

Universidad Nacional Autónoma de México

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

“DEFORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS COLOIDALES DE SILICE POR MEDIO DE LA IRRADIACIÓN CON IONES PESADOS USANDO EL ACELERADOR PELETRÓN”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA

M. en C. Ulises Morales Muñoz

TUTOR: Dr. JUAN CARLOS CHEANG WONG

Dra. ALICIA MARÍA OLIVER GUTIÉRREZ
Miembro Comité Tutorial

Dr. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN
Miembro Comité Tutorial

México D.F

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Gracias por ser tan grandes y permitirme ser parte de ustedes.

A mi mamá María de la Cruz, porque no se de donde sacas tanta energía y tanto amor.

A mi papá Ernesto, porque sigues siendo el mejor ejemplo de lucha.

A mi hermana y su esposo, Lizbeth y Juan porque son un ejemplo de paciencia y generosidad.

A mi pequeña gran familia, mi esposa, amor, compañera, cómplice Erika.

Gracias por tu confianza, entereza y amorosa forma de ser.

Y a doña gila por recibirme a diario con lo mejor, “una sonrisa”.

Por estar siempre presentes con su cariño y apoyo incondicional...

AGRADECIMIENTOS

A la máxima casa de estudios la **Universidad Nacional Autónoma de México**

A mi director de tesis el Dr. **Juan Carlos Cheang Wong**, gracias por toda tu paciencia, confianza y sobre todo por compartir tu enorme experiencia.

A la doctora **Alicia Oliver** porque me hizo sentir parte de un excelente grupo de investigadores.

Al Dr. **Jorge Rickards Campbell** porque es un ejemplo, gracias por sus valiosos comentarios.

A la doctora **Rosalba Castañeda Guzmán** porque me abrió las puertas de su laboratorio en el **CCADET UNAM**, y pude lograr avances, que en ningún otro lado hubiera podido. Gracias doctora por dejarme aprender a su lado.

Al **Instituto de Física de la UNAM**, porque con su apoyo promovió el desarrollo de este proyecto, y se convirtió en mi segunda casa. En especial a los investigadores con los que compartí y siempre fueron un apoyo, los doctores **Luis Rodriguez**, **Alejandro Crespo**, y **José Luis Ruvalcaba**.

Al **Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales**, en especial al Dr. **Ricardo Vera Graziano**, Dr. **José Chavez Carvayar** y Dr. **Juan Carlos Alonso Huitrón** por todos sus valiosos comentarios.

Al **CONACYT** por la beca otorgada para la realización de mis estudios de posgrado, con número de registro 199337.

Al **ICyTDF** por la beca otorgada para la realización de mis estudios de posgrado.

A los técnicos del Laboratorio Central de Microscopía del IFUNAM, Dr. **Carlos Magaña Zavala** y M en C. **Juan Gabriel Morales Morales** por su ayuda en la obtención de las imágenes de microscopía de barrido y de fuerza atómica, respectivamente, pero sobre todo por su apoyo, gracias por dejarme ser su amigo. A los técnicos del acelerador PELETRÓN del IFUNAM, **Karim López** y **Francisco Jaimes** por todo el apoyo y atenciones gracias.

A mis compañeros de cubículo **Eder Reséndiz López**, **Julián González**, **Jessica Fleury** y **Kilian Laclavetine**, gracias por dejarme entrar en sus vidas.

A mis compañeros de materiales, en especial **Alejandro Sebastián Ortiz** (Alexito), **Ismael Wilches**, **Oscar**, **Cristina y Sahel**, **David** (chivi), **Rorro**, **Ernesio**, **Giovanni**, **Magali**, el **Apo**, **Berna** y demás integrantes de los Papatzules. Gracias por todos los momentos...

A los proyectos: DGAPA-UNAM IN 101210, y CONACYT No. 128274.

ÍNDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	
1. Nanopartículas	3
2. Implantación de iones	4
2.1. Deformación anisotrópica a partir de la implantación de iones	5
2.2. Antecedentes	7
3. De lo que trata esta tesis	7
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	
I.1. Nanopartículas coloidales	9
I.1.1. Coloides	9
I.1.2. Métodos de preparación	9
I.1.3. Crecimiento de partículas coloidales	10
I.1.4. Modelos coloidales	10
i) Coloides isotrópicos	10
i) Coloides anisotrópicos	11
I.1.5. Procesos de sol-gel	11
I.1.6. Reacción y mecanismo de formación de partículas de SiO ₂	12
A) Hidrólisis	12
B) Condensación	13
I.2. Interacción de iones positivos con el material	15
I.2.1. Frenado electrónico	16
I.2.2. Frenado nuclear	16
I.3. La Distribución de las radiaciones en el material	16
I.3.1. Efectos de la cascada de alta densidad	18
I.3.1.1. Concepto de <i>Spike</i>	19
I.3.1.2. Tipos de <i>Spikes</i>	19
A) <i>Spikes</i> por colisión elástica	19
i) <i>Spike</i> por desplazamiento	20
ii) <i>Spike</i> térmico	20
iii) <i>Spike</i> por plasticidad	21
B) <i>Spikes</i> por ionización	22
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
II.1. Síntesis de nanopartículas coloidales de SiO ₂ usando el proceso Stöber	23

II.2. Muestreo	24
II.3. Implantación de iones	24
II.4. Caracterización de las muestras	26
II.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	27
II.4.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	28
II.4.3. Fotoacústica de láser pulsado (PLPA)	29
 CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
III.1. Preparación de las muestras	30
III.2. Implantación de diferentes tipos de iones	32
III.3. Implantación de iones de Si^{2+} a 4 y 6 MeV de energía, variando la afluencia y el tamaño de partícula	38
III.3.1. ¿Porqué se deforman más las partículas de mayor tamaño?	41
III.4. Deformación a diferentes energías de implantación: 4, 6 y 8 MeV	43
III.4.1. Efectos de la temperatura de irradiación, densificación, viscosidad, afluencia	45
III.5. Implantación de iones de Si^{2+} a diferentes ángulos	49
III.6. El efecto <i>ion hammering</i>	54
III.7. Caracterización de nanopartículas coloidales de sílice por la técnica de fotoacústica de láser pulsado	
III.7.1. Introducción	60
III.7.2. La señal fotoacústica	61
III.7.3. Teoría	62
III.7.4. Método de análisis de la señal fotoacústica	63
III.7.5. Análisis de transformada de Fourier	64
III.7.6. Arreglo experimental	66
III.7.7. Resultados experimentales y análisis	
III.7.7.1. Primer experimento: “Modificación de los tiempos de arribo en función de la dosis de irradiación”	67
III.7.7.2. Segundo experimento: “Análisis de espectros que muestran señales en frecuencia”	70
III.7.7.3. Tercer experimento: “Análisis de espectros en frecuencia y de tiempos de arribo de una muestra con nanopartículas depositadas en monocapa”	73
CONCLUSIONES	77
REFERENCIAS	81

RESUMEN.

Hoy en día las partículas coloidales juegan un papel importante debido a su potencial uso en diversas aplicaciones tecnológicas; ejemplo de ello son los cristales fotónicos, templetes removibles, o como máscaras en nanolitografía. Así, la síntesis de coloides ha sido ampliamente explorada para una gran variedad de materiales inorgánicos y la mayoría de los sistemas coloidales que presentan distribuciones de tamaños estrechas consisten de partículas con forma esférica. Sin embargo, resulta muy difícil sintetizar partículas no esféricas, de sílice por ejemplo, y sobretodo con baja polidispersión de tamaños. Partículas con formas variables o anisotrópicas, como elipsoides oblatos o prolatos, podrían tener diversas aplicaciones, ya que en la mayoría de los casos sus propiedades dependen no solamente del tamaño, sino de la forma de la partícula. Tal es el caso de cristales fotónicos que presentan propiedades ópticas muy particulares en función del aspecto geométrico de las partículas que los forman (de la razón de tamaños largo/ancho).

