticos se le realizaron estudios de EPR a las muestras implantadas a 0.7×10^{16} , 3×10^{16} y 6×10^{16} iones/cm² de afluencia nominal, para cada una de ellas se analizó una muestra sin tratamiento térmico (STT), así como muestras calentadas a 400 y 900^o C, tanto en atmósfera oxidante como reductora.

En los tres casos las muestras STT presentaron una señal muy fuerte, aproximadamente proporcional a la afluencia. En estos espectros fue posible discriminar la señal de los NBOH y todos los demás defectos se cuantificaron juntos.

En el caso de las muestras calentadas a 400 °C se encontraron defectos paramagnéticos cuando el calentamiento se llevó a cabo en una atmósfera oxidante, pero no para atmósfera reductora. Esto parece indicar que en el segundo caso está ocurriendo cierta difusión de hidrógeno dentro de las muestras que se acopla con los radicales libres y elimina la señal paramagnética, conservando los defectos de la matriz “congelados”. Esto es, el hidrógeno enlazado con el defecto hace imposible que un átomo del mismo elemento ocupe la vacante dejada por el que fue desplazado, permitiendo que se conserve el defecto.

Finalmente para las muestras calentadas a 900 °C no se encontró señal paramagnética en ninguno de los casos. En la figura 4.4 se presenta el espectro EPR obtenido de la muestra con una afluencia nominal de 3×10^{16} iones/cm²; para las otras muestras los resultados son similares.

4.2. Propiedades ópticas

A lo largo de todo el proceso de obtención de las muestras, estas fueron monitoreadas utilizando Absorción Óptica; esta técnica resultó sumamente útil ya que gracias a la resonancia del plasmón de superficie (RPS) se pudo monitorear el momento en que aparecían los nanocúmulos metálicos. También fue posible estudiar algunos defectos de la sílica (centros B₂, ver sección 4.1.2.1) y el carácter no destructivo de esta técnica permitió estudiar todas las muestras con las que se trabajó. En todos los casos siempre se obtuvieron resultados muy reproducibles y confiables. Para explicar los resultados obtenidos de la Absorción Óptica tomamos como ejemplo muestras con afluencias de 0.7×10^{16} , 3×10^{16} , 6×10^{16} y 1×10^{17} iones/cm², por ser éstas donde realizamos la mayor cantidad de estudios. Sin embargo los espectros de Absorción Óptica obtenidos en las demás muestras son consistentes con estos resultados.

Antes de la implantación todas las muestras mostraban una altísima transparencia (menos del 5% de absorción) en el intervalo de longitudes de onda de 250 a 800 nm. Por debajo de los 250 nm (y hasta los 195 nm) la absorción subía ligeramente, pero nunca pasó del 10%, además los espectros de absorción de todas las muestras eran prácticamente iguales por lo que teníamos la certeza de la buena calidad de la sílica que empleamos. Luego de la implantación se observó que la

muestra comenzaba a absorber en las regiones cercanas al ultravioleta y pudimos observar un pico de absorción en los 245 nm de longitud de onda (ver sección 4.1.2.1). En ninguno de los casos se observó ningún pico cerca de la zona de la RPS de cobre (560 nm). Esto puede considerarse como un indicio de que la implantación a baja potencia por unidad de área empleada en los experimentos permitió evitar la formación de nanocúmulos. Por lo tanto luego de la implantación el Cu se encuentra disuelto dentro de la matriz y la nucleación de los cúmulos comienza solamente con la aplicación de tratamientos térmicos.

4.2.1. Influencia de la temperatura

A todas las muestras implantadas se les aplicaron tratamientos térmicos a 400, 900 y 1100 °C (tanto en atmósfera oxidante como reductora). En las muestras calentadas a 400 °C (figura 4.5) no se observó ninguna señal de la RPS del cobre (alrededor de 560 nm). Sin embargo se vio claramente un pico en los 220 nm; este ya ha sido reportado antes [4] y creemos que se debe a la presencia de pequeños cúmulos de Cu compuestos por unas cuantas decenas de átomos (algunos autores [5–7] suelen llamarlos “cúmulos moleculares”).

Luego de calentar a 900 °C (figura 4.6) apareció la señal de la RPS para todas las muestras (excepto para las dos de menor afluencia que se calentaron en atmósfera oxidante), dicha señal resultó ser proporcional a la afluencia. Finalmente al calentar a 1100 °C (figura 4.7) los espectros de absorción óptica fueron muy parecidos a los que habíamos obtenido a 900 °C, lo que parece indicar que ya a esta temperatura todo el Cu⁺ implantado se encuentra formando partículas y por lo tanto este aumento de la temperatura no mejora ya la cantidad de nanocúmulos formados. De esta manera determinamos que la temperatura de 900 °C es la óptima para generar nanocúmulos con la RPS más intensa. Esto es, a partir de ese punto los incrementos de la temperatura no provocan aumentos importantes en la intensidad de la RPS. Por esta razón elegimos esta temperatura como base en experimentos donde no nos fue posible trabajar con varias muestras (HRTEM, GISAXS, etc.).

El valor de esta temperatura óptima de calentamiento, de 900 °C, resultó ser intermedio al determinado para el caso de nanocúmulos de Ag y Au producidos por

el mismo método. En el caso de la plata la temperatura óptima fue de 600 °C [8] y la del oro de 1100 °C [9].

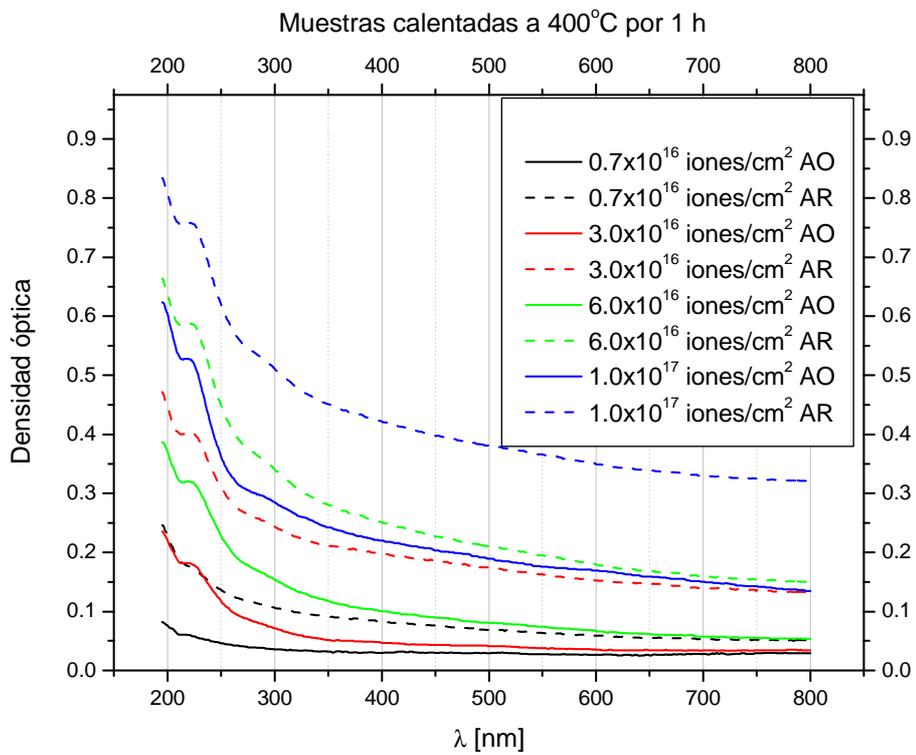


Figura 4.5: Espectros de absorción óptica correspondientes a las muestras calentadas a 400 °C por 1h

Capítulo 4: Resultados experimentales y discusión

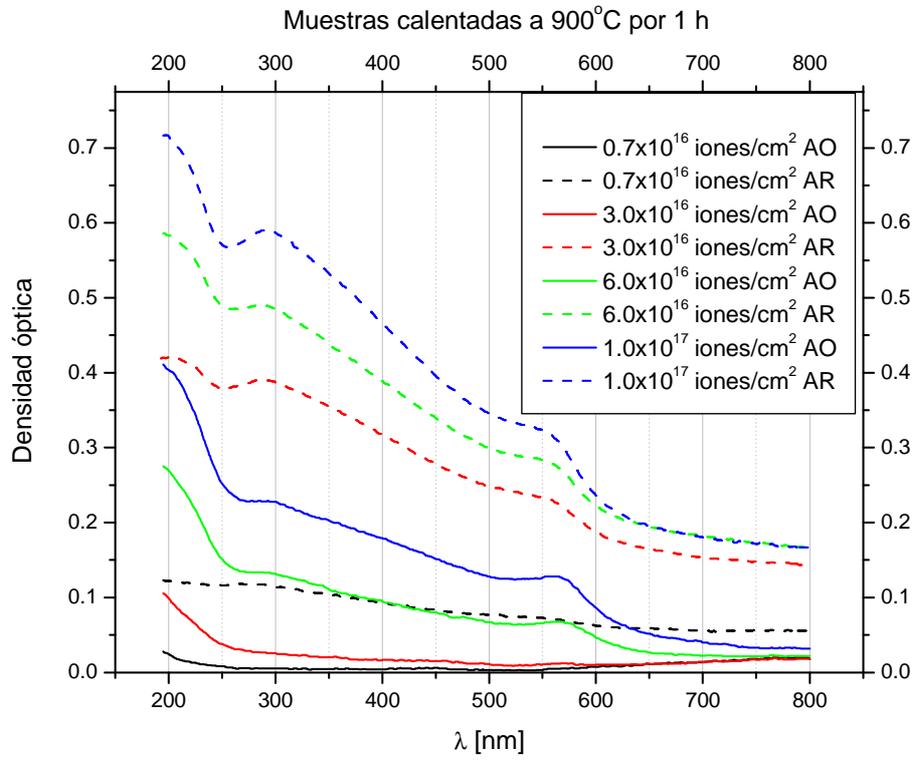


Figura 4.6: Espectros de absorción óptica correspondientes a las muestras calentadas a 900 °C por 1h

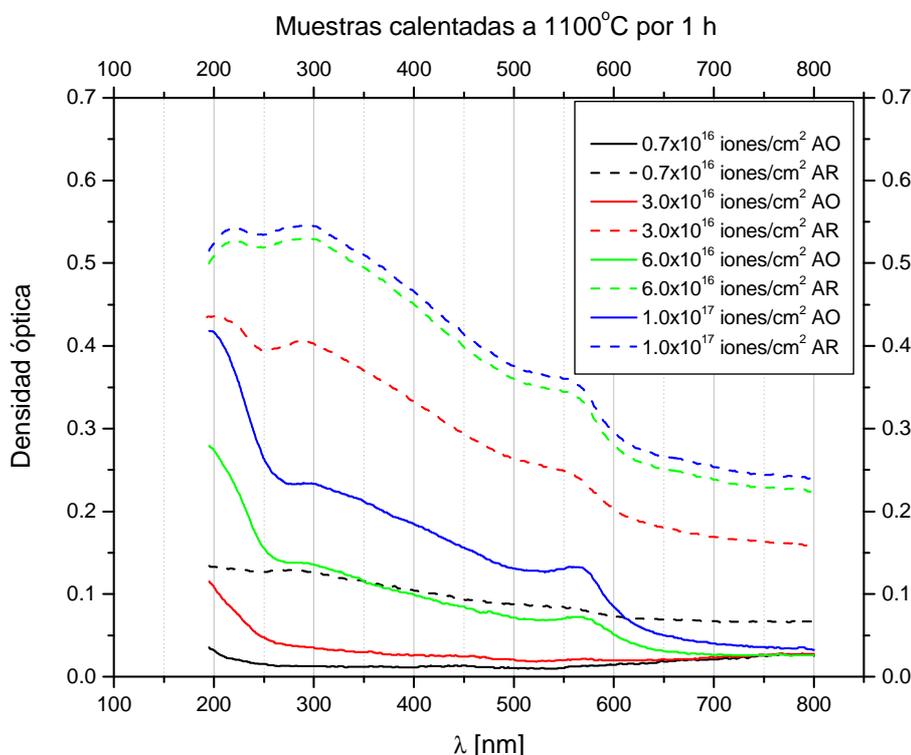


Figura 4.7: Espectros de absorción óptica correspondientes a las muestras calentadas a 1100 °C por 1h

4.2.2. Influencia de la atmósfera de calentamiento

Las principales características de los espectros de absorción óptica fueron descritas en la sección anterior, sin embargo se encontraron algunas diferencias entre las atmósferas de calentamiento que merecen ser mencionadas. La primera de ellas es que el pico de la RPS, que en las muestras calentadas en atmósfera reductora se localizaba alrededor de los 560 nm (como es de esperar para el cobre), se observaba ligeramente corrido hacia el rojo (573 nm) cuando se utilizó una atmósfera oxidante, este efecto ha sido observado con anterioridad [8] y hasta donde sabemos no existe hasta ahora una explicación satisfactoria para este efecto. Otra diferencia encontrada es que cuando la afluencia y la temperatura permanecen constantes el pico de la RPS es más intenso para las muestras calentadas en AR. Esta diferencia es muy importante pues la intensidad está relacionada con la

cantidad de nanopartículas metálicas formadas y podría explicarse por una mayor formación de óxidos de cobre cuando las muestras se calentaron en aire; esta posibilidad fue estudiada con más detalle y los resultados obtenidos se describen más adelante.

Por último, las muestras calentadas en AR presentan un fondo mucho mayor que las calentadas en AO. Por RBS se encontró la causa, que es la presencia de una pequeña cantidad de carbono en las muestras implantadas, debido al arrastre de moléculas de vapores de aceite de las bombas de vacío del sistema de implantación. Éste carbono se encuentra muy cerca de la superficie (a unos 2 nm de profundidad) y al calentar la muestra en AO se combina con el oxígeno presente formando CO_2 y es eliminado, lo que no sucede al calentar en AR (sería necesario investigar por qué el hidrógeno no se combina con el carbono para formar CH_x). Sin embargo, como estamos interesados principalmente en la posición e intensidad de los picos (centros B_2 , RPS, etc.), este fondo no nos provoca grandes inconvenientes.