Por otro lado, la irradiación iónica constituye un método que permite modificar la forma de coloides originalmente esféricos y producir partículas no esféricas y monodispersas tanto en tamaño como en forma. Por lo tanto, este método puede ser muy útil para desarrollar arreglos de partículas coloidales no esféricas, cuyas formas serían controladas por los parámetros experimentales asociados a la irradiación.

El bombardeo de materiales sólidos con iones energéticos (>1 MeV) presenta gran relevancia en la ingeniería de materiales, particularmente en el área microelectrónica, donde es usado en la modificación de nanopartículas. Materiales amorfos sujetos a la irradiación con iones de alta energía pueden sufrir deformación anisotrópica plástica a volumen constante. Esta técnica de deformación con haces de iones provee de un método para cambiar la forma de partículas coloidales y agregados. Con una primera irradiación se pueden obtener partículas coloidales oblatas, pero también es posible obtener elipsoides prolatos cambiando específicamente la dirección del haz incidente en irradiaciones consecutivas. Las propiedades ópticas de cristales fotónicos tridimensionales pueden adaptarse con la deformación que se genera a partir del haz de iones. El proceso envuelve múltiples aplicaciones y se hace fundamental la comprensión de los mecanismos asociados a la deformación para determinar que parámetros resultan críticos en el nivel de daño producido.

El objetivo de este proyecto de investigación es estudiar el proceso de deformación de partículas coloidales de sílice, SiO_2 , depositadas sobre sustratos de $\text{Si}(100)$, aplicando el

conocimiento en síntesis química del área coloidal, y la técnica de irradiación con iones pesados. Para ello se realizan variaciones de los distintos parámetros que intervienen en el experimento y su influencia en la deformación de las partículas como son: tamaño de la partícula que se irradia, elección del ion con que se irradia, energía del haz, afluencia, dirección del haz. Todo lo anterior con la finalidad de conocer el grado de afección producido, y controlar los parámetros que producen la deformación de las nanopartículas coloidales de sílice. Las muestras obtenidas son caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica y fotoacústica de láser pulsado. Los resultados experimentales son comparados con los modelos teóricos existentes a la fecha.

INTRODUCCIÓN.

La nanociencia es la comprensión fundamental de los fenómenos a la nanoescala y en buena parte la condición necesaria para hacer realidad la nanotecnología, ya que la materia modificada a la nanoescala puede tener propiedades diferentes de las habituales. El estudio de dichas estructuras incluye el análisis de propiedades químicas, estructurales, mecánicas, eléctricas, ópticas o magnéticas, el estudio de interacción con otras nanoestructuras, con ondas electromagnéticas, o con medios biológicos, etc.

1. Nanopartículas

Mientras que la nanotecnología se encuentra en una etapa con aplicaciones prácticas limitadas, las nanopartículas en cambio, se están utilizando en un buen número de industrias para usos electrónicos, magnéticos y optoelectrónicos, biomédicos, farmacéuticos, cosméticos, energéticos, catalíticos y en la ciencia de materiales en general. Las características propias de las nanopartículas debidas a su tamaño finito e incremento en la razón área superficial a volumen, presentan propiedades diferentes a las de los materiales típicos en bulto.

Las nanopartículas se aplican en descubrimientos casi a diario. En general, la biomedicina y la biotecnología son dos campos con aplicaciones tecnológicas. A continuación mencionamos algunas aplicaciones que ya son una realidad de las nanopartículas:

- Las últimas computadoras ya disponen de cabezas de lectura y grabación que incorporan dispositivos basados en magnetorresistencia gigante y formados por multicapas nanométricas.
- Nuevos sensores para aplicaciones en la medicina, en el control medioambiental y en la fabricación de productos químicos y farmacéuticos.
- Envolturas “inteligentes” para el mercado de alimentos, que dan a los productos una apariencia de alimento fresco y de calidad.
- Tecnologías visuales para mejores pantallas, más ligeras, finas y flexibles.
- Cremas de protección solar con nanopartículas que absorben los rayos UV.
- Convertidores catalíticos para autos.
- Biomarcado.
- Recubrimientos electroconductores.
- Fibras ópticas.

- Cerámicas autoesterilizantes basadas en un recubrimiento de nanopartículas capaces de desarrollar reacciones catalíticas bajo la débil radiación ultravioleta de una lámpara. Su utilización en hospitales es obvia, pero también se están empezando a emplear para la construcción de lavabos y sanitarios.
- Materiales compuestos que contienen nanoarcillas, que ya están en uso en aplicaciones para el sector automotriz y de empaques.
- Los óxidos en nanoescala ofrecen el potencial más grande, incluyendo productos recientemente comercializados, como óxido de zinc en pantallas solares y recubrimientos de vidrios resistentes al rayado.

La calidad de las aplicaciones dependerá fuertemente del tamaño y forma, además de la distribución de tamaños de las nanopartículas, siendo preferencial la obtención y uso de partículas con tamaños homogéneos y distribuciones de tamaño estrechas.

2. Implantación de iones

A grandes rasgos la implantación de iones consiste en introducir iones en un material con energías en el intervalo de decenas de eV a MeV. Para entender mejor la forma en que esto se logra revisemos algunos conceptos [1]. La interacción de las distintas radiaciones con los electrones de un material es el proceso muy común, debido a la abundancia de electrones en cualquier sustancia. Las consecuencias de esta interacción dependerán de las propiedades físicas y químicas originales del material absorbedor. Las radiaciones generalmente depositan casi la totalidad de su energía en las sustancias con las que interactúan y mucha de esta energía puede terminar como calor, elevando la temperatura del material. Sin embargo, parte de la energía depositada también puede provocar reacciones químicas, excitación o ionización, cambios de estructura, daños y defectos en el material, etc. La transferencia de energía al absorbedor es altamente inhomogénea, llegando a formarse trazas de su paso por el material, cuya forma y densidad dependen del tipo y de la energía inicial de la radiación.

Las transferencias individuales de energía suceden fuera del equilibrio termodinámico, pues el tiempo en que una radiación deposita toda su energía es del orden de 10^{-15} s, muy inferior al tiempo en que fluye el calor en los materiales. Antes de una vibración completa de la molécula (10^{-13} s), pueden suceder procesos químicos rápidos o pretérmicos localizados dentro de unos cuantos nanómetros. Posteriormente (10^{-11} s) comienzan procesos de difusión y reacciones químicas regidas por difusión, a mayores distancias del evento original.

En nuestro caso la radiación incidente consiste de iones que penetran en el material como impurezas, lo que da lugar a cambios en la estructura y a la creación de nuevos materiales con propiedades distintas. Son iones con una carga neta positiva que al atravesar el material con una cierta velocidad pueden ir intercambiando electrones con el medio al irse frenando. El intercambio de electrones es más factible cuando la velocidad del ion es del orden de la velocidad de los electrones en el material. Desde los primeros estudios se reconoció que los iones rápidos en la materia interactúan primeramente con los electrones del material y menos frecuentemente con los núcleos.

La primera interacción que se da (con los electrones) produce excitación e ionización del material y resulta en el frenado electrónico del ion. Su descripción se basa en los mecanismos mediante los cuales una carga puntual, o un átomo completo, deposita su energía en el plasma cuantizado de electrones que representa el material blanco. La interacción con los núcleos atómicos da lugar al llamado frenado nuclear, produce desplazamientos de los átomos completos y por lo tanto daños estructurales. Su descripción se basa en modelos de colisión cercana entre átomos. En resumen, al avanzar el ion dentro del material va perdiendo energía cinética debido primeramente a interacciones con los electrones, lo que provoca un frenado gradual del proyectil, y posteriormente va depositando energía a través de interacciones con los núcleos hasta que el ion se frena totalmente y queda implantado.