Para comparar los efectos del calentamiento en las atmósferas reductora y oxidante con una inerte se preparó una muestra con una fluencia de 1.3×10^{17} iones/cm², la cual se partió en tres pedazos. Cada uno de ellos se calentó a 900 °C durante una hora en una de las tres atmósferas. Como atmósfera inerte (AI) se utilizó Argón. En la figura 4.8 se muestran los espectros de absorción obtenidos. El espectro obtenido en AI es prácticamente igual al que se obtiene en AR, lo que demuestra que el corrimiento hacia el rojo es provocado por la AO. La única diferencia apreciable entre la AI y la AR es el nivel del fondo, lo que demuestra que la AR juega algún papel en que se conserve una cantidad importante de C.

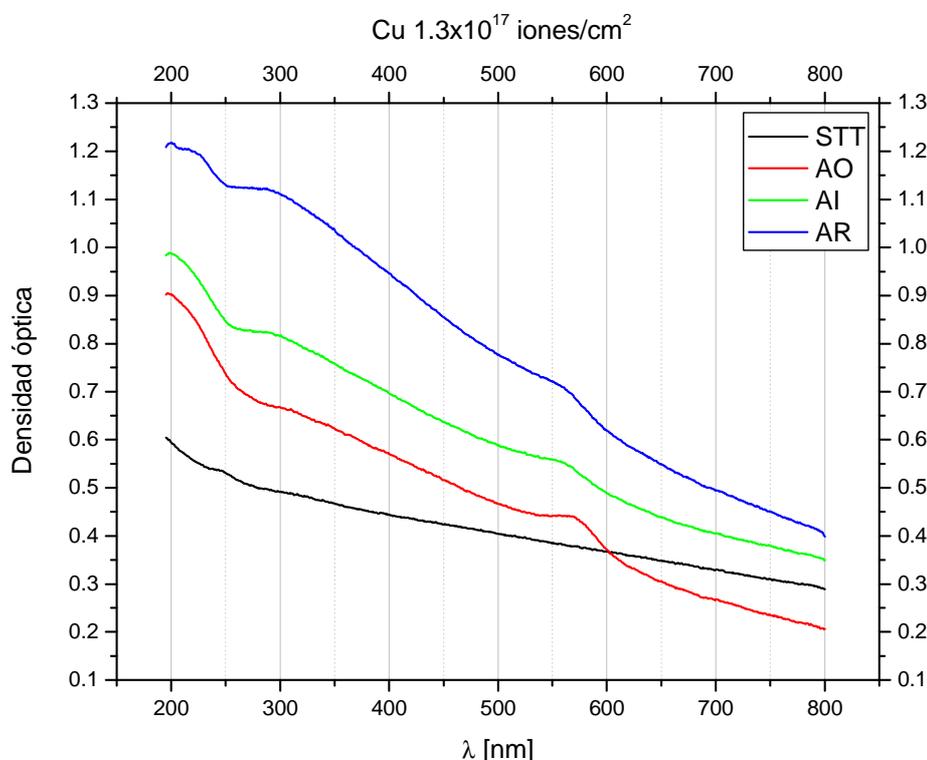


Figura 4.8: Espectro de una muestra de 1.3×10^{17} iones/cm² de afluencia nominal, antes del tratamiento térmico y después de calentada en atmósferas oxidante, inerte y reductora.

4.3. Caracterización de los nanocúmulos

Los nanocúmulos embebidos en matrices de sílica son estructuras muy promisorias para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. La respuesta óptica depende fundamentalmente de las propiedades de los nanocúmulos; de éstas son especialmente importantes la composición y la distribución de tamaños y de formas. Por lo tanto es muy importante estudiar cómo se comportan estos tres factores para nuestras muestras. A continuación exponemos los resultados obtenidos.

4.3.1. Composición

A diferencia de otros metales nobles que se usan para producir nanocúmulos embebidos en SiO_2 , como el oro o la plata, el cobre tiene una gran tendencia a formar óxidos. Este factor es muy importante porque los óxidos de cobre son

semiconductores con una banda directa de 2 eV en el caso del Cu_2O [10] y una banda indirecta de 1.4 eV para el CuO [11,12]. Por lo tanto, es de esperar que la presencia de estos óxidos afecte las propiedades ópticas de las muestras; además hay que considerar que la RPS solo aparece en nanocúmulos metálicos [13]. Por estas razones es muy importante para nosotros poder determinar si está ocurriendo formación de óxidos dentro de las muestras y tratar de estimar la cantidad y tipo de estos. La determinación de la composición de los nanocúmulos fue realizada a partir de HRTEM y XPS.

4.3.1.1. HRTEM

En la microscopía electrónica para determinar la fase en que se encuentra la estructura cristalina observada es necesario indexar los planos cristalográficos en las imágenes de alta resolución que se obtienen. El procedimiento consiste en determinar las distancias interplanares (d) a partir de la transformada de Fourier de las imágenes. Luego se buscan los índices de Miller de los planos cristalográficos que corresponden a dichas distancias interplanares, de los datos correspondientes al cobre metálico y a los diferentes óxidos de cobre. Se usó la base de datos de distancias interplanares del Centro Internacional para los Datos de Difracción (The International Centre for Diffraction Data, ICDD). A las distancias medidas es necesario aplicarles una cierta tolerancia por los errores experimentales (al obtener los datos de las tablas de distancias cristalográficas y al obtener las distancias interplanares de las imágenes analizadas). Esto suele provocar que para cada punto haya más de una posibilidad de índices hkl , lo que hace que los siguientes pasos sean necesarios (salvo en algunos casos).

Los puntos se organizan por valores ascendentes de d . Al primer punto se le asigna su primer valor potencial hkl , supongamos que es $h_1k_1l_1$. Al segundo punto también se le asigna su primer valor potencial hkl , supongamos que es $h_2k_2l_2$. Luego se calcula el ángulo entre los dos planos a partir del arco coseno del producto escalar de los índices de Miller (antes de hacerlo es necesario convertir antes los valores de hkl en cosenos directrices y si el cristal no fuera cúbico – no es nuestro caso – sería necesario también convertir del sistema de coordenadas de la red cristalina a un sistema ortonormal). Si el valor calculado del ángulo entre los dos vectores coincide con el determinado a partir de la imagen entonces estos son los índices

correspondientes a los planos y si no entonces es necesario repetir el procedimiento para todos los posibles valores hkl hasta encontrar una coincidencia.

Una vez que se han indexado correctamente los dos primeros vectores se busca una tercera distancia interplanar $h_3k_3l_3$ y se repite el procedimiento entre este vector y cada uno de los dos vectores anteriores. Cuando se termina todo este proceso ya contamos con 3 vectores en el plano cuyos índices son autoconsistentes (es posible generar uno a partir de operaciones aritméticas con los otros dos). Finalmente se encuentra el eje de zona (vector perpendicular al plano en que se encuentran los otros vectores).

Este procedimiento permite identificar sin ambigüedades la fase en que se encuentra la nanopartícula que está siendo estudiada. También hay ciertos casos en los que no se cuenta con resolución atómica sino de red (una sola distancia interplanar) y aún así es posible saber la fase en que se encuentra si existe un solo posible valor hkl para la distancia interplanar encontrada (esto porque se tiene la certeza de que las partículas solo pueden ser Cu metálico o algún óxido de Cu).

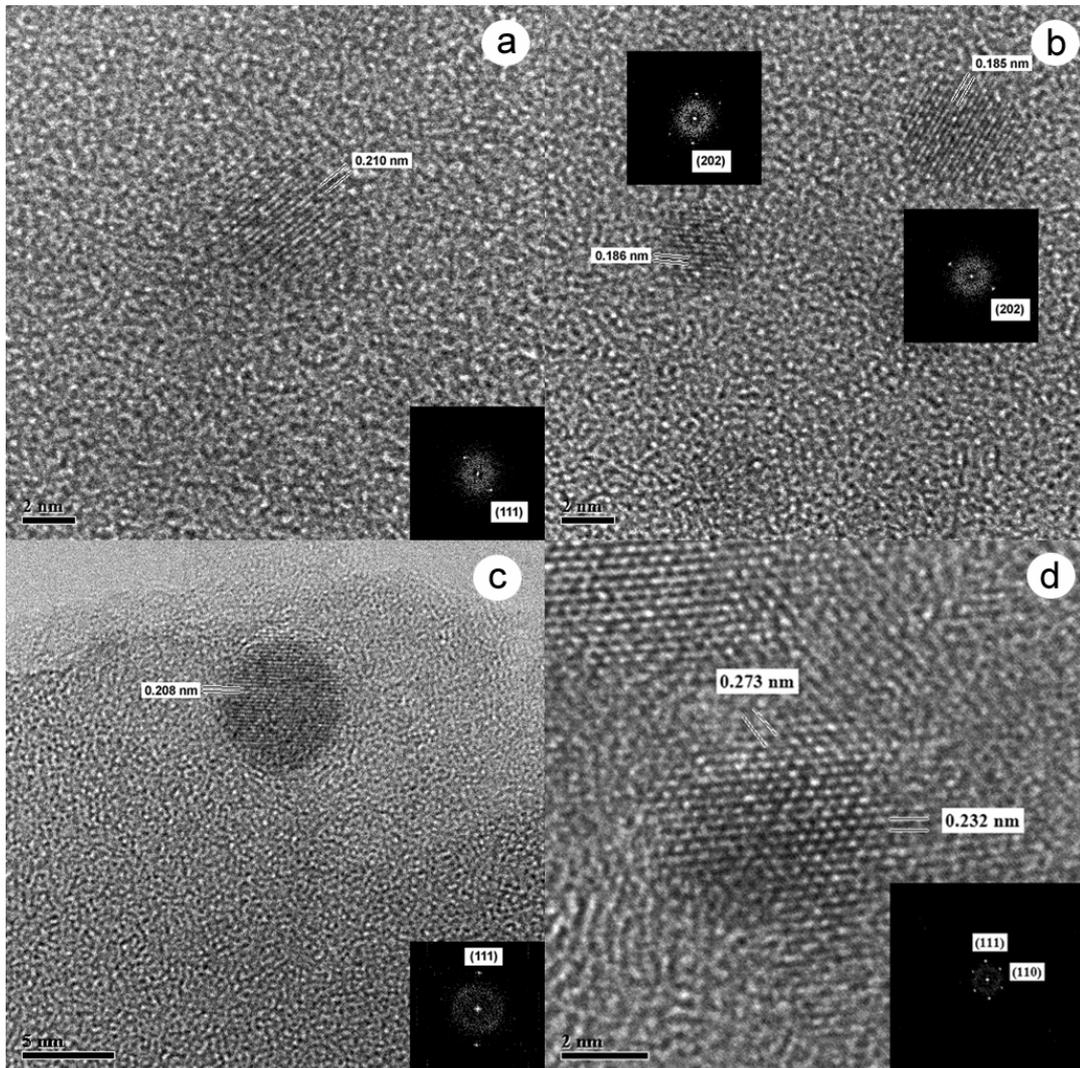


Figura 4.9: Imágenes de HRTEM y sus correspondientes FFT. a) Partícula de Cu metálico obtenida por tratamiento térmico en AR. b) Partículas de CuO obtenida por tratamiento térmico en AR. c) Partícula de Cu metálico obtenida por tratamiento térmico en AO. d) Partícula de CuO obtenida por tratamiento térmico en AO.

Se indexaron alrededor de 100 imágenes de alta resolución de NC (50 de cada atmósfera aproximadamente). A pesar de que algunos autores señalan que es posible encontrar estructuras de tipo núcleo-coraza (core-shell) [14] en las muestras analizadas (tanto las calentadas en AO como las calentadas en AR) los NC están compuestos por una sola fase y se encontraron partículas tanto de Cu metálico como de diferentes óxidos (CuO , Cu_2O y Cu_4O_3), siendo el CuO el más

abundante, lo cuál es razonable pues este es el más estable de todos los óxidos de cobre. En las partículas calentadas en atmósfera oxidante la frecuencia de aparición de los óxidos es ligeramente mayor, lo que parece indicar que está ocurriendo cierta difusión del oxígeno dentro de la muestra. Algunos ejemplos típicos de las partículas encontradas se muestran en la figura 4.9.

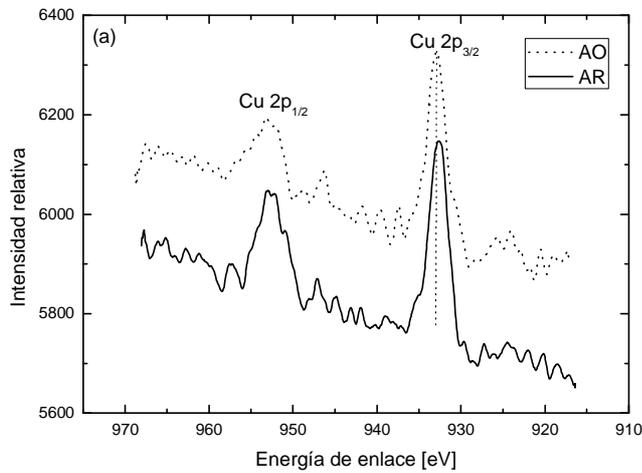
Estudios de nanocúmulos de Ag producidos por medio de la misma técnica y con condiciones similares a los empleados en este trabajo, reportan también la presencia de óxidos pero en mucha menor proporción que los obtenidos en el caso del Cu [15]. También es conveniente mencionar que no se encontró tampoco la presencia de estructuras tipo núcleo–coraza en las muestras irradiadas con Ag. Esto es un indicativo de que el proceso de síntesis empleado para producir los NC no favorece la aparición de este tipo de estructuras.

4.3.1.2. XPS

De las imágenes de HRTEM queda claro que en las muestras está presente tanto Cu metálico como óxidos, pero esto no puede decirnos nada acerca de la composición global de la muestra. Para estimar las cantidades de óxidos que están presentes en las muestras se efectuó un análisis por medio de XPS.

En la figura 4.10 a se muestra la parte de interés del espectro de XPS para una muestra calentada en AR (línea continua) y otra en AO (línea punteada). En él se aprecian dos picos en 932.8 eV y 953 eV, que corresponden a los niveles electrónicos Cu 2p_{3/2} y Cu 2p_{1/2} respectivamente. A este espectro se le aplicó una substracción de fondo de Shirley [16] para separar el pico correspondiente a Cu 2p_{3/2}. El posterior ajuste de este pico (figura 4.10 b) permitió encontrar 2 valores de energías de enlace en 934.0 eV (FWHM = 2.07 eV) y 932.5 eV (FWHM = 2.03 eV), los cuales corresponden a los estados Cu⁰/Cu¹⁺ (Cu/Cu₂O) y Cu²⁺ (CuO), respectivamente. Los porcentajes de cada estado para ambas muestras se muestran en la tabla 4.1. Aunque estos valores sólo son una aproximación, está claro que la cantidad de óxidos es superior en la muestra que fue calentada en AO. Esto refuerza la hipótesis de que al menos una pequeña cantidad de oxígeno proveniente de la atmósfera difunde hasta la región donde se encuentra el cobre.