2.1. Deformación anisotrópica a partir de la implantación de iones

La implantación de iones es una técnica ampliamente usada en la síntesis y modificación de materiales. Se vuelve fundamental en el caso de materiales semiconductores, pero también puede usarse en una amplia serie de materiales, ya que puede inducir la formación de fases, transformaciones estructurales, etc. La región al interior del material donde se va a depositar la mayoría de los iones depende de la energía de implantación. Al implantar a energías mayores a 1 MeV la gran mayoría de los iones se distribuyen dentro del material en una región localizada a una profundidad del orden de micrómetros. Una cualidad importante de la implantación a energías del orden del MeV es que al utilizarse un imán selector la técnica se hace muy limpia pues sólo los iones deseados se implantan en el material. 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.

El fenómeno más importante asociado a la presente investigación es la deformación anisotrópica del material a partir de la irradiación con iones pesados. Así, el material cambia su forma como resultado de los procesos involucrados a nivel microscópico, debido al impacto que produce cada ion individualmente implantado. Algunas áreas ampliamente estudiadas corresponden a materiales cristalinos a los que se les producen defectos o daños en la red, cambios estructurales, o hasta amorfización debido de implantación de iones. En cambio, la deformación anisotrópica ha sido poco explorada, y su origen y descripción aun son motivo de debate. Este procedimiento permite modificar y controlar la forma de nano y micromateriales.

Para este trabajo de tesis estudiamos el proceso de deformación anisotrópica al irradiar partículas coloidales de sílice, ya que podemos sintetizarlas con un alto grado de control en el tamaño, forma y composición. Como herramientas de caracterización usamos microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y fotoacústica de láser pulsado (PLPA). Entre las aplicaciones de las partículas coloidales de sílice de formas diferentes a la esférica encontramos las siguientes:

- a) Partículas coloidales en solución juegan un papel importante en estudios de autoensamblado y comportamiento de fase. Aquí hay que señalar que las partículas oblatas se suspenden en solución y esto trae la formación de un líquido coloidal nemático en fase cristalina [2].
- b) Modificación de cristales coloidales bidimensionales, nanolitografía. Al irradiar partículas esféricas que inicialmente muestran empaquetamientos o arreglos de tipo hexagonal, las partículas se deforman, no dejando prácticamente espacios entre ellas, y donde incluso se da el traslape entre las partículas, quedando juntas de forma muy estrecha con las vecinas. Se espera que estas capas de partículas presenten propiedades ópticas altamente anisotrópicas, o puedan ser usadas para cambiar la forma de microesferas hasta quedar comprimidas y dar como resultado una “máscara litográfica autoensamblada” [3,4].
- c) Cristales fotónicos de forma anisotrópica. Un cristal fotónico es un arreglo regular de un material dieléctrico que interactúa fuertemente con luz, controlando su propagación y emisión. Cálculos de estructura de bandas ópticas muestran que a diferencia de partículas esféricas las partículas de forma asimétrica pueden tener una banda prohibida mayor [5].
- d) Coloides de sílice prolato como resultado de múltiples irradiaciones. Con una primera irradiación se pueden obtener partículas coloidales oblatas, y posteriormente al ser nuevamente irradiadas en dirección ortogonal a la primera irradiación, dan como resultado partículas de forma prolata [6].

2.2. Antecedentes

A principios de los años 80's Cartz *et al* descubren que, bajo irradiación iónica, pequeñas partículas de silicatos amorfos presentaban el fenómeno de deformación, donde las partículas se expandían en la dirección perpendicular al haz de iones [7]. Estudios más detallados al respecto los continúan Klaumünzer y sus colaboradores al irradiar (a temperaturas menores a 100 K) vidrios metálicos en forma de películas delgadas (con espesores de 5-15 μm) con iones de energías mayores a 100 MeV, en las que predomina el frenamiento electrónico [8-12]. Los resultados muestran esencialmente que las películas se expanden perpendicularmente a la dirección de haz, y se contraen en la dirección paralela al haz, sin un cambio significativo en el volumen.

El grupo de A. Polman inicia el estudio de los mecanismos de deformación anisotrópica de partículas coloidales por medio de la irradiación iónica [2]. Esencialmente irradian partículas coloidales de sílice con iones de oro en un intervalo de energías de 2-16 MeV, con afluencias de $2\text{-}11 \times 10^4$ iones/ cm^2 , y el sustrato a temperaturas de nitrógeno líquido. Describen la deformación plástica anisotrópica y encuentran una relación de tipo exponencial entre el incremento del diámetro transversal del coloide y la afluencia del ion [13]. También reportan la deformación anisotrópica plástica en partículas coloidales de SiO_2 y de ZnS al ser irradiadas con iones de Xe de 4 MeV a una temperatura de 90 K, con afluencias de 3×10^{13} a 8×10^{14} iones/ cm^2 [14].

T. van Dillen y A. Polman reportan que, contrario a lo que originalmente se pensaba, también es posible la deformación plástica anisotrópica usando energías por debajo de los 300 keV. En este caso estudian partículas coloidales de sílice con diámetros entre 125-1000 nm e irradiaciones con Xe a energías de 0.3 a 4 MeV y temperaturas de 85 a 380 K. A una afluencia fija el diámetro transversal se incrementa con el frenamiento electrónico y la deformación plástica transversal decrece gradualmente con el incremento de la temperatura de irradiación [15].

3. De lo que trata esta tesis.

Para el presente trabajo de investigación partimos de las experiencias ya estudiadas sobre la deformación de partículas coloidales, pero extendemos de manera sistemática nuestros experimentos a una serie de variables no exploradas, como son el uso de otros iones, implantaciones a temperatura ambiente de laboratorio, con energías y afluencias diferentes a las reportadas, etc. Todo lo anterior con la finalidad de cuantificar el grado de deformación provocado por la irradiación iónica en las partículas coloidales de sílice.

El capítulo I nos introduce en los conceptos fundamentales del tema, es decir, hablamos desde qué es un coloide y cómo está constituido, hasta encontrarnos con lo que son las nanopartículas coloidales, sus formas, obtención y la reacción química que da origen particularmente a las partículas coloidales de sílice. Como lo dice el título vamos a tratar también la interacción de iones positivos con este material, describiendo el tipo de interacciones se dan, si son electrónicas o nucleares y los parámetros físicos involucrados. Aquí se introduce el concepto de **Spike** que va a ser fundamental para explicar los fenómenos que se discutirán en capítulos posteriores.

El capítulo II involucra el desarrollo experimental, donde presentamos primeramente el proceso Stöber, que es el proceso químico para obtener las nanopartículas coloidales de sílice. Luego viene una breve descripción de la implantación de iones usando el acelerador Peletrón y se describen las técnicas de caracterización utilizadas: microscopías SEM, AFM y la fotoacústica de láser pulsado.

El capítulo III presenta los resultados y análisis de todos los experimentos realizados:

- a) Irradiación con diferentes iones: Au, Pt, Ti y Si, todos con una energía inicial fija de 4 MeV y una fluencia de 4×10^{15} iones/cm².
- b) Irradiación con iones de Si²⁺ a 4 y 6 MeV con fluencias entre $1-5 \times 10^{15}$ Si/cm² sobre nanopartículas de diferente tamaño: 520 nm y 775 nm.
- c) Irradiación con iones de Si²⁺ a 4, 6 y 8 MeV, a un ángulo de implantación de 45° con respecto a la superficie de la muestra, con fluencias de entre $1-5 \times 10^{15}$ Si/cm².
- d) Irradiación con iones de Si²⁺ de 8 MeV, con fluencias de entre $1-5 \times 10^{15}$ Si²⁺/cm², bajo diferentes ángulos de incidencia desde 15° hasta 75° con respecto a la superficie de la muestra.