Capítulo 4: Resultados experimentales y discusión



	Cu/Cu ₂ O	CuO
AR	76.5 %	23.5 %
AO	61.8 %	38.2 %

Tabla 4.1: Porcentaje de cada estado químico, calculados a partir del ajuste del pico $2p_{3/2}$.

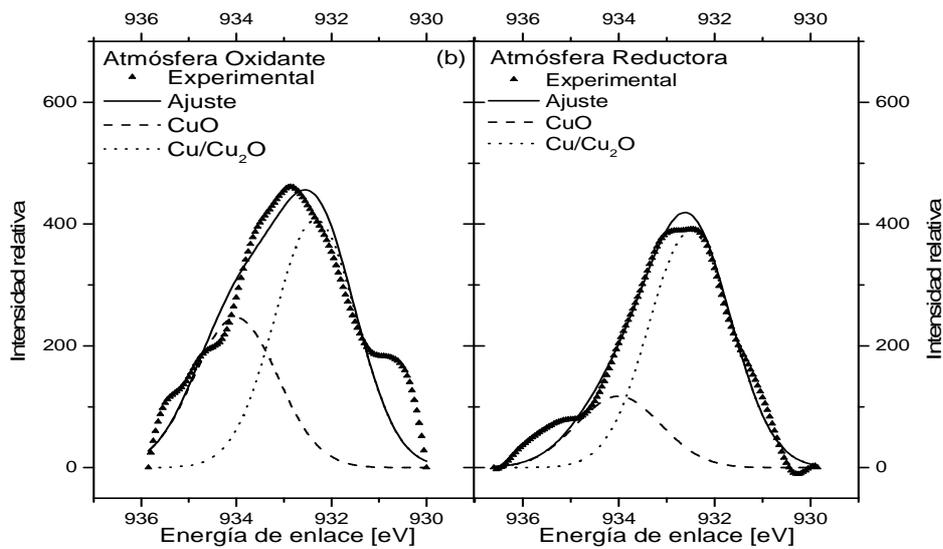


Figura 4.10: (a) Espectro XPS correspondiente a una muestra calentada en AR (línea continua) y otra calentada en AO (línea punteada). (b) Ajuste del pico $Cu\ 2p_{3/2}$ para ambas atmósferas.

4.3.2. Distribución de formas

Aunque es muy común referirse a los nanocúmulos como “esferas”, es bien conocido que una forma esférica no es favorable energéticamente, por lo que éstos

en realidad presentan formas poliédricas. Como los NC son objetos finitos la restricción de invarianza traslacional no aplica. Por esta razón los átomos dentro de un NC pueden presentar estructuras no cristalinas, siendo las más frecuentes los icosaedros y los decaedros. Precisamente uno de los problemas más importantes de las nanociencias es poder determinar si para un determinado tamaño se formarán preferentemente estructuras cristalinas o no cristalinas. La organización de los átomos en un NC puede ser diferente de un cristal en bulto siempre que se cumpla que el costo energético de la tensión interna sea superado por un acomodo favorable de los átomos superficiales y por lo tanto la distribución atómica final será el resultado de una competencia entre factores termodinámicos y cinéticos [17].

Lo anterior implica que algunas estructuras serán más favorables que otras para ciertos intervalos de tamaño. Por ejemplo se espera que las estructuras icosaedrales sean más estables en los tamaños más pequeños (~1–3 nm), las decaedrales en los tamaños intermedios (~4–7 nm) y finalmente se esperan estructuras cristalinas (especialmente cubooctaedros) para los NC más grandes [18]. Los estudios teóricos confirman estas predicciones generales en varios materiales [19–22]; sin embargo se han reportado excepciones de esta regla [23].

Es importante señalar que los NC que estamos estudiando se encuentran embebidos en una matriz vítrea y este caso difiere considerablemente tanto de los estudios teóricos como de la mayor parte de los estudios experimentales reportados en la literatura, que estudian NC libres. Por esto al efecto de la presión hidrostática, causada por la alta relación superficie–volumen, tenemos que añadirle los efectos provocados por el esfuerzo de la interfaz entre los dos materiales, el vidrio y el metal, que necesariamente están en contacto. Esto podría afectar considerablemente la distribución de formas obtenidas, por lo que nos interesa determinar en nuestras muestras las formas más comunes (que pueden coincidir o no con los resultados reportados previamente) y que tanto influyen estas en la respuesta óptica de las muestras porque esto tiene gran importancia para las posibles aplicaciones prácticas.

4.3.2.1. HRTEM

Se estudiaron las imágenes de nanocúmulos obtenidas por Microscopía Electrónica de muestras con una afluencia nominal de 6×10^{16} iones/cm², calentadas en

atmósfera reductora u oxidante. En cada caso se analizaron alrededor de 60 partículas. Para determinar la forma es necesario comparar la imagen obtenida contra las que aparecen reportadas en compilaciones o bibliotecas de proyecciones de nanopartículas para cada una de las formas posibles [24] hasta encontrar la proyección que coincide con la obtenida experimentalmente. El caso ideal sería poder contar con varias proyecciones de cada partícula para tener una total certeza de su forma. Lo anterior es posible cuando las nanopartículas se encuentran suspendidas en la superficie de un medio. En este trabajo la situación es diferente, pues los nanocúmulos se encuentran embebidos dentro de la matriz de SiO_2 y el máximo de su distribución se encuentra a casi $2 \mu\text{m}$ de profundidad. Aunado a esto, se encuentran las grandes dificultades experimentales relacionadas con la preparación de las muestras analizadas (ver sección 3.2.5.2), como es el hecho de que el SiO_2 sea un material sumamente duro y frágil, lo que dificulta su preparación y hace que resulte extremadamente laborioso y difícil obtener una muestra lo suficientemente delgada para observar por HRTEM.

Bajo estas condiciones si se intentara obtener una vista diferente de una nanopartícula sería necesario inclinar el portamuestras. Aunque esta inclinación origine solo un pequeño cambio en el ángulo de incidencia de los electrones, se produce un incremento notorio en el espesor que tiene que atravesar el haz de electrones dentro de la matriz. Lo anterior hace que sea necesaria una muestra aun más delgada que las que se pueden obtener por las técnicas de preparación actuales. Esta es la razón por la que resulta casi imposible obtener experimentalmente varias proyecciones de una sola partícula para muestras como las que se estudian en este trabajo. De hecho en la literatura no encontramos que nadie lo haya logrado para nanopartículas embebidas en SiO_2 . Sí encontramos, en cambio, numerosos ejemplos [25–32] donde se estima la forma de los NC de la misma manera como se hace en este trabajo (a partir de una sola proyección).

Para comparar las imágenes obtenidas experimentalmente contra las proyecciones teóricas preferimos no utilizar bibliotecas ya hechas, sino más bien simularlas para cada caso, utilizando el software SimulaTEM [33] que es una implementación del método multicapas (ver anexo I). Esto nos da mucha más flexibilidad pues no tenemos que restringirnos a unas cuantas proyecciones fijas, sino que podemos

generar un gran número de ellas hasta lograr una que coincida con la imagen experimental.

No se pudo apreciar ninguna diferencia significativa en la distribución de formas encontradas para ambas atmósferas. La forma más frecuentemente encontrada fue el cubooctaedro, tanto en las partículas metálicas como en los óxidos (Figuras 4.11 y 4.12). Otra forma abundante fue el decaedro truncado (Figuras 4.13 y 4.14) y además se encontró un cierto número de partículas grandes sin una forma definida (Figura 4.15). A pesar de que los estudios teóricos predicen una cierta cantidad de icosaedros para los NC más pequeños, nosotros no encontramos ninguna evidencia de la presencia de NC con esta forma. Este mismo tipo de resultados se obtuvo en un estudio morfológico de nanocúmulos de plata sintetizados con implantación de iones [31]. Esto es un resultado hasta cierto punto esperado debido a que tanto el cobre como la plata tienen una estructura cristalina fcc, haciendo que para ambos sean más favorables las mismas formas.

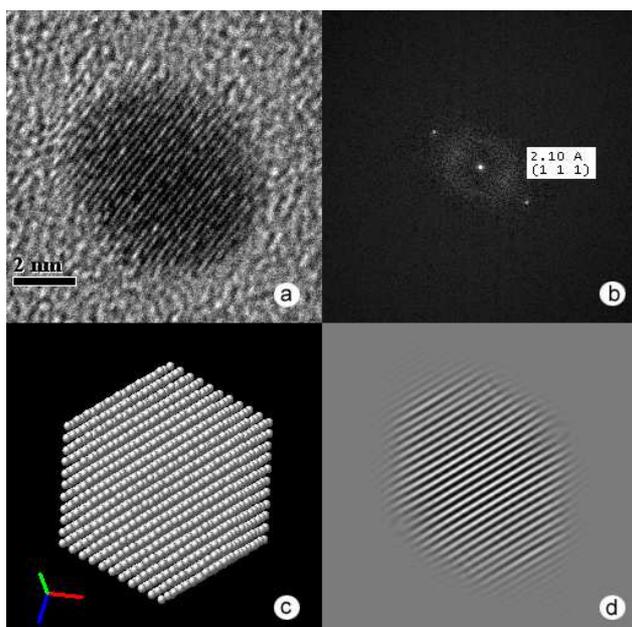


Figura 4.11: Cubooctaedro de Cu metálico de aproximadamente 6 nm de diámetro, (a) imagen original de HRTEM, (b) transformada de Fourier, (c) modelo utilizado para simular la imagen, (d) simulación de la imagen de HRTEM.

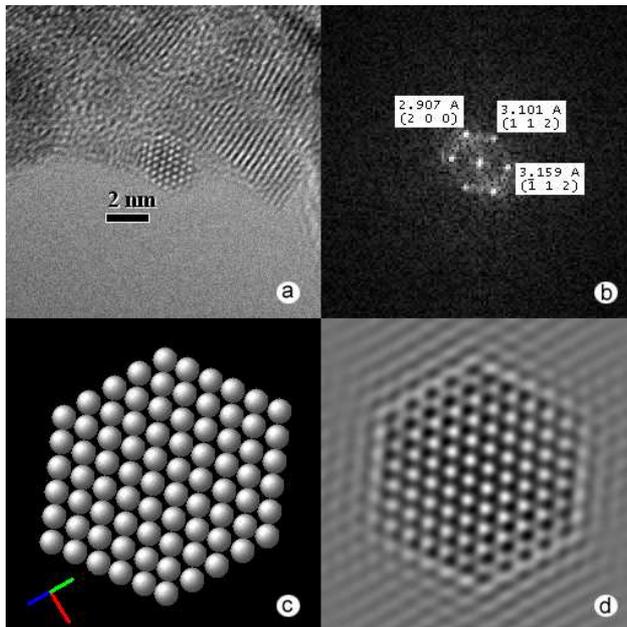


Figura 4.12: Cubooctaedro de Cu_4O_3 de aproximadamente 3 nm de diámetro, (a) imagen original de HRTEM, (b) transformada de Fourier, (c) modelo utilizado para simular la imagen, (d) simulación de la imagen de HRTEM.

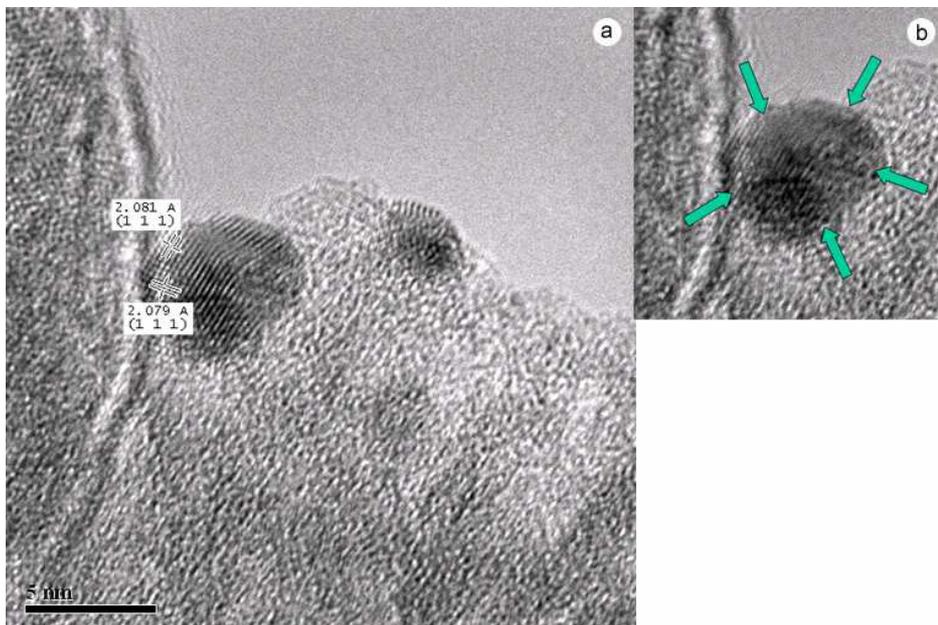


Figura 4.13: Decaedro truncado de Cu metálico de aproximadamente 5 nm de diámetro, (a) imagen original de HRTEM, (b) imagen filtrada digitalmente para resaltar la forma.

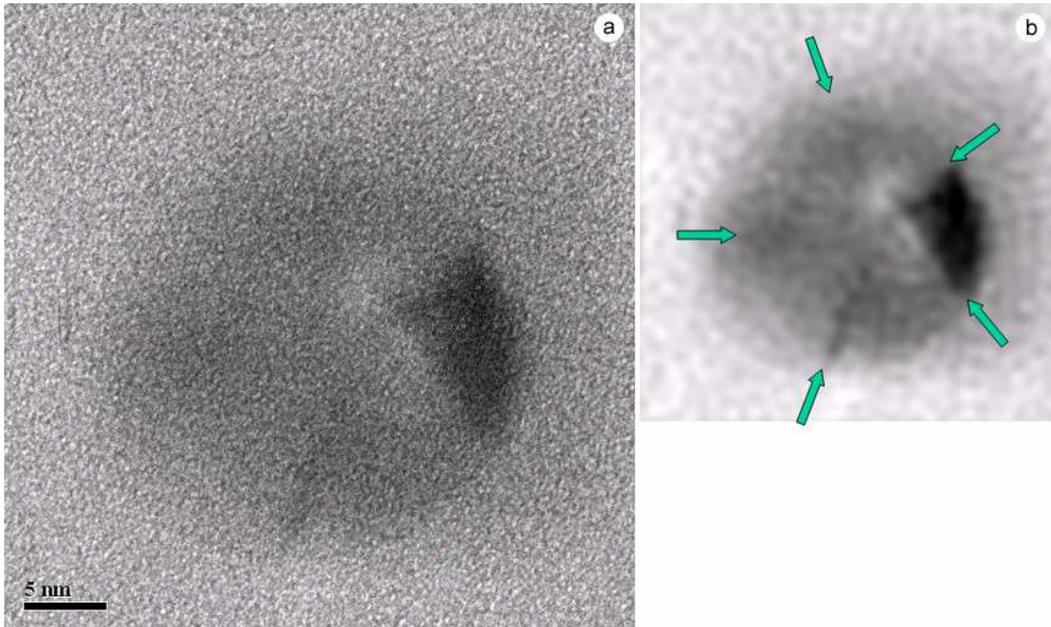


Figura 4.14: Decaedro truncado de aproximadamente 15 nm de diámetro, (a) imagen original de HRTEM, (b) imagen filtrada digitalmente para resaltar la forma.

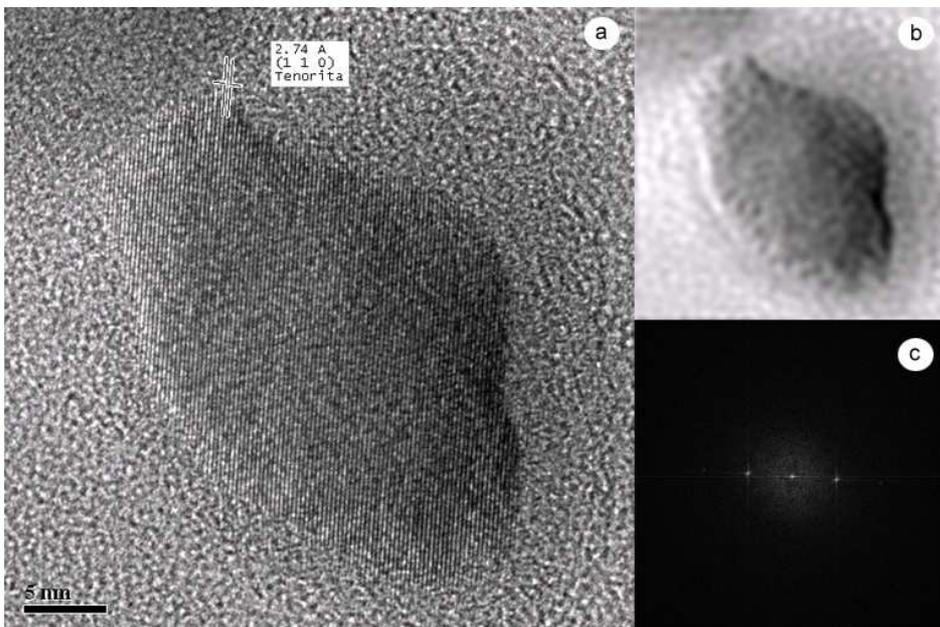


Figura 4.15: NC sin una forma definida de CuO (tenorita) de aproximadamente 15 nm de “diámetro”, (a) imagen original de HRTEM, (b) imagen filtrada digitalmente para resaltar la forma, (c) transformada de Fourier.

4.3.2.2. Aproximación del dipolo discreto

Una vez determinadas las formas más frecuentes en las muestras, el siguiente paso fue estudiar la influencia que puede tener la distribución de formas en el espectro de absorción óptica. Para esto se efectuó la comparación entre un espectro experimental y simulaciones con la aproximación de dipolo discreto. Estos cálculos del espectro de absorción óptica (realizados por A.L. González [32,34]) consideraron diferentes formas de nanopartículas. Las formas estudiadas junto con las condiciones empleadas en cada caso fueron: esfera (173504 dipolos), cubooctaedro (182207 dipolos), cubo (162416 dipolos), decaedros (143839 dipolos) y decaedros regulares (164637 dipolos). La cantidad de dipolos utilizada en todos los casos es muy superior al mínimo sugerido [35] para lograr la convergencia (ver epígrafe 2.3.2.1).

Para la comparación anterior se seleccionó el espectro de absorción de una de las muestras que fue analizada por HRTEM. En este caso se consideró el de la muestra calentada en AO porque presentó menos fondo que la calentada en AR. A pesar de la presencia comprobada de una gran cantidad de NC poliedrales la forma que más se aproximó al espectro experimental fue la esfera (el espectro simulado por DDA para una forma esférica es equivalente al obtenido utilizando la teoría de Mie, para el mismo radio), seguida por el cubooctaedro (Figura 4.16). Varias explicaciones son posibles para este fenómeno. Una de ellas es que la falta de concordancia de las simulaciones con el experimento puede deberse a que el índice de refracción utilizado en el cálculo no sea el adecuado [36]. Esto es posible debido a que por el proceso mismo de implantación se generan distribuciones de daño dentro de la muestra que a su vez deben generar variaciones en el índice de refracción con la profundidad de la muestra.

Otra posible explicación (y la que nos parece más adecuada en este caso) aparece reportada en varios trabajos [37–40] e indica que para formas no esféricas orientadas aleatoriamente y con un factor de tamaño menor de 5, la forma no influye considerablemente en la dispersión hacia delante (en la dirección de incidencia del haz), obteniéndose un espectro de extinción prácticamente idéntico al de una esfera equivalente por volumen (un volumen igual al de las partículas estudiadas). Para

ángulos de dispersión mayores con respecto al haz incidente sí pudieran existir diferencias entre ambos casos.

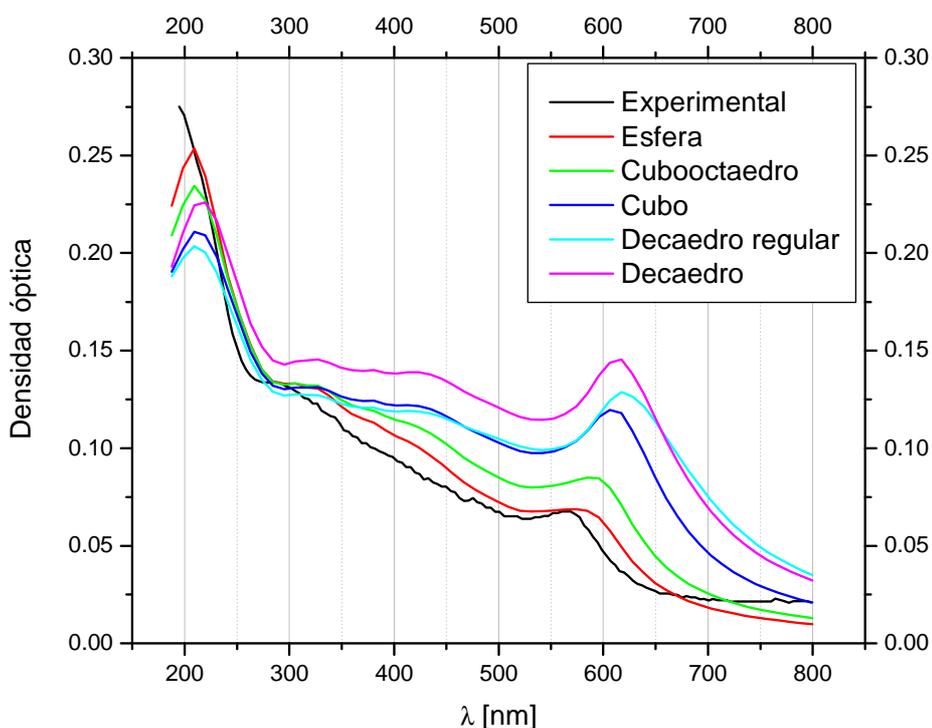


Figura 4.16: Comparación de los espectros de absorción óptica teóricos obtenidos por la ADD para varias formas de NC, comparadas contra un espectro experimental (cálculos realizados por A.L. González [32,34]).

Para las formas obtenidas en este trabajo por HRTEM se encontró que el factor de tamaño de las partículas en la región longitudes de onda de interés (entre 200 y 800 nm) es menor de 0.1. Estos resultados justifican que en las simulaciones se puedan utilizar modelos como el de la teoría de Mie, que es mucho menos demandante desde el punto de vista computacional, que la ADD.

4.3.3. Distribución de tamaños

Otro factor de gran importancia para las aplicaciones prácticas de los NC metálicos embebidos en vidrio es su distribución de tamaños. Es conocido que las

nanopartículas absorben la luz con distinta intensidad dependiendo de su tamaño [41]. Además una gran dispersión de tamaños puede provocar corrimientos de la RPS [41], por lo tanto para que los NC tengan utilidad práctica es necesario que presenten una distribución de tamaños lo más uniforme posible. Se determinaron estos tamaños utilizando las técnicas de TEM, AO y GISAXS, que se describen en los siguientes apartados.

4.3.3.1. TEM

A partir de imágenes de TEM, como las que se muestran en la figura 4.17, se realizó un estudio preliminar de la distribución de tamaños presentes en las muestras. En ambos casos se observó una distribución de tamaños aproximadamente Gaussiana. Fueron analizadas aproximadamente 200 NC para cada caso y se determinó el correspondiente radio medio para cada una de las atmósferas. Los histogramas de distribución de radios obtenidos para las partículas se muestran en la figura 4.18. Para las muestras calentadas en AR se obtuvo un radio promedio con un valor $R=(4.5\pm 0.8)$ nm, mientras que para las calentadas en AO este fue $R=(3.5\pm 1.4)$ nm.

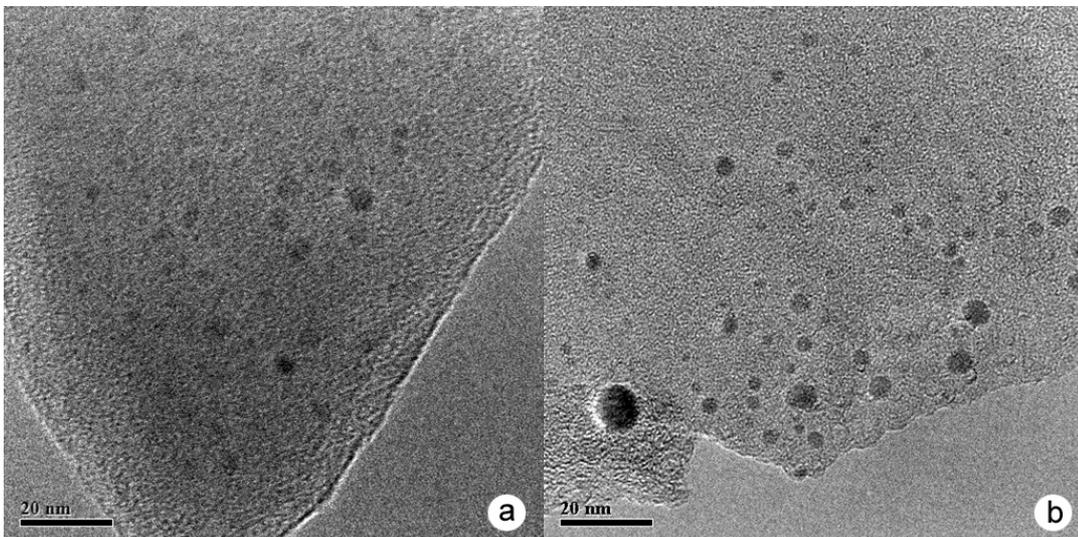


Figura 4.17: Imágenes de TEM obtenidas para una muestra calentada en atmósfera reductora (a) y oxidante (b).

De estos resultados se aprecia que en la atmósfera reductora la dispersión de tamaños es mucho menor que en la oxidante, lo que podría estar relacionado con una cierta difusión de hidrógeno en el primer caso (ver epígrafe 4.1.2.1), lo que

podría ayudar a que se conserven por más tiempo los defectos creados en la matriz durante la implantación y a que hayan más centros de nucleación, provocando que los NC formados sean más homogéneos.

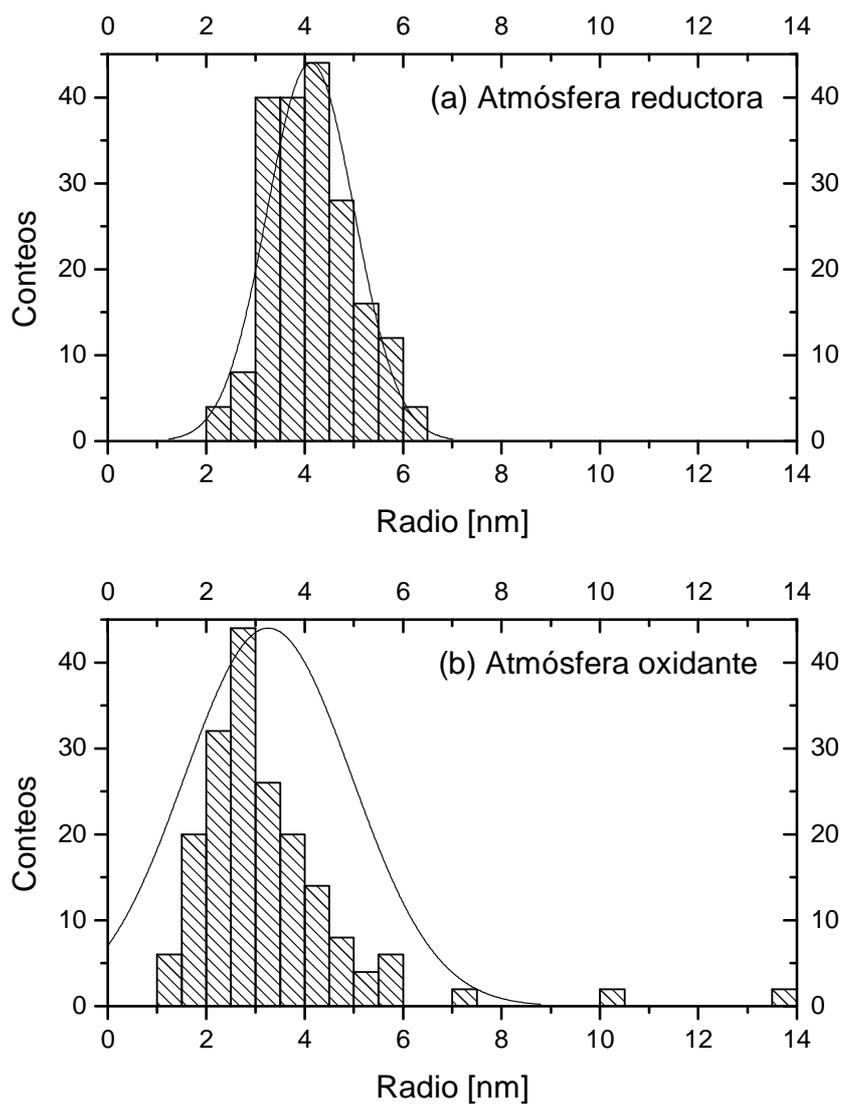


Figura 4.18: Histograma de distribución de tamaños obtenidos por HRTEM para las muestras calentadas en atmósfera reductora (a) y oxidante (b).