Al analizar los experimentos de deformación a diferentes energías y diferentes ángulos de irradiación, se hace uso del efecto *ion hammering*, como un modelo que se utiliza para explicar la deformación anisotrópica de las partículas coloidales de sílice.

Se termina el capítulo III con la caracterización de las nanopartículas coloidales de sílice por la técnica fotoacústica de láser pulsado, que nos permitió de forma indirecta obtener información de la estructura de las nanopartículas antes y después de ser irradiadas.

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

I.1. Nanopartículas coloidales

I.1.1 Coloides

Un coloide es una suspensión en la cual hay una fase dispersa (con partículas pequeñas de entre 1 y 1000 nm), sujetas a la fuerza de gravedad, pero en la que dominan las interacciones de corto alcance, como las de Van der Waals y las debidas a cargas en la superficie. La inercia de la fase dispersa es pequeña, pero suficiente para exhibir movimiento Browniano (el movimiento al azar, debido al momentum impartido por colisiones entre las moléculas suspendidas).

La forma de las partículas coloidales influye en su comportamiento; como primera aproximación se pueden reducir a formas relativamente sencillas, como la esfera, que además representa muchos casos reales y está caracterizada por su radio. Es la forma que adquieren las partículas esencialmente fluidas, como las gotitas de un líquido dispersas en otro para formar una emulsión. Además, si la forma es muy simétrica como la de un cristal, para muchos fines prácticos puede considerarse como una esfera. Si la forma se desvía de la esférica, podemos considerar como modelos los elipsoides de revolución, como en muchas proteínas. Los elipsoides pueden ser oblatos (discos) o prolatos (forma de puro). Si la partícula se aplana mucho, se asemejará a un disco caracterizado por su radio y espesor. Si se alarga mucho, tomará la forma de una barra de longitud y radio dados (como el virus del mosaico del tabaco).

I.1.2 Métodos de preparación

Una característica fundamental de los coloides es la gran área superficial de la fase dispersa en comparación con la misma cantidad de material ordinario. Los coloides son termodinámicamente inestables con respecto a la fase del seno, y ello se debe a la superficie agrandada, ya que la tensión superficial favorece las áreas superficiales pequeñas, por tanto la estabilidad aparente debe ser consecuencia de la cinética de colapso.

Existen básicamente dos métodos para preparar coloides: Dispersión o peptidización, y condensación o precipitación [16], haremos referencia del segundo método, ya que es el que utilizo en la síntesis de las partículas de SiO₂.

Los métodos de condensación son en general los que dan mayor grado de dispersión. En éstos, los factores más importantes son la producción de núcleos, su crecimiento y su estabilización. Es bien sabido que sólo en una solución sobresaturada se forman núcleos de una

nueva fase. La sobresaturación indispensable para la formación de núcleos se consigue por un proceso químico en el que se forman productos poco solubles en el disolvente usado; o por cambio de disolvente, pasando de uno en que la sustancia sí se disuelve a otro en que es poco soluble; o por adición de otro componente que reduce la solubilidad. En principio toda reacción de precipitación podría usarse para obtener una solución coloidal, sólo imponiendo condiciones a la reacción que limiten el crecimiento de partículas. El aumento de tamaño de los núcleos se debe a su crecimiento y a la aglomeración de los núcleos existentes. Dos procesos regulan la formación de una nueva fase durante la precipitación: nucleación (formación de núcleos) y crecimiento.

I.1.3 Crecimiento de partículas coloidales

La condensación toma lugar cuando se maximiza el número de enlaces, y se minimiza el número de grupos terminales por una condensación interna. La adición de monómeros rápidamente forma anillos creando partículas tridimensionales; estas partículas se condensan en una forma compacta en la que los grupos terminales apuntan hacia afuera y constituyen los núcleos de crecimiento. El crecimiento ocurre por un mecanismo llamado *Ostwald ripening*. Se entiende por proceso de *Ostwald ripening* al crecimiento selectivo de algunas partículas de segunda fase, normalmente las grandes, a costa de otras partículas del mismo tipo, generalmente las más pequeñas, mediante la disolución progresiva de éstas hasta su completa desaparición [17]. Durante este proceso no hay cambio sustancial del contenido de soluto en la matriz. El crecimiento se detiene cuando la diferencia en solubilidad entre partículas pequeñas y partículas grandes es sólo de algunas ppm.

I.1.4 Modelos coloidales

i) Coloides isotrópicos

La mayor cantidad de investigación sobre partículas coloidales se ha dado en el campo de las partículas esféricas (isotrópicas). Esto debido a que las partículas coloidales esféricas son más fácilmente sintetizadas, ya que durante la nucleación y crecimiento, la energía libre interfacial se minimiza en la forma esférica. Desde inicios del siglo pasado un gran número de materiales formados de partículas monodispersas han sido sintetizados con una polidispersión menor al 10% [19,20] y esto sigue disminuyendo debido a las aplicaciones que se pueden obtener de esta clase de partículas. La síntesis química sigue siendo el camino preferido debido a su relativa simplicidad, ya que con ella se pueden obtener la composición química deseada, el tamaño y forma de las

partículas. Sin embargo, no siempre es la forma esférica la que se requiere para determinados tipos de sistemas, se sabe que un cristal fotónico puede construirse de forma simple, a partir de partículas coloidales anisotrópicas [21].

ii) Coloides anisotrópicos

Si se logra un control en el tamaño y forma de las partículas coloidales se puede llegar a la obtención de estructuras más complejas [19]. No sólo se pueden construir materiales a los que se les controle el *band gap* fotónico, sino que esto puede llevarse hasta un nuevo modelo, el de los “coloides moleculares” [22], calificativo empleado para las partículas coloidales anisotrópicas. Existe una variedad de síntesis de partículas coloidales anisotrópicas entre las que se pueden citar: síntesis de cilindros de bohemita (AlOOH) [23] y *gibbsite plates* [24], ambas obtenidas a partir de aluminohidróxidos; uso de templates que limiten el crecimiento de las partículas, y como ejemplo tenemos cilindros de oro [25], uso de surfactantes en la síntesis de partículas monocristalinas crecidas en direcciones preferenciales; uso de mascarillas litográficas ya sea mono, bi o tridimensionales; por *stretching* de partículas isotrópicas que se convierten en anisotrópicas (elongadas), por ejemplo, a partículas de PMMA (PolyMethylMethacrylate) se agrega alcohol polivinílico PVA[26]; y síntesis por *core-shell*: Los dos últimos ejemplos también pueden obtenerse por implantación iónica, que es el método a estudiar en esta investigación.

I.1.5 Procesos de sol-gel

Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido [18]. En los procesos de sol-gel, los precursores (compuestos de los que se parte para la preparación de un coloide) consisten de un metal o metaloide rodeado por varios ligantes (sin incluir otro metal o metaloide). Como precursores tenemos, por ejemplo para el aluminio, inorgánicos como $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y orgánicos como $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$. Este último es de la clase de precursores más usados comúnmente en procesos de sol-gel, los alcóxidos, en los que el átomo del metal o metaloide, se encuentra unido a ligantes del tipo alcoxi (metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, terbutoxi, etc.).

Figuras euclidianas son formadas principalmente, ya que la partícula es parcialmente soluble en el disolvente. Si los monómeros se disuelven primeramente y luego reprecipitan, lo hacen bajo una estructura en la que el área interfacial se minimiza. En sistemas alcóxido-alcohol-agua, la solubilidad de la fase sólida está limitada a la reacción de condensación que es irreversible.

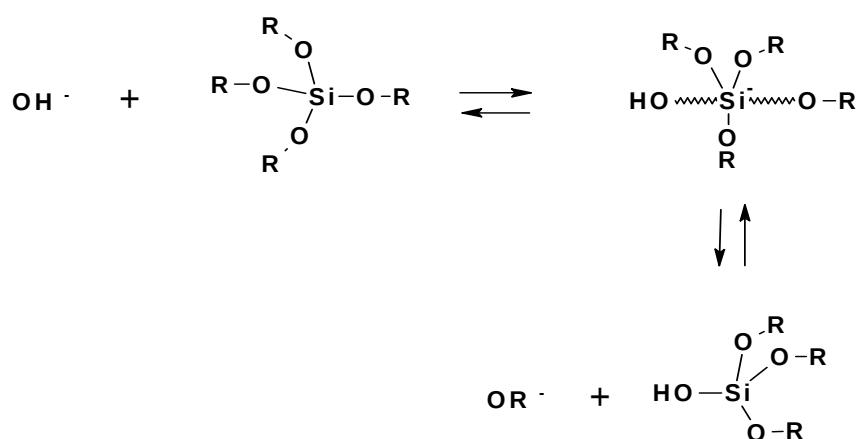
Un gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo encerrado en una fase líquida continua, con dimensiones coloidales. Pueden existir geles poliméricos unidos en forma covalente, geles de gelatina unidos por cadenas entrelazadas. Los enlaces pueden ser reversibles, o permanentes como en sistemas poliméricos.

I.1.6 Reacción y mecanismo de formación de partículas de SiO₂

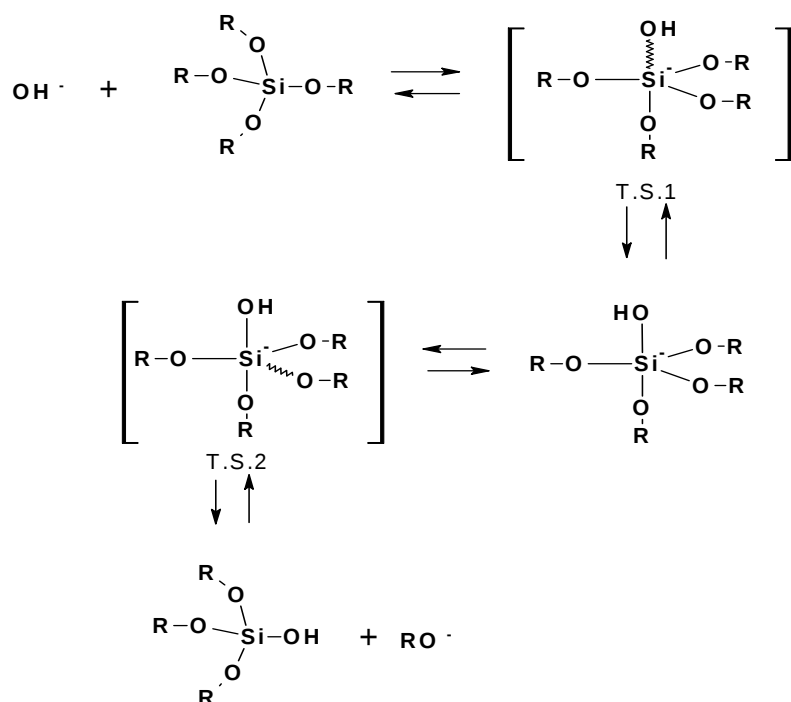
El estado de oxidación más común del silicio es +4, el que exhibe comúnmente en la naturaleza, y así se tiene que el número de coordinación puede ser 4 o mayor. Comparado con los metales de transición el silicio es menos electropositivo. Este factor da como resultado una cinética de hidrólisis y condensación considerablemente lenta con respecto a la de metales de transición o los del grupo IIIA.

A) Hidrólisis

Es bien sabido que el agua en medio básico se disocia para producir el anión hidroxilo que posee un carácter nucleofílico. El hidroxilo ataca al átomo de silicio, mediante un mecanismo S_N2 (de sustitución nucleofílica bimolecular), según propone Iler [27], y en éste el OH⁻ desplaza al grupo OR⁻, con la inversión del tetraedro de silicio. Debido a los factores estéricos el Si adquiere una carga parcial en el estado de transición.



Pohl y Osterholtz proponen un mecanismo S_N2, este envuelve un intermediario pentacoordinado estable, que cae en un segundo estado de transición en el que alguno de los ligantes adquiere una carga parcial negativa [28].



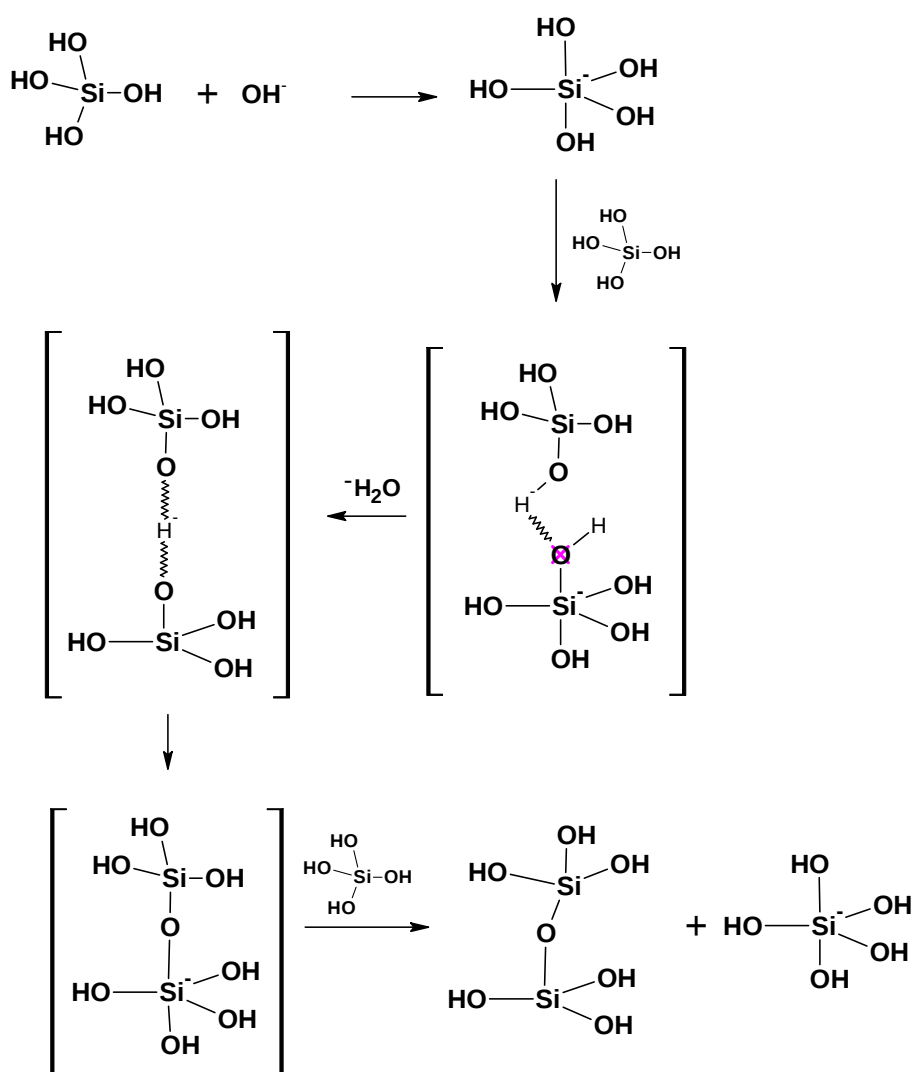
Debido a que el Si adquiere una carga formal negativa durante el estado de transición, el mecanismo es sensible a los efectos inductivos y estéricos. Sustituyentes como $-\text{OH}$ o $-\text{OSi}$ fungen como electroattractores para estabilizar la carga del silicio, y con ello la hidrólisis se facilita. Si por el contrario los sustituyentes son electrodonadores la hidrólisis se hace más lenta. La cinética de la hidrólisis para $[\text{OH}^-]$ es de primer orden, de segundo respecto al agua y al silicato [29].

B) Condensación

La formación de enlaces siloxano ocurre en la condensación, durante la cual se producen agua y alcohol. Una secuencia típica de condensación produce primero el monómero, dímero, trímero lineal, trímero cíclico, tetrámero cíclico, y anillos de alto orden. Estos anillos son los que generan partículas. Debido a que la sílice es insoluble bajo condiciones en las que ya existe la condensación, las cadenas poliméricas formadas por puentes siloxano pueden experimentar un rearrreglo para formar partículas [29].

El mecanismo en medio acuoso más aceptado es en el que el silanol deprotonado se comporta como nucleófilo atacando a especies de silicato neutras [30]. Cuando la reacción se lleva a cabo arriba del punto isoeléctrico de la sílice ($\text{pH} > 4.5$), los silanoles se hallan deprotonados,

dependiendo de la acidez. Si básicamente se tiene OR y OH que están siendo remplazados por OSi, se ve reducida la densidad electrónica en Si, con un incremento en la acidez de los protones remanentes en los silanoles. Por ello el mecanismo propuesto por Iler [27] favorece la reacción entre especies más altamente condensadas, sobre especies pequeñas que contienen más silanoles ácidos. La condensación es máxima cerca de pH neutro, donde existen concentraciones significativas de silanoles protonados y deprotonados. La concentración de silanoles es mínima cerca del punto isoelectrico [29]. La condensación toma lugar cuando se maximiza el número de enlaces Si-O-Si, y se minimiza el número de grupos hidroxilo terminal por una condensación interna. La adición de monómeros rápidamente forma anillos creando partículas tridimensionales; estas partículas se condensan en una forma compacta en la que los grupos hidroxilo apuntan hacia afuera, y son los núcleos de crecimiento.



I.2 Interacción de iones positivos con el material [1]

Los iones incidentes interactúan con los electrones del material y en pocas ocasiones con los átomos completos. Al avanzar el ion va perdiendo energía cinética por interacción principalmente con los electrones del material, lo que provoca un frenado gradual, hasta que el ion se frena completamente. Se define el poder de frenado $-dE_1/dx$ (del proyectil por un material), como la energía perdida por unidad de longitud recorrida, con unidades del tipo keV/nm.

El proyectil con energía inicial E_1 cruza una capa delgada de espesor x de material, perdiendo en el proceso una energía ΔE_1 y emerge entonces con energía $E_1 - \Delta E_1$. Si hacemos tender Δx a cero el poder de frenado $-dE_1/dx$ se puede expresar como una derivada, suponiendo como rectilínea la trayectoria del proyectil, lo que sucede en forma general cuando la velocidad es grande. También se considera que la pérdida de energía ΔE_1 es el resultado de un gran número de eventos que se pueden tratar estadísticamente.

El poder de frenado total es la suma del frenado electrónico y el nuclear:

$$\left[-\frac{dE_1}{dx} \right]_{\text{total}} = \left[-\frac{dE_1}{dx} \right]_{\text{electrónico}} + \left[-\frac{dE_1}{dx} \right]_{\text{nuclear}}$$

Todos son función de la energía de bombardeo E_1 , y de los números atómicos del proyectil y del blanco. Como el poder de frenado depende del estado físico del material, así también se define el poder de frenado másico como:

$$\varepsilon^* = \left(\frac{1}{\rho} \right) \left(-\frac{dE_1}{dx} \right),$$

donde ρ la densidad del material, tiene unidades de [MeV cm²/g], y es la cantidad que generalmente se encuentra en tabulaciones de poder de frenado.

Un ion que incide con una energía cinética E_0 se va frenando gradualmente hasta detenerse y quedar implantado dentro del material. En el trayecto sufre ligeras desviaciones por el frenado electrónico cuando su velocidad es alta y desviaciones más notables por el frenado nuclear cuando va más lento. Por su carácter aleatorio, la trayectoria es intrincada, tridimensional, y no hay dos trayectorias iguales. Definimos el alcance lineal R_L [cm] como la distancia total recorrida sobre la trayectoria, desde el punto de incidencia hasta que se detiene. Depende de E_0 , ya que a mayor energía incidente, mayor alcance lineal. Su relación con el poder de frenado es la siguiente:

$$R_L(E_0) = \int_{E_0}^0 \left(-\frac{dE_1}{dx} \right)^{-1} dE_1$$

Si el alcance se expresa en $[\text{mg}/\text{cm}^2]$ queda entendido que está multiplicado por la densidad ρ . El alcance proyectado $R_p \leq R_L$ es la proyección de R_L en la dirección del ion incidente. Representa la profundidad a la cual el ion se detiene dentro del material, por eso es la cantidad más relevante (y más fácilmente medible) para la implantación.

I.2.1 Frenado electrónico [1]

Se debe a la interacción del proyectil con los electrones del material, y produce ionización y excitación. Las trayectorias de los proyectiles son esencialmente rectas, debido a que los electrones no alcanzan a desviar sensiblemente al proyectil. Debido a la diferencia másica entre el ion y el electrón la transferencia de energía entre colisiones es pequeña, de modo que se requiere un gran número de colisiones para producir el frenado, y se asemeja a una función continua. La ionización que produce el proyectil a lo largo de su trayecto va acompañada de la transferencia de energía cinética a los electrones secundarios liberados, y éstos a su vez pueden ionizar el material. Por lo tanto puede haber ionización secundaria producida en una región amplia que envuelve a la trayectoria original, que es sensiblemente recta.

I.2.2 Frenado nuclear [1]

Se debe a la interacción del proyectil con los núcleos de los átomos del material y, puesto que las masas de éstos son comparables con la del proyectil, pueden desviarlo, dando lugar a trayectorias quebradas, y a un mayor esparcimiento de la energía de los proyectiles. El resultado es que los átomos del material también pueden ser desplazados, creándose daños estructurales. El poder de frenado nuclear es importante cuando la velocidad del proyectil es pequeña, entonces la fracción de ionización es baja, o sea que el proyectil se desplaza con casi todos sus electrones. Las trayectorias semejan ahora líneas quebradas, pues en cada colisión el ángulo de dispersión θ puede ser grande debido a que las masas son comparables.

I.3 La distribución de las radiaciones en el material [1]

En cualquier caso, al incidir radiación sobre un material se producen radiaciones o proyectiles secundarios. Los proyectiles incidentes generan electrones por ionización, fotones y electrones Auger de decaimiento, e iones de retroceso. Todos los procesos son estocásticos, cada choque obedece leyes físicas, pero la secuencia de eventos está regida por las secciones eficaces de producción de cada uno, por las propiedades y la distribución de la radiación original, por las

propiedades y distribución atómica y molecular del material, y por la evolución de éste causada por la misma radiación.

La rapidez con que suceden eventos primarios y secundarios es enorme, ya que un evento primario sucede en 10^{-16} - 10^{-17} s. Posteriormente, viene una etapa de cambios físicos que incluyen cascadas, ionización, excitación, disociación, desplazamientos, desexcitación. Le sigue una etapa de termalización en 10^{-12} s y luego otra de efectos químicos.