Sin embargo, como por TEM es posible estudiar solo una pequeña parte de la muestra, estos resultados no son del todo representativos de la muestra. Por esto

se decidió complementar estos resultados con otras técnicas que nos pudieran dar información acerca de la distribución de tamaños global que existe dentro de las muestras.

4.3.3.2. Absorción óptica

Como se había mencionado en el epígrafe 2.2.2.1 es posible hacer una estimación del radio medio de las partículas a partir de la RPS, utilizando la expresión 2.25. Este procedimiento implica determinar el FWHM del pico de la RPS del espectro de absorción. Aquí para determinar donde comienza y donde termina un pico que se encuentra sobre un fondo grande es una tarea bastante complicada y en nuestro caso las cosas se dificultan más porque el pico del cobre es bastante débil; para lograr esto se realizó una substracción de fondo de Shirley [16], como en el epígrafe 4.3.1.2. Otra limitante es que la fórmula que se utilizó realmente no mide el radio medio de la distribución de tamaños; la intensidad de la absorción óptica del cúmulo es proporcional a su radio al cubo, por lo que el ancho a la semialtura de la banda del plasmón da un radio promedio ponderado donde pesan más los cúmulos de mayor tamaño. Por todos estos inconvenientes no esperamos más que una aproximación bastante burda, pero de todas formas vale la pena realizarla para tener una idea de cuál puede ser el valor medio de la distribución de radios.

Para la determinación de los radios se utilizaron los espectros de absorción óptica de las mismas muestras que fueron estudiadas por TEM. En las figura 4.19 y 4.20 se muestran el espectro de absorción óptica y el pico de la RPS correspondiente para la atmósfera oxidante y reductora respectivamente. Se utilizó la expresión 2.25 para determinar el radio promedio de los NC a partir del FWHM de estos picos. Estos resultaron ser de 4.6 nm para la muestra calentada en AR y 5.0 nm para la calentada en AO. Se aprecia que existe una gran coincidencia entre estos valores y los obtenidos por TEM en la muestra calentada en AR, donde el ancho de la distribución de tamaños es menor, mientras que para la calentada en AO los valores difieren. Esto es razonable por los factores que fueron discutimos antes, por lo que para la AR los resultados parecen bastante confiables, mientras que para AO sería necesario confirmar los resultados obtenidos por alguna otra técnica. Para esto se utilizó GISAXS. Los resultados obtenidos se describen en el siguiente epígrafe.

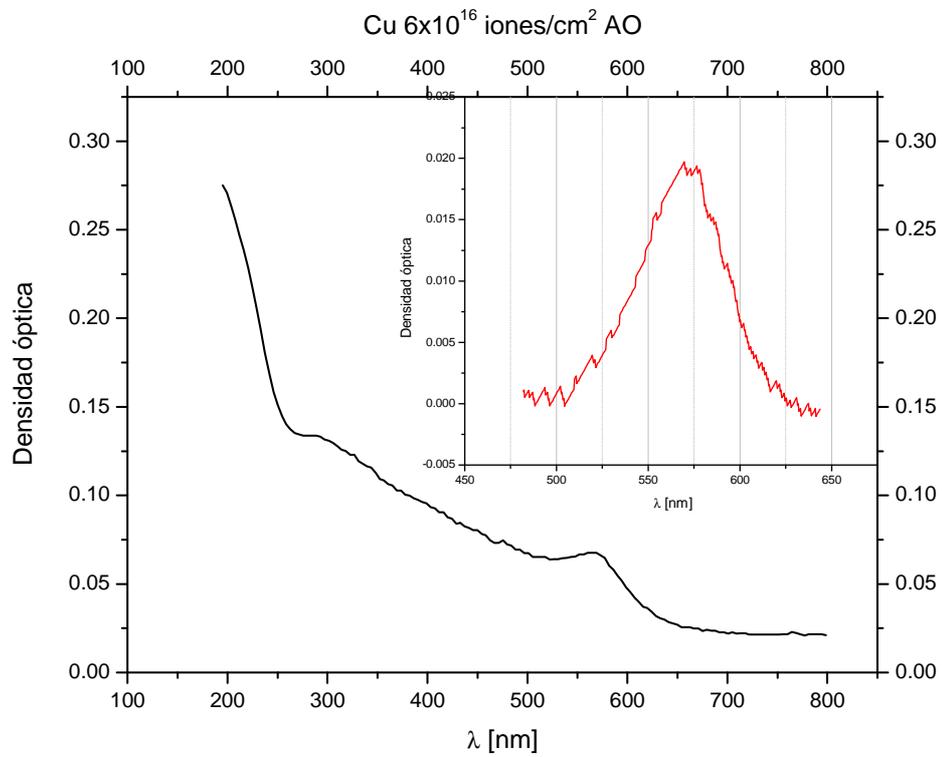


Figura 4.19: Espectro de absorción óptica y pico de la RPS para una muestra de 6×10^{16} iones/cm² de fluencia nominal, calentada en AO a 900 °C por una hora. En el recuadro pequeño se muestra el pico después de aplicar una sustracción de fondo de Shirley.

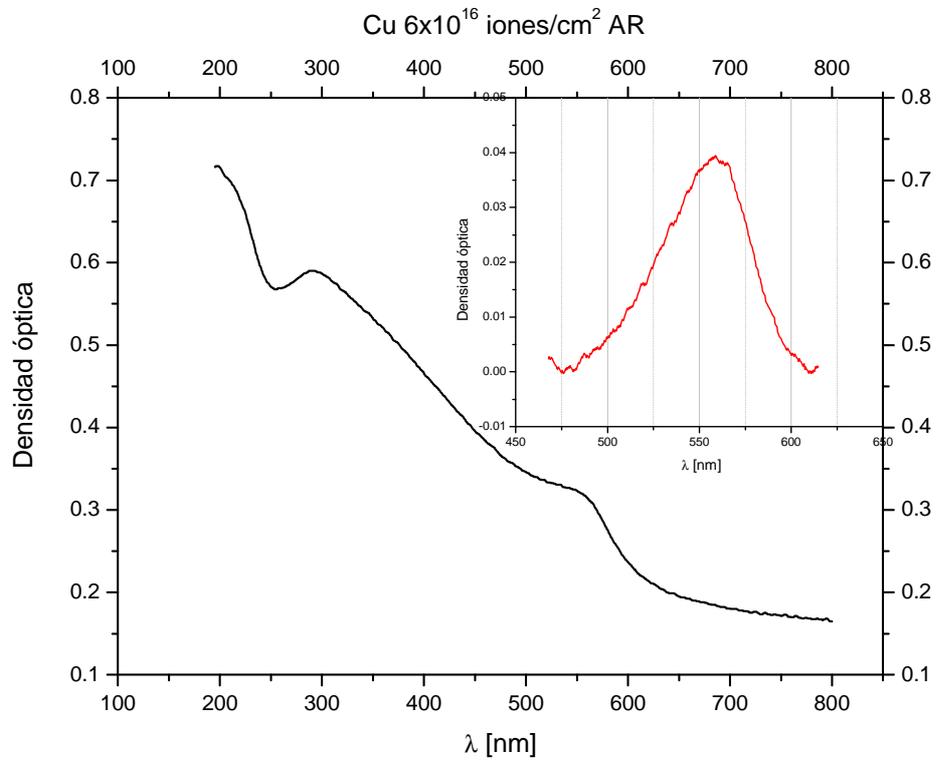


Figura 4.20: Espectro de absorción óptica y pico de la RPS para una muestra de 6×10^{16} iones/cm² de afluencia nominal, calentada en AR a 900 °C por una hora. En el recuadro pequeño se muestra el pico después de aplicar una sustracción de fondo de Shirley.

4.3.3.3. GISAXS

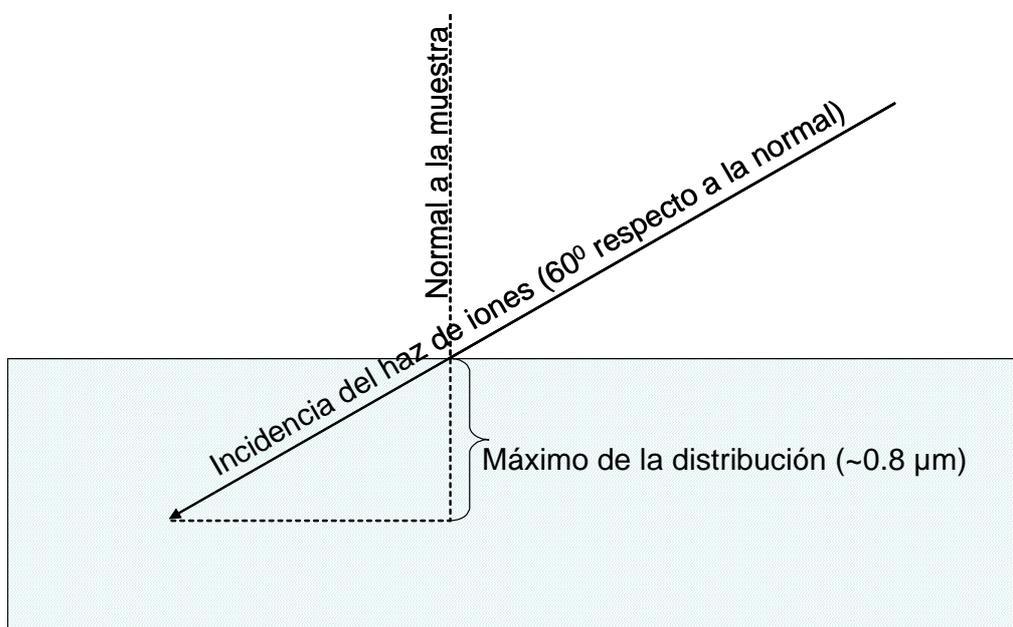


Figura 4.21: Esquema de cómo se realizó la implantación para las mediciones de GISAXS.

Con el objetivo de realizar una mejor determinación de la distribución de tamaños de los NC presentes en nuestras muestras se realizaron estudios de Dispersión de Rayos X con Incidencia Rasante a Ángulos Pequeños (GISAXS). La razón por la que se utilizó esta técnica en lugar del SAXS convencional (ver sección 3.2.6) fue que el espesor de las muestras ($\approx 1 \text{ mm}$) es muy superior al máximo espesor aceptable para el SAXS ($< 100 \mu\text{m}$). Aún así se tenía el problema de que el cobre está a una profundidad mayor que la que permite detectar la técnica de GISAXS (el cobre implantado normal a la muestra tiene el máximo a $1.6 \mu\text{m}$ aproximadamente y el GISAXS detecta partículas hasta $1 \mu\text{m}$ de profundidad). Disminuir la energía del acelerador no era posible porque eso alteraría considerablemente la estabilidad del flujo de iones y consecuentemente la calidad de la implantación. Para resolver este problema se prepararon muestras específicas para esta técnica, implantando el Cu con un ángulo de incidencia del haz de 60° con respecto a la normal de la muestra (ver figura 4.21). Esto permitió obtener una distribución de iones de Cu con el máximo aproximadamente a $0.8 \mu\text{m}$. Al implantar en estas condiciones el error en la determinación de la afluencia real es mucho mayor, por lo que se realizó una implantación a una afluencia nominal de 1×10^{17} iones/cm², que permitió obtener una

afluencia real similar a la que se obtiene cuando se implanta a 6×10^{16} iones/cm² con incidencia normal. También se implantó una muestra con una afluencia nominal de 5×10^{16} iones/cm² para poder determinar la dependencia de la distribución de tamaños con la afluencia, algo que no se había podido determinar por las imágenes de microscopía (esto debido a la dificultad de preparación de las muestras).

Se analizaron tres muestras para cada una de las dos afluencias señaladas: una sin tratamiento térmico, una calentada a 900° en AR y otra calentada a la misma temperatura en AO. En la figura 4.22 se muestran dos espectros de GISAXS típicos obtenidos. De cada uno de estos espectros se realizaron 16 cortes, que se utilizaron como entrada para realizar el ajuste con el programa IsGISAXS v2.6. Se realizaron simulaciones de los espectros de GISAXS considerando partículas esféricas con una distribución gaussiana de radios (ver epígrafes 4.3.2.2 y 4.3.3.1 para una explicación de las razones de esta elección).

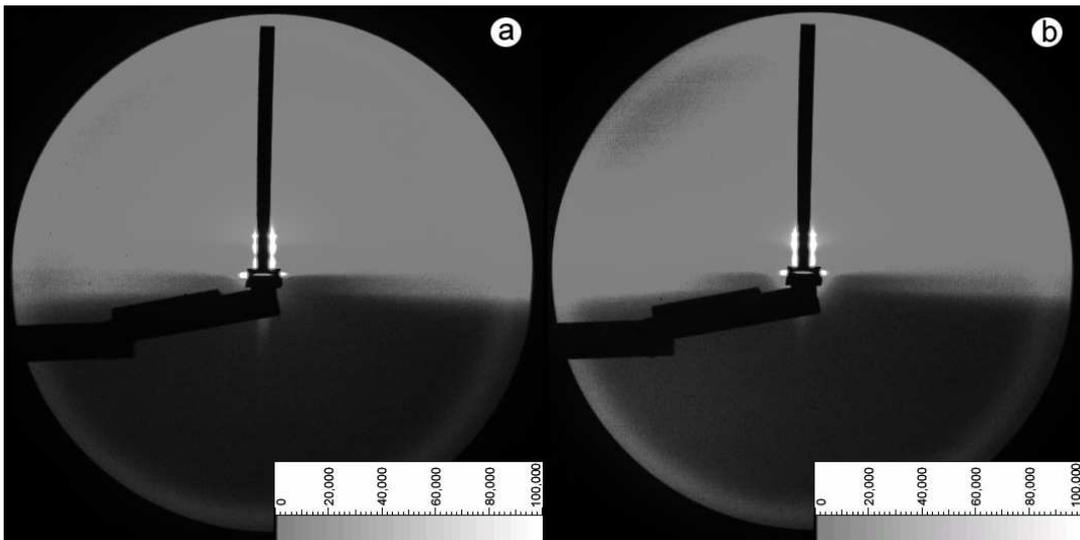


Figura 4.22: Espectros de GISAXS obtenidos para la muestra con afluencia de 1×10^{17} iones/cm², calentada en atmósfera reductora (a) y oxidante (b).