Cuando iones energéticos penetran un material, el frenado electrónico provoca la emisión de electrones a lo largo de la trayectoria del ion, y algunos de estos adquieren suficiente energía para causar nuevas ionizaciones; se les llama rayos delta cuando se pueden distinguir individualmente. Se desplazan con una componente radial importante alrededor de la trayectoria del ion, por lo que parte de la energía del ion realmente se deposita a cierta distancia radial. La forma de la zona dañada, o traza, generalmente se supone como una región casi cilíndrica de radio de unos cuantos nanómetros y longitud R_p , en donde se produce una alta densidad de ionización, envuelta por otra de mayor radio, hasta de 1 μm , en donde la densidad de ionización es menor pero todavía notable. La energía depositada puede dar lugar a cambios químicos y se encuentra distribuida en volúmenes cilíndricos concéntricos alrededor de la trayectoria original.

Al final de la trayectoria de los iones, donde es importante el frenado nuclear, se presentan colisiones del proyectil con los átomos completos del blanco. Los átomos golpeados adquieren energía cinética y se convierten a su vez en proyectiles, y de ahí se genera una cascada formada por átomos del blanco. Los átomos desplazados por el proyectil original se llaman *pko* (*primary knock-on*), y cada uno genera una cascada. La cascada se termina cuando los átomos participantes han perdido tanta energía que no pueden provocar nuevos desplazamientos. Cuando suceden colisiones en las que la energía transferida es menor que la energía de desplazamiento, la energía transferida se refleja en movimientos del átomo blanco alrededor de su posición de equilibrio, sin producirse desplazamientos. Estos movimientos son transmitidos a átomos vecinos, y se propagan a la mayoría de los átomos dentro de un pequeño volumen de nm, dando lugar a vibraciones térmicas del material, tanto de la red como de los electrones. Esta propagación sucede en tiempos cortos para que se establezca un equilibrio termodinámico; estos procesos se pueden entender como una súbita entrega de calor localizada que llamaremos *thermal spike*, o *spike* térmico.

El bombardeo con iones es un proceso fuera del equilibrio, el ion pierde energía al interactuar primeramente con los electrones del material, y esto trae consigo excitación e ionización de los átomos del blanco. Esta interacción es importante para energías ≥ 1 MeV/nm, y

genera primeramente “un gas de electrones calientes” en torno a la trayectoria del ion [31]. Si se da un acoplamiento eficiente entre el gas de electrones y los átomos del sólido, la temperatura se eleva de tal manera que se funde el material en algunos picosegundos, posteriormente vuelve a solidificar en 10-100 ps, lo que trae como consecuencia la formación de defectos e incluso amorfización, en torno a la traza (track) del ion [31]. La penetración del ion energético forma una traza que puede entenderse como una inclusión viscoelástica, formada por un esfuerzo cortante en la región del track, y el subsecuente enfriamiento al relajarse la tensión causando que el material se vuelva a solidificar [31]. Klaumünzer asocia macroscópicamente la relajación de la tensión a lo que llama *ion hammering*, y es función del frenamiento electrónico, nuclear y la temperatura de implantación [31].

I.3.1 Efectos de la cascada de alta densidad [32]

Cuando un ion energético penetra un sólido, la energía cinética que lleva, trae consigo dos procesos: 1) excitación electrónica e ionización y 2) transferencia de energía cinética a los átomos del blanco por colisiones elásticas. Este movimiento de los átomos da lugar a lo que llamaremos “cascada de colisión”. Decimos que una cascada es lineal si el número de defectos producidos varía linealmente con la energía elástica depositada, y esta energía produce una alta densidad de átomos en retroceso. Brinkman propone que el camino libre medio entre colisiones genera espaciamientos entre los átomos del blanco creando una región distorsionada [33,34]. Esto guarda una dependencia con la masa y la energía del ion, y la masa de los átomos del blanco. La región de distorsión puede abarcar un volumen equivalente a la cascada de colisión, u ocupar sólo un volumen localizado (subcascada) de la cascada total. Estos volúmenes son referidos como *energy spikes* [35] o cascadas de alta densidad. La densidad de energía depositada es mucho mayor que la densidad de energía térmica, y es depositada en 10^{-13} – 10^{-12} s a lo largo del volumen del *spike*, que al contener un suficiente número de átomos da lugar a varios procesos colectivos para disipar la energía hacia los alrededores de la red no distorsionada. Lo anterior trae como consecuencia la aparición de efectos no lineales observables incluso si la densidad promedio de energía depositada es muy pequeña <0.1 eV/átomo. Los efectos no lineales suelen ocurrir cuando el efecto dominante es la ionización, típicamente en materiales aislantes bombardeados con iones pesados de velocidad $v \geq Z_1 e^2 / h$. Los cambios afectan las propiedades físicas y mecánicas del material debido a la creación de altas densidades de defectos en sólidos. El daño causado se refleja en la formación de

trazas (*tracks*) si la densidad de ionización a lo largo de la trayectoria de la partícula incidente es lo suficientemente alta.

I.3.1.1. Concepto de *spike*

Una cascada de alta densidad o *spike* puede describirse de dos formas:

- i) *Spike* es el volumen local en el que esencialmente todos los átomos están en “movimiento” en un momento dado. Se debe hacer referencia al movimiento en términos de una energía mínima, que en el caso del daño producido por radiación la energía de referencia sería el calor de fusión.
- ii) *Spike* es un volumen local en el cual la densidad de defectos producidos por el impacto del ion excede un valor crítico, de tal manera que la red sufre un reacomodo para incorporar a los defectos. Un ejemplo es la transición de cristalino a amorfo.

En general, se puede decir que *spike* es el resultado de la energía depositada que genera movimientos atómicos. Sin embargo, en materiales aislantes o iónicos esta energía genera tal ionización que incluso puede ser la responsable de la formación del *spike*, si la pérdida de energía (frenamiento) de las partículas primarias es importante.

I.3.1.2. Tipos de *spikes*

Los *spikes* pueden clasificarse en dos tipos: A) *spikes* por colisión elástica y B) *spikes* por ionización, donde los primeros a su vez se pueden dividir en: a) *spikes* por desplazamiento; b) *spikes* térmicos; c) *spikes* por plasticidad [32].

A) *Spikes* por colisión elástica

La densidad de energía depositada por medio de colisiones elásticas θ_v es proporcional a E^{1-6m} , donde m es la intensidad de la ley de potencia usada en la aproximación del potencial interatómico [37]. Para la generación de *spikes* mediante el bombardeo con iones pesados entre 10 a 100 keV, $m = 1/3$, es decir, $\theta_v \sim E^{-1}$. Si $\theta_v > U_m$ (calor de fusión) el orden local sería completamente destruido. Sin embargo, el depósito de energía no es uniforme en todo el volumen de la cascada y pueden producirse subcascadas locales en las que $\theta_v > U_m$. Esto corresponde con la descripción (i).

El aspecto (ii) implica que la energía mínima necesaria para el movimiento sea la energía umbral de desplazamiento E_d , típicamente de 10-50 eV. El número de átomos que reciben energía $>E_d$ es mucho menor que los que reciben $>U_m$.