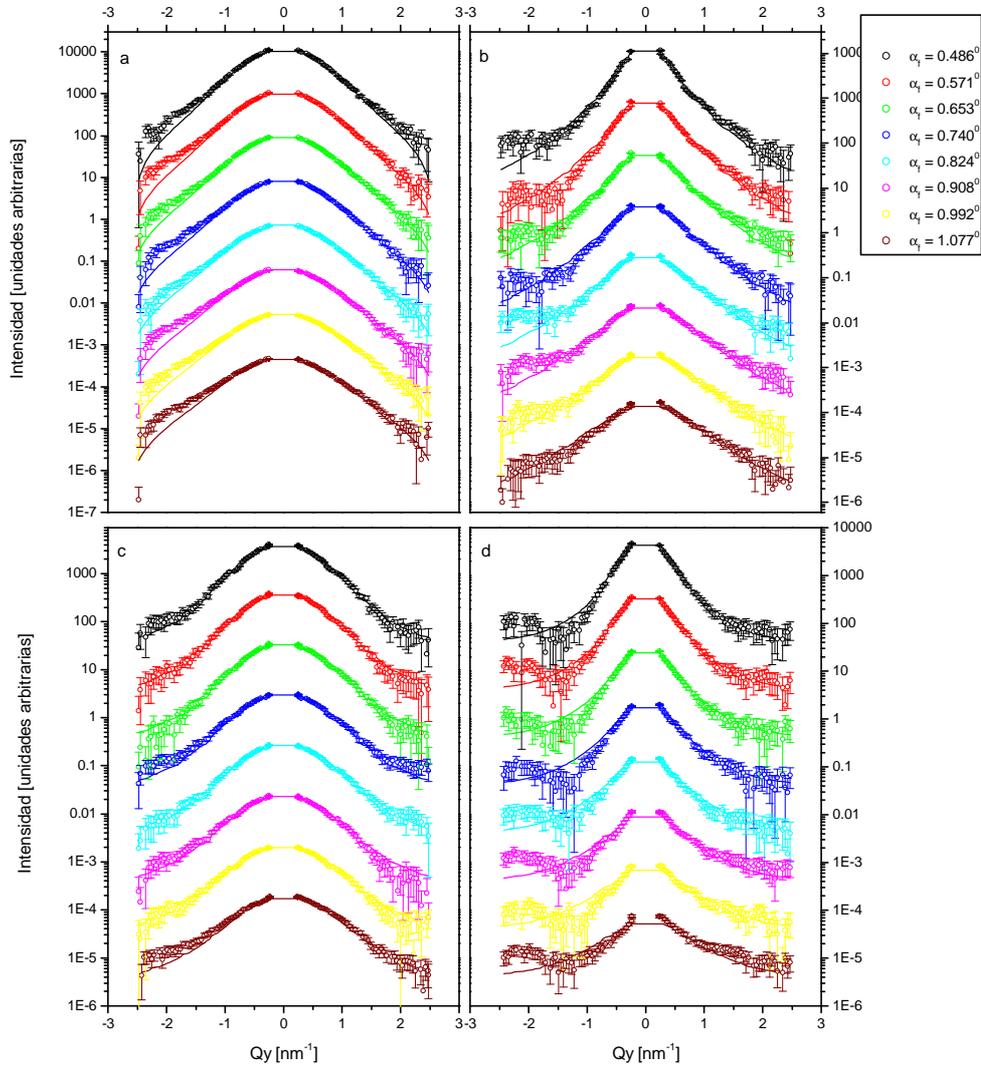


Figura 4.23: Ajustes obtenidos para la muestra con fluencia de 1×10^{17} iones/cm², calentada en atmósfera reductora (a) y oxidante (b) y para la muestra de 5×10^{16} iones/cm², calentada en atmósfera reductora (c) y oxidante (d).

En las dos muestras que no habían sido sometidas a tratamientos térmicos después de la implantación fue imposible ajustar los datos experimentales. Lo único que se observa en los espectros es la señal de fondo debida a la dispersión y reflexión de los rayos X por la sílica. Lo anterior demuestra que no se habían formado partículas (resultado que confirman los espectros de absorción óptica). Para las restantes 4

muestras se obtuvieron excelentes ajustes (figura 4.23). En la figura 4.24 se muestra la distribución de radios que permitieron ajustar a los datos experimentales. En el caso de las muestras calentadas en atmósfera reductora las distribuciones de radios obtenidas son prácticamente idénticas: $R=(1.0\pm 0.3)$ nm. En las calentadas en atmósfera oxidante se obtuvieron valores de $R=(3.29\pm 0.54)$ nm para la afluencia de 1×10^{17} iones/cm² y $R=(2.96\pm 0.42)$ nm para la de 5×10^{16} iones/cm².

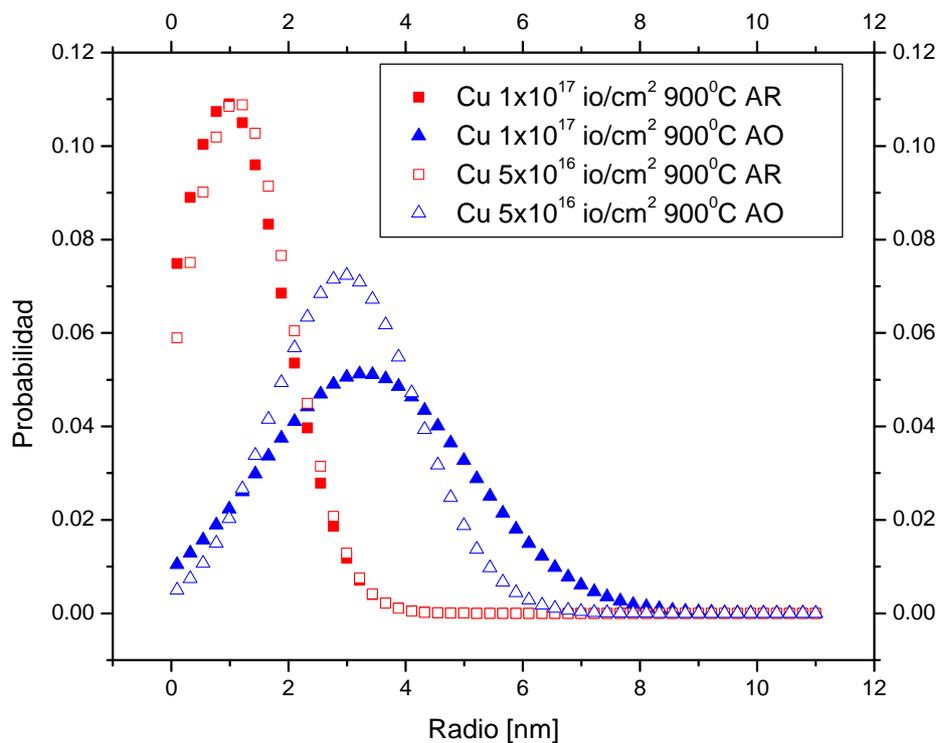


Figura 4.24: Distribuciones de radios obtenidas para los 4 espectros ajustados.

4.3.3.4. Comparación contra resultados teóricos

De las distribuciones de radios obtenidas por GISAXS es notable que los valores obtenidos para las muestras calentadas en atmósfera oxidante coinciden muy bien con los obtenidos por microscopía, mientras que los de atmósfera reductora difieren considerablemente. Para verificar cuál de los resultados es correcto se realizaron

simulaciones mediante la teoría de Mie, utilizando las distribuciones de radios obtenidas tanto por microscopía como por GISAXS.

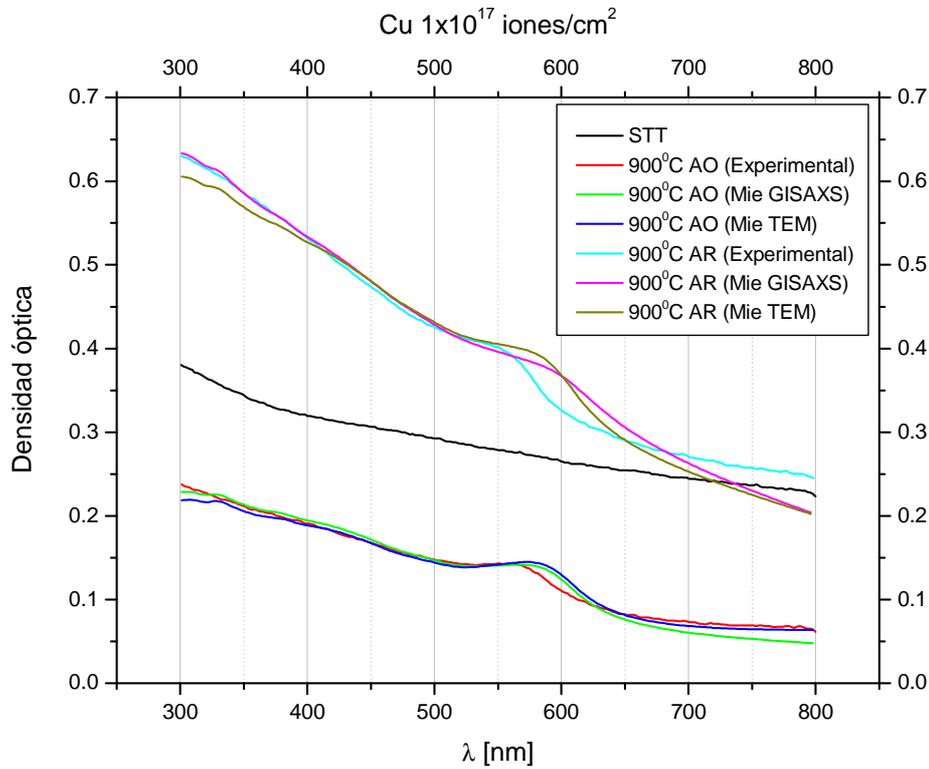


Figura 4.25: Espectros experimentales obtenidos para la muestra de 1×10^{17} iones/cm² (implantada a 60° con respecto a la normal) y su comparación con los espectros calculados utilizando las distribuciones de radios obtenidas por GISAXS y TEM.

En la figura 4.25 se muestran los espectros de absorción óptica obtenidos experimentalmente para la muestra con fluencia de 1×10^{17} iones/cm² (implantada a 60° con respecto a la normal) y su comparación con los espectros teóricos calculados utilizando las distribuciones de radios obtenidas por TEM y por GISAXS. Para la atmósfera oxidante ambas distribuciones de radios son muy similares y ajustan muy bien a los resultados experimentales. Por su parte las distribuciones determinadas para la atmósfera reductora son diferentes y aunque con ninguna de ellas se obtiene un ajuste tan bueno como en AO (debido en parte a la dificultad de

ajustar el fondo mucho más intenso) es evidente que la distribución obtenida por TEM ajusta mejor, especialmente la intensidad de la RPS.

Aún no nos queda del todo clara la razón por la que el GISAXS ajusta tan bien la distribución de radios para la muestra calentada en AO y falla de forma tan notoria para la calentada en AR. La explicación que parece más razonable es la siguiente: el GISAXS detecta variaciones en la densidad electrónica, pero no es específico con respecto al valor de éstas, además es una técnica que detecta con mayor intensidad las regiones más cercanas a la superficie. Entonces pudiera ocurrir que la ligera capa de carbono que se conserva en las muestras calentadas en AR y desaparece en las calentadas en AO (ver epígrafe 4.2.2) esté formando NC de aproximadamente 1 nm de radio y sea justamente estas partículas (que se encuentran muy cerca de la superficie) las que esté detectando el GISAXS en las muestras calentadas en AR. Por lo tanto creemos que en el caso de las muestras calentadas en AO el GISAXS nos da el resultado más confiable, mientras que en las calentadas en AR la microscopía electrónica (que coincide con el valor calculado a partir del pico de la RPS) es más real.

4.4. Difusión de las especies

En este trabajo la difusión de las especies dentro de la sílica juega un papel fundamental. La difusión del cobre es vital para la formación de los nanocúmulos, mientras que sin la difusión del oxígeno y el hidrógeno sería imposible explicar las diferencias observadas en cuanto a composición y distribución de tamaños de los NC obtenidos calentando en AO o AR. Por esta razón se decidió estudiar con más detalle el proceso de difusión de estas tres especies dentro de las muestras.

4.4.1. Coeficiente de difusión del cobre

En el caso del cobre no resulta de mucho interés resolver la ecuación de difusión, en cambio sí interesa poder estimar el valor del coeficiente de difusión a partir del radio de los NC (ver epígrafe 2.1.1) ya que no se encontró en la literatura ningún valor reportado del mismo.

Si se considera que a temperaturas bajas comparadas con la temperatura de fusión del metal bulto, en la etapa inicial, en el material predomina la nucleación y

crecimiento de cúmulos, entonces es posible hacer estimaciones del coeficiente de difusión del cobre en la sílica empleada. Está claro que el coeficiente de difusión depende de la temperatura y del estado en que se encuentre la matriz en el momento en cuestión de acuerdo a la relación de Arrhenius ($D = D_0 e^{-E_a/RT}$). Sin embargo, por dificultades experimentales, sólo fue posible estimar con cierta exactitud los radios para las muestras calentadas a 900 °C, por lo tanto no fue posible determinar D_0 y E_a sino solamente el valor de D a dicha temperatura. Dicho valor se estimó a partir de la ecuación para el crecimiento de un cúmulo (ver epígrafe 2.1.1):

$$D = \frac{R^2}{\lambda^2 t}, \quad \text{donde } \lambda = (-k)^{1/2} = \left(2 \frac{C_M - C_I}{C_P - C_I} \right)^{1/2}$$

donde R es el radio de los nanocúmulos, C_M es la concentración de cobre en la matriz, C_P es la concentración de cobre en el cúmulo y C_I es la concentración de cobre en la interfaz cúmulo–matriz. Determinar estas 3 concentraciones, especialmente la concentración en la interfaz cúmulo matriz, es una tarea sumamente complicada por lo que se simplificó el problema con las siguientes consideraciones:

- Se supone que la concentración en el cúmulo, C_P , es igual a la concentración del cobre bulto ($8.49 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$).
- Se supone que los cúmulos se forman lo suficientemente lejos entre si, como para considerar que la concentración en la matriz, C_M , es igual a la concentración en la región implantada: $C_M = f/\Delta l$, donde f es la afluencia y Δl es el FWHM de la distribución de cobre implantado, determinada por RBS ($0.8 \mu\text{m}$).
- Como $C_I < C_M$ y $C_I \ll C_P$ (estas condiciones se requieren en la aproximación que se está utilizando) parece razonable tomar $C_I = 0$, esto hará que se sobreestime ligeramente el valor del coeficiente de difusión, pero aún así deben poderse obtener valores bastante razonables.

De esta forma la ecuación del coeficiente de difusión queda en función de términos que se pueden medir experimentalmente:

$$D = \frac{R^2}{2 \frac{C_M}{C_P} t} = \frac{R^2 C_P}{2 (f/\Delta l) t} = \frac{R^2 \Delta l C_P}{2 f t}$$

Como valor para el radio se utiliza el calculado para ambas atmósferas en el epígrafe 4.3.3: 3.29 nm ($3.29 \times 10^{-7} \text{ cm}$) para AO y 4.60 nm ($4.60 \times 10^{-7} \text{ cm}$) para AR, la afluencia real se determinó por RBS y resultó ser de $3 \times 10^{16} \text{ átomos/cm}^2$ y el tiempo se tomó igual a 3600 s (1 h) en ambos casos. De esta forma se obtuvieron valores del coeficiente de difusión del cobre de $1.36 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ para la atmósfera oxidante y $2.67 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ para la reductora. Obviamente esta es una estimación bastante burda y no esperamos resultados espectaculares pero se puede tener una idea del orden de los valores del coeficiente de difusión que se deben esperar. Es de notar que no se encontró en la literatura ningún valor reportado para el coeficiente de difusión de los metales nobles en sílica.

4.4.2. Difusión desde la atmósfera

Es muy importante saber si durante los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas el hidrógeno y el oxígeno penetran hasta la zona donde se encuentra el cobre implantado ($\approx 1.6 \mu\text{m}$), por lo tanto se puede reducir el problema a la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \right)$$

que no es más que la ecuación de Fick para la difusión en una dimensión. En esta ecuación x representa la profundidad, t es el tiempo y C la concentración de átomos de hidrógeno u oxígeno. Se utilizaron diferentes condiciones de frontera para cada uno de los elementos por lo que se describirán en su respectivo epígrafe. Como condición inicial se utilizó:

$$C(x,0) = 0$$

o sea, se consideró que al comenzar el tratamiento térmico no hay moléculas libres de ninguno de los elementos dentro de la muestra.

En ambos casos se resolvió la ecuación numéricamente con un esquema en diferencias finitas. De manera que se obtuvieron los valores de C al cabo del tiempo t_k , $k = (0,1,\dots,m)$ (el tiempo de calentamiento en el experimento fue aproximadamente de 1 hora), en los puntos x_i , $i = (0,1,\dots,n_x)$. Espacialmente se dividió en 1000 elementos la profundidad.

4.4.2.1. Hidrógeno

Los valores reportados en la literatura para el coeficiente de difusión del hidrógeno son muy altos, especialmente alrededor de 900 °C (ver epígrafe 2.1.2.1), por lo tanto se tuvo que considerar todo el espesor de la muestra en los cálculos y la condición de frontera quedó de la forma:

$$\begin{aligned}C(0,t) &= C_{atm} \\ C(l,t) &= C_{atm}\end{aligned}$$

donde C_{atm} es una constante y representa la concentración de hidrógeno en la atmósfera. Para hacer la solución más general en realidad la concentración que se calculó representa la fracción de esta concentración atmosférica. Como los tratamientos térmicos son por debajo de los 900 °C se espera que domine el modo de difusión normal del hidrógeno.

En la figura 4.26 se muestran los resultados obtenidos. Se ve que la alta movilidad del hidrógeno en la sílica hace que en presencia de una atmósfera rica en hidrógeno este es capaz de penetrar hasta la región implantada incluso a temperatura ambiente, mientras que estando a 900 °C por una hora prácticamente se alcanza la concentración de equilibrio. De esta forma parece no quedar ninguna duda de que realmente el hidrógeno sí penetra hasta la región que contiene el cobre. Estos resultados confirman la hipótesis de que varias características de los NC obtenidos, principalmente su pequeña distribución de tamaños, son provocados por el hidrógeno que penetra en la sílica, posiblemente combinándose con los defectos que se hayan creado en la red durante la implantación e impidiendo que estos se eliminen del todo. De esta forma estos defectos actúan como centros de nucleación distribuidos por toda la muestra que hace que se obtengan NC con tamaños más homogéneos.

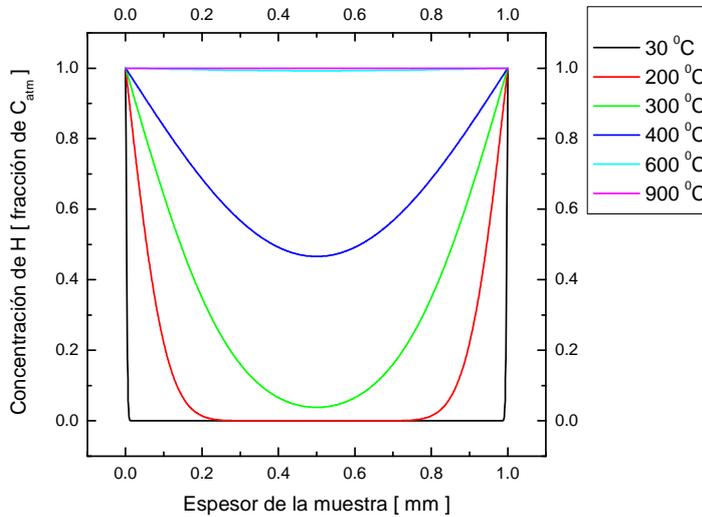


Figura 4.26: Distribución de la concentración de hidrógeno en profundidad para muestras sometidas a diferentes tratamientos térmicos durante una hora en una atmósfera con una concentración C_{atm} de hidrógeno.

4.4.2.2. Oxígeno

En el caso del oxígeno también es muy importante saber si penetra hasta la región implantada. Como los resultados reportados para el coeficiente de difusión del oxígeno en sílica son varios órdenes de magnitud menor que para el hidrógeno no se espera que este penetre demasiado dentro de la muestra. Por lo tanto los cálculos se hicieron considerando $200 \mu m$ del espesor de la muestra. De esta forma la condición de frontera quedó de la forma:

$$C(0, t) = C_{atm}$$

$$C(l, t) = 0$$

donde C_{atm} es una constante y representa la concentración de oxígeno en la atmósfera. Al igual que en el caso de hidrógeno para hacer la solución más general la concentración calculada en realidad representa la fracción de esta concentración atmosférica.

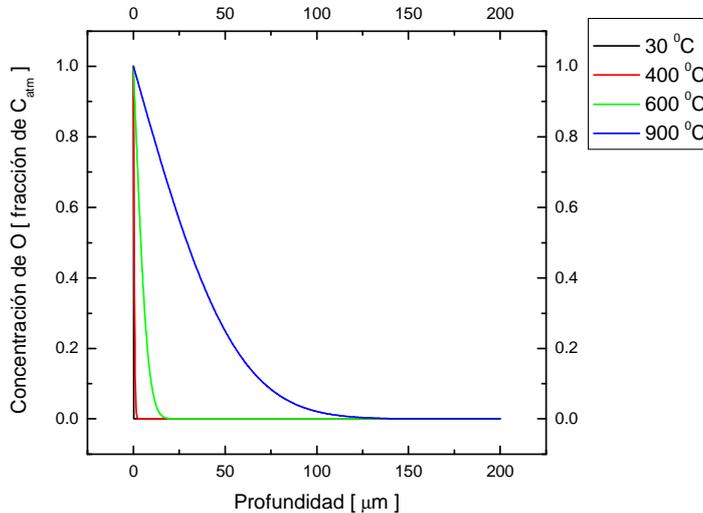


Figura 4.27: Distribución de la concentración de oxígeno en profundidad para muestras sometidas a diferentes tratamientos térmicos durante una hora en una atmósfera con una concentración C_{atm} de oxígeno.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.27 y permiten apreciar que el oxígeno a temperatura ambiente prácticamente no penetra en la muestra, sin embargo al calentar a partir de los 400 °C también penetra hasta la zona implantada, mientras que a 900 °C penetra hasta unas 150 micras. Estos resultados demuestran que también es posible que el oxígeno penetre hasta la región implantada durante los tratamientos térmicos, afectando la composición de los NC obtenidos.

4.5. Sumario de los resultados obtenidos

En los epígrafes anteriores se ha presentado la discusión de cada uno de los resultados experimentales obtenidos, sin embargo en esta sección se presenta un sumario de los mismos para una mejor comprensión. En caso de que se desee profundizar en alguno de ellos, se hace referencia al epígrafe donde se discuten en detalle.

De los resultados experimentales expuestos anteriormente resaltan varios hechos que nos han facilitado la comprensión del proceso de formación de NC de cobre

embebidos en SiO_2 y como estos modifican la respuesta óptica de la muestra. El primero de ellos es el importante papel que juegan los defectos creados en la matriz durante la implantación como centros de nucleación. En los epígrafes 4.1.2.1 y 4.1.2.2 se presenta la evidencia experimental de su presencia y posteriormente se muestra que los NC creados en AR (donde los defectos se conservan) tienen tamaños más homogéneos (epígrafes del 4.3.3.1 al 4.3.3.4) y una resonancia del plasmón de superficie más intensa (epígrafe 4.2.2).

Otro hecho que influye en la formación y evolución de los NC es la difusión de gases desde la atmósfera, principalmente hidrógeno y oxígeno. La acción del primero se evidencia en la conservación de los defectos que ya se mencionó antes y la del segundo en la mayor cantidad de óxidos que se forman (epígrafes 4.3.1.1 y 4.3.1.2) y en la eliminación de la pequeña cantidad de carbono superficial que se deposita durante la implantación (epígrafe 4.2.2). También las simulaciones realizadas demuestran que es factible que ambos gases penetren hasta la región implantada (epígrafes 4.4.2.1 y 4.4.2.2). Todos los factores que se han mencionado se combinan para que en AR se obtengan NC con menor cantidad de óxidos y tamaños más homogéneos, que los hacen ideales para aplicaciones prácticas.

En cuanto a la influencia de la temperatura se encontró que a temperatura ambiente no hay señales de la RPS, típica de los NC, luego esta comienza a aparecer al calentar a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (principalmente al calentar en AR) y ya a $900\text{ }^\circ\text{C}$ alcanza su máxima intensidad, que es prácticamente idéntica a la que se obtiene si se calienta a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, lo que parece indicar que ya todo el cobre se encuentra formando nanopartículas (epígrafe 4.2.1). Por esto se concluye que la temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$ es la óptima para obtener los NC que tengan una RPS lo más intensa posible.

Por último se destaca que a pesar de que las partículas tienen formas facetadas, principalmente cubooctaedrales y decaedrales (epígrafe 4.3.2.1) es posible obtener una buena aproximación del espectro de absorción óptica considerándolas como esferas. Las posibles razones se exponen en el epígrafe 4.3.2.2.

Referencias

1. J.C. Cheang–Wong, A. Oliver, J. Roiz, L. Rodríguez–Fernández, J.M. Hernández and A. Crespo–Sosa, *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) 10207–10219.
2. F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, “The stopping and ranges of ions in matter”, Pergamon Press, New York, 1985.
3. D.L. Griscom, *J. Non–Cryst. Solids* 73 (1985) 51.
4. A. Oliver, J.C. Cheang–Wong, J. Roiz, J.M. Hernández, L. Rodríguez–Fernández and A. Crespo, *Nucl. Instrum. Meth. B* 175–177 (2001) 495–499.
5. R.S. Bowles, J.J. Kolstad, J.M. Calo and R.P. Andres, *Surf. Sci.* 106 (1981) 117–124.
6. P. Calaminici, A.M. Köster, N. Russo and D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 9546–9556.
7. J. Ho, K.M. Ervin and W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 6987–7002.
8. J. Roiz, A. Oliver, E. Muñoz, L. Rodríguez–Fernández, J.M. Hernández, J.C. Cheang–Wong, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 1783.
9. A. Oliver, J.C. Cheang–Wong, J. Roiz, L. Rodríguez–Fernández, J.M. Hernández, A. Crespo–Sosa and E. Muñoz, *Nucl. Instrum. Meth. B.* 191 (2002) 333.
10. S.J. Pearton, C.R. Abernathy, M.E. Overberg, G.T. Thaler, D.P. Norton, N. Theodoropoulou, A.F. Hebard, Y.D. Park, F. Ren, J. Kim, L.A. Boatner, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 1.
11. J.Y. Kim, J.A. Rodriguez, J.C. Hanson, A.I. Frenkel, P.L. Lee, *J. Amer. Chem. Soc.* 125 (2003) 10684.
12. C.G. Ribbing, A. Roos, *Handbook of Optical Constants of Solid*, 11th Ed., E.D., Palik, 1991, vol. 1, p. 875.
13. U. Kreibig and L. Genzel, *Surface Science*, 156 (1985) 678–700.
14. H. Hosono, *Phys. Rev. Lett.*, 74 (1995) 1.
15. E. Pomposo Díaz, “Morfología y estructura de nanopartículas metálicas crecidas en sílice por medio de implantación de iones”, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM, México D.F., 2006.
16. D.A. Shirley, *Phys. Rev. B*, 5 (1972) 4709.
17. F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 5544.
18. F. Baletto, R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.* 77 (2005) 371.
19. A. Howie, L.D. Marks, *Philos. Mag. A* 49 (1984) 95.
20. F. Ercolessi, W. Andreoni, E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 911.
21. J. Uppenbrink, D.J. Wales, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 8520.
22. S. Valkealahti, M. Manninen, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 9459.
23. D. Reinhart, B.D. Hall, D. Ugarte, R. Monot, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 7868.
24. J.A. Ascencio, C. Gutiérrez–Wing, M.E. Espinosa, M. Marín, S. Tehuacanero, C. Zorrilla and M. José–Yacamán, *Surf. Sci.* 396 (1998) 349–368.