Los dos puntos de vista anteriores conforman las bases de los conceptos de *spike* térmico y de *spike* por desplazamiento.

i) *Spike* por desplazamiento

Cuando la distancia promedio entre desplazamientos por colisión se aproxima al promedio de la distancia interatómica, el efecto sería un movimiento neto hacia fuera de los átomos impactados lo largo de la trayectoria del ion incidente [33,34]. Esto ocurre cuando la energía de la partícula en movimiento es inferior a un valor crítico E^* . Esto da como resultado la creación de un núcleo central rico en vacancias, rodeado por una región exterior rica en átomos intersticiales. Esta sería la descripción del *spike* por desplazamiento, que típicamente se produciría por la incidencia de iones pesados ($M_1 > 100$) con energías de 10-60 keV. La estabilidad de estas zonas depende del sólido mismo, de sus propiedades mecánicas, la concentración de vacancias locales, la migración de defectos o reordenamientos de la red asociados a la tensión producida.

ii) *Spike* térmico

Al ir perdiendo energía los átomos en movimiento (los impactados y el proyectil), llega un momento en que ya no tienen la energía suficiente para producir más desplazamientos. Entonces la energía es compartida entre los átomos vecinos en forma de vibraciones de la red o como calor. A esta región se le llama *spike* térmico [37]. Si la densidad de átomos impactados en la cascada es alta, muchos de éstos compartirán simultáneamente su energía con los átomos vecinos de la red. Si las zonas así excitadas se traslapan entre sí antes que se disipe significativamente la energía, entonces el volumen de la cascada entera se convierte en un *spike* térmico. Las interacciones atómicas ocurren en tiempos del orden de las vibraciones de la red $\sim 10^{-13}$ s. El tiempo para que se propague la cascada entera está dado por [32]:

$$t = \int \frac{dE}{vNS_n(E)} \approx \frac{2mR(E)}{\left(2m - \frac{1}{2}\right)v},$$

donde $S_n(E)$ es el poder de frenado nuclear del ion con energía E y velocidad v , y $R(E)$ es el alcance total del ion. Así, $t \approx 10^{-13}$ s para átomos con energías entre 10-100 keV.

Si el número de átomos en la cascada es lo suficientemente alto, entonces después de 10^{-12} s la distribución de energía vibracional se aproxima a una distribución tipo Maxwell-Boltzmann, por lo que el concepto de temperatura local y calentamiento se hace razonable. De hecho, el *spike* térmico ocurre después de que el *spike* por desplazamiento desaparece.

Se han descrito los *spikes* térmicos como fuentes extendidas con geometrías variables, como pueden ser fuentes esféricas o cilíndricas con temperatura uniforme [32]. Posteriormente se ha tratado al *spike* térmico de tal manera que sea consistente con la distribución de energía depositada calculada a partir de cascadas de colisiones lineales. Por ejemplo, a partir de una cascada esferoidal se asume una distribución gaussiana de temperaturas. Sin embargo, cualesquiera que sean la geometría y la distribución de temperatura iniciales, la mayoría de los modelos consideran que la teoría de conducción del calor puede aplicarse para describir la disipación de energía y la evolución temporal del *spike*. En una dimensión tendríamos:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2},$$

donde k es la difusividad térmica y el problema es encontrar el valor apropiado de k . Una vez asignado un valor a K , la evolución temporal de la temperatura del *spike* puede determinarse y, en principio, también sus efectos, tales como la migración y recocido de defectos, difusión de impurezas en el bulto, evaporación, emisión térmica, etc. Aun en el caso de las mayores temperaturas de *spike* predichas (~ 30000 K), tiempos del orden de 10^{-12} s son muy cortos para que ocurra un transporte de masa significativo por difusión o evaporación. También hay que tomar con reservas y considerar si el número de átomos involucrados en la región del *spike*, típicamente $\sim 10^4$ - 10^5 , es suficiente para que la distribución de energía sea descrita por una estadística de Maxwell-Boltzmann.

iii) *Spike* por plasticidad

Se considera que la energía depositada en la cascada de alta densidad produce cambios locales y de corta duración en la temperatura y presión. Si la velocidad promedio de los átomos supera la velocidad del sonido en el sólido (~ 2 - 5 km/s), la presión hacia fuera puede comprimir el medio circundante y establecer una onda de choque [32]. Si el esfuerzo inducido por la presión local excede el límite elástico se crea una deformación permanente. Las presiones involucradas en una cascada con una densidad energética de 1 eV/átomo son ~ 1 GPa, cantidad que rebasa por varios ordenes de magnitud el límite elástico en metales. Puesto que la presión en la cascada se relaja en $\sim 10^{-12}$ s, hay cálculos que indican que la plastificación y fusión contribuyen significativamente si $\theta_v \geq 1$ eV/átomo. El traslape de varias cascadas originará presiones adicionales que provocarán el crecimiento de defectos y el incremento de la tensión total.

B) Spikes por ionización

Los conceptos ya definidos de *spike* se refieren a la energía depositada para lograr desplazar átomos y por lo tanto son válidos para iones pesados en el intervalo de los keV. Sin embargo, iones pesados muy energéticos (muchos MeV) producen trazas de daños por radiación en materiales dieléctricos, formando una región con esfuerzos y deformaciones alrededor de la traza. En el caso de iones pesados, estas trazas pueden observarse si el frenamiento electrónico $S_e(E)$ es lo suficientemente alto $\sim 10^4$ eV/nm. Bajo estas condiciones la pérdida de energía por colisiones elásticas es despreciable.

Una alta densidad de ionización primaria $S_e(E)/\Phi_I$ (donde Φ_I es el potencial de ionización), produce en las vecindades iones positivos mutuamente repulsivos [36,37], lo que se conoce como ***explosión coulombiana***, y que sólo ocurre en materiales aislantes. El movimiento hacia fuera de los iones centrales tiende a crear un núcleo rico en vacancias, que al relajarse la red hacia adentro produce la traza o zona tensionada. Esto es compatible con la energía de ionización que se convierte rápidamente en movimiento atómico, resultando como consecuencia un *spike* por desplazamiento o uno por plasticidad. El tamaño de este *spike* es considerablemente mayor que el que se produce cuando las colisiones elásticas dominan.

Para que ocurra una explosión coulombiana se deben cubrir las condiciones:

- La tensión electrostática debe ser mayor que la fuerza de enlace atómico.
- El tiempo de vida del estado ionizado debe ser lo suficientemente grande, lo que depende de la rapidez con que los electrones eyectados son atraídos de regreso a los átomos ionizados o de la presencia de huecos móviles que se difunden rápidamente dentro de la región del núcleo de vacancias.

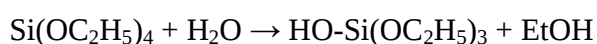
CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

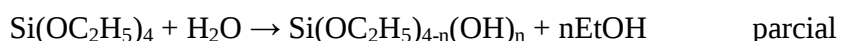
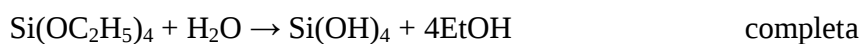
II.1. Síntesis de nanopartículas coloidales de SiO₂ usando el proceso Stöber.

En general el proceso Stöber comprende una serie de reacciones químicas que permiten el control del crecimiento de partículas esféricas de sílice con tamaño uniforme, en el intervalo de tamaño de las partículas coloidales. Mediante la hidrólisis de tetraalquilsilicatos, en solución alcohólica, el proceso hace uso del hidróxido de amonio como catalizador. Experimentalmente, en el matraz de reacción se pone ya sea una disolución alcohólica con hidróxido de amonio o una disolución saturada de hidróxido de amonio. Luego se adiciona el alquilsilicato en condiciones de agitación, ya sea magnética o con equipo de ultrasonido. La reacción de condensación ocurre generalmente en alrededor de 10 minutos. Esto se observa debido a un incremento en la opalescencia y la aparición de un color blanco turbio después de un par de minutos más [33].

A diferencia del proceso original [33], nosotros lo modificamos al hacer reaccionar la disolución de TEOS y alcohol, homogénea y bajo agitación, con la disolución de hidróxido de amonio