25. H. Hofmeister, G.L. Tan and M. Dubiel, *J. Mater. Res.* 20 (2005) 1551.
26. D. Reinhard, B.D. Hall, D. Ugarte and R. Monot, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 7868.
27. Z.L. Wang, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1153–1175.
28. J. Urban, *Cryst. Res. Technol.* 33 (1998) 1009–1024.
29. F. Baletto and R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.* 77 (2005) 371.
30. Z.L. Wang, T.S. Ahmad and M.A. El-Sayeb, *Surf. Sci.* 380 (1978) 302–310.
31. O. Peña, J.C. Cheang–Wong, L. Rodríguez–Fernández, J. Arenas–Alatorre, A. Crespo–Sosa, V. Rodríguez–Iglesias, A. Oliver, *Nucl. Instr. and Meth. B* 257 (2007) 99–103.
32. A.L. González, C. Noguez, G. P. Ortiz, and G. Rodríguez–Gattorno, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 17512–17517.
33. A. Gómez, L.M. Beltrán del Río, *Rev. Latinoam. Metal. Mater.* 21 (2001) 46.
34. A.L. González and C. Noguez, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 4 (2007) 231.
35. Z. Xing, M.S. Hanner, *Astron. Astrophys.*, 324 (1997) 805–820.
36. C. Noguez, *J. Phys. Chem C* 111 (2007) 3806.
37. C.F. Bohren, D.R. Huffman, “Absorption and Scattering of Light by Small Particles”, Wiley, New York, 1983.
38. M. Min, J.W. Hovenier and A. de Koter, *J. of Quant. Spect. & Rad. Transf.* 79–80 (2003) 939–951.
39. M. Min, J. W. Hovenier and A. de Koter, *A&A* 404 (2003) 35–46.
40. S. Asano and M. Sato, *Applied Optics*, 19 (1980) 962.
41. U. Kreibig and M. Vollmer, “Optical Properties of Metal Clusters” (Springer–Verlag Berlin Heidelberg 1995).

Conclusiones

En este trabajo se han encontrado las condiciones para la síntesis de nanocúmulos de cobre embebidos en matrices de sílica que generan la mayor intensidad de la resonancia del plasmón de superficie. Se ha determinado la influencia de algunos factores como la temperatura y atmósfera de calentamiento en las características de los nanocúmulos, las cuales a su vez afectan la respuesta óptica de las muestras.

De los resultados experimentales obtenidos resaltan varios hechos que nos han permitido comprender mejor el proceso de formación de NC de cobre embebidos en SiO₂ por implantación de iones con alta energía (> 1MeV) y cómo éstos modifican la respuesta óptica de la muestra. El primero de ellos es el importante papel que juegan los defectos creados en la matriz durante la implantación como centros de nucleación. Se presenta la evidencia experimental de su existencia y posteriormente se encuentra que los NC creados en AR (donde los defectos se conservan) tienen tamaños más homogéneos y una resonancia del plasmón de superficie más intensa.

A partir de las irradiaciones de los blancos de sílica se estableció que para implantaciones de iones de Cu a energías de 2 MeV con densidades de corriente menores a 165 nA/cm² se consiguen distribuciones gaussianas. De esta manera se evita la difusión del Cu adentro de la muestra durante la irradiación que da origen a distribuciones bimodales. Esta es una condición importante que debe considerarse cuando se desea tener un buen control sobre la distribución de átomos implantados.

La absorción óptica de muestras implantadas bajo las condiciones anteriores (densidad de corriente menor a 100 nA/cm²) no muestra la presencia del pico de la RPS del Cu lo cual es indicativo de que aún no se han formado nanocúmulos metálicos en su interior. Pero el espectro sí muestra bandas de absorción provocadas por los centros B₂ generados durante la implantación.

Al calentar las muestras a 400°C durante una hora comienza a aparecer una señal de la RPS típica de los nanocúmulos de Cu metálico. La máxima intensidad de la RPS se consigue utilizando una temperatura de 900°C y calentamientos a temperaturas mayores no producen ganancias significativas en su intensidad. Esto parece indicar que ya todo el cobre se encuentra formando nanopartículas.

Conclusiones

Otro hecho que tiene una influencia considerable es el tipo de atmósfera utilizado durante los tratamientos térmicos, debido a los procesos de difusión de los gases presentes en cada atmósfera, principalmente hidrógeno y oxígeno. La acción del primero se evidencia en la conservación de los defectos mencionados en el párrafo anterior. El papel de la difusión del oxígeno se aprecia en la formación de una mayor cantidad de óxidos y en la eliminación de la pequeña cantidad de carbono superficial que se deposita durante la implantación. Las simulaciones realizadas con modelos clásicos de difusión muestran que es factible que ambos gases penetren hasta la región implantada.

Los tamaños de los nanocúmulos obtenidos tienen radios menores de 10 nm y muestran una dependencia con el tipo de atmósfera de calentamiento. En la atmósfera reductora se obtiene un radio promedio de 4.5 nm, mientras que en la oxidante este tiene un valor de 3.5 nm aproximadamente. Otra diferencia que se puede mencionar es que la distribución de tamaños es más homogénea en la atmósfera reductora.

Todos estos factores se combinan para establecer que bajo una AR se obtengan NC con menor cantidad de óxidos y tamaños más homogéneos, que los hacen ideales para aplicaciones prácticas. Con base en los resultados obtenidos se encuentra que los nanocúmulos de Cu embebidos en una matriz de sílica que generan la mayor respuesta en la RPS son aquellos obtenidos a partir de calentamientos a 900°C bajo una atmósfera reductora.

Se estudió la forma de los nanocúmulos de Cu sintetizados con las condiciones óptimas establecidas utilizando HRTEM. La morfología no presentó ninguna dependencia evidente con la atmósfera de calentamiento. Se encontró que la forma más frecuente fue el cubooctaedro, seguida por el decaedro regular. También se observaron algunas partículas sin una forma definida. A pesar de que los estudios teóricos sugieren la posibilidad de que existan partículas icosaedrales, especialmente para los tamaños más pequeños, no se encontró ninguna evidencia de su presencia.

A pesar de que las partículas presentan las formas poliédricas antes mencionadas resulta notable que al comparar el espectro de absorción experimental contra las predicciones de los modelos teóricos la mejor aproximación se obtiene al considerar

Conclusiones

una forma esférica, lo que parece indicar que las partículas presentan una alta simetría o se encuentran orientadas de una manera totalmente aleatoria.

Durante la realización de este trabajo se han identificado algunas cuestiones que sería conveniente continuar profundizando para lograr una mejor comprensión de los fenómenos que influyen en la formación de nanocúmulos metálicos en sílica por medio de la implantación de iones de alta energía. Dentro de éstas podemos destacar:

- La interacción de oxígeno atómico y molecular con los cúmulos metálicos.
- El efecto del hidrógeno intersticial en la distribución de los tamaños de las partículas que se puedan generar.
- Los cambios en profundidad del índice de refracción de la sílica provocados por el daño debido a la implantación, así como por la difusión de hidrógeno y oxígeno bajo tratamientos térmicos.
- La determinación de la energía de activación y la constante de difusión para el cobre dentro de la sílica.
- La proposición de nuevos modelos teóricos que describan los efectos ocurrientes en un blanco al ser irradiado con iones y bajo condiciones de alta potencia por unidad de área.

Anexo I: El método multicapas	125
I.1. Efectos del material	125
I.2. Efectos del microscopio	126
I.2.1. Aperturas	126
I.2.2. Lentes	127
I.2.3. Desenfoque	127
I.2.4. Astigmatismo	127
I.2.5. Aberración esférica	128
I.2.6 Función de transferencia	128
Referencias	129

Anexo I: El método multicapas

Para simular las imágenes y patrones de difracción que se obtienen por Microscopía Electrónica de Transmisión se utilizó el método multicapas, que fue desarrollado por Cowley y Moodie [1]. La idea fundamental de este método consiste en considerar la muestra (que puede ser cristalina, cuasicristalina o amorfa) como compuesta de un cierto número N de rebanadas de ancho Δz . Estas rebanadas se encuentran apiladas a lo largo de la dirección z que es la dirección en la que incide el haz electrónico y coincide con el eje óptico del microscopio.

I.1. Efectos del material

Si la amplitud del haz de electrones que incide sobre la primera rebanada es $\phi_0(x, y)$ entonces después de propagarse una distancia Δz se convierte en $\phi_0 \cdot P_{\Delta z}(x, y)$ y si se le agrega el efecto de la función de transmisión (también llamada de transparencia) del material de la primera rebanada (T_1) entonces al salir de la rebanada la amplitud se convertirá en $T_1 [\phi_0 \cdot P_{\Delta z}(x, y)]$. A su vez esta es la amplitud que entra en la segunda rebanada y deberá propagarse nuevamente una distancia Δz y ser modificada por la función de transmisión del material de la

segunda rebanada y así sucesivamente. Por eso para obtener el efecto de varias rebanadas hay que evaluar recursivamente la expresión:

$$\phi_n = T_n [\phi_{n-1} \cdot P_{\Delta z}(x, y)] \quad (1.1)$$

donde T_n es la función de transmisión de la n-ésima rebanada y se calcula por la expresión:

$$T_n = \exp(-i \sigma V_p^n(x, y, z)) \quad (1.2)$$

donde σ es la constante de interacción y $V_p^n(x, y, z)$ es el potencial proyectado en la dirección z .

La ecuación 1.1 es la base para los cálculos multicapas y se ha demostrado [1] que a medida que crece el número de rebanadas (y por lo tanto decrece el espesor) la solución obtenida por este método converge a la solución exacta de la ecuación de Schrödinger.

1.2. Efectos del microscopio

Ya se conoce el efecto de la muestra sobre el haz de electrones incidente, ahora es necesario conocer el efecto del sistema óptico del microscopio para tener el problema resuelto completamente. Para simplificar se va a considerar que este afecta al haz solamente a través de las lentes (que se consideran imperfectas en el sentido de que están afectadas por una pupila infinita y por aberraciones cromáticas y de astigmatismo) y de las aperturas.

Se considera que las lentes son “delgadas” y por esto tanto las lentes como las aperturas serán tratadas como rebanadas de anchura cero. Por lo tanto el efecto de ambas será descrito con una relación de la forma:

$$\phi_s = T\phi_0 \quad (1.3)$$

donde ϕ_0 es la amplitud que entra a la lente o apertura y ϕ_s es la amplitud saliente. Al igual que antes T es la función de transmisión.

1.2.1. Aperturas

Una apertura (o diafragma) tiene una función de transmisión de la forma:

$$T_A = \begin{cases} 1 & : \text{orificio} \\ 0 & : \text{fuera} \end{cases} \quad (1.4)$$

I.2.2. Lentes

Se puede demostrar [2] que para una lente convergente (no existen lentes magnéticas divergentes) con distancia focal f la función de transmisión está dada por:

$$T(x,y) = \exp\left(\frac{-\pi i(x^2 + y^2)}{\lambda_z}\right) \quad (1.5)$$

Esta ecuación representa una lente ideal, en la práctica existen ciertas desviaciones del caso ideal como el desenfoque, el astigmatismo y la aberración esférica que deben ser tenidos en cuenta de forma independiente.

I.2.3. Desenfoque

Si en lugar de formar la imagen de un cierto plano se está desenfocado y se observa lo que ocurre a una distancia Δ de dicho plano entonces la función de onda será afectada (en espacio recíproco) por una expresión de la forma:

$$\exp\left(\frac{-\pi i \Delta (u^2 + v^2)}{k}\right) \quad (1.6)$$

En espacio directo el efecto de esta expresión es una convolución. Se considera que $\Delta > 0$ significa enfocar después de la muestra (sobreenfocar) y $\Delta < 0$ implica enfocar antes de la muestra (subenfocar).

I.2.4. Astigmatismo

El astigmatismo de una lente puede entenderse como un desenfoque unidireccional, por ello la expresión correspondiente es muy similar a la ecuación 1.6 y es:

$$\exp\left(\frac{-\pi i}{2k} A(2a \cdot U - |U|^2)\right) \quad (1.7)$$

donde A es la cantidad que especifica la diferencia de distancia focal en dos direcciones perpendiculares, a es un vector unitario que representa la dirección en la que la lente es astigmática y $U = (u, v)$.

I.2.5. Aberración esférica

La expresión que representa a la aberración esférica es también muy similar y tiene la forma:

$$\exp\left(\frac{-\pi i}{2k} A (C_s \lambda^2 |U|^4)\right) \quad (I.8)$$

donde C_s es el coeficiente de aberración esférica que tiene dimensiones de distancia y valores típicos de unos cuantos milímetros.

I.2.6 Función de transferencia

Generalmente el microscopio es considerado un sistema lineal cuya entrada es la función de onda que sale de la muestra y cuya salida es la función de onda que observamos. Por esto el desempeño del microscopio se especifica en términos de su respuesta a la frecuencia. Si $\hat{\Phi}_i(U)$ denota la transformada de Fourier de la onda saliendo de la muestra y $\hat{\Phi}_0(U)$ la función de onda saliendo del microscopio entonces existe una función $\hat{T}(U)$ llamada función de transferencia y que satisface la ecuación:

$$\hat{\Phi}_0(U) = \hat{T}(U) \hat{\Phi}_i(U) \quad (I.9)$$

Esta función tiene un valor de 1 para un sistema óptico perfecto (ideal). Para el caso de un microscopio con las imperfecciones que se han explicado esta función de transferencia quedaría de la forma:

$$\hat{T}(U) = T_A(u, v) \exp\left(\frac{-\pi i}{k} \left[\Delta |U|^2 + \frac{1}{2} A (2a \cdot U - |U|^2) + \frac{1}{2} (C_s \lambda^2 |U|^4) \right]\right) \quad (I.10)$$

Referencias

1. J.M. Cowley, A.F. Moodie, Acta Cryst. 12 (1959) 360.
2. J.W. Goodman, "Introduction to Fourier Optics", McGraw-Hill, 1968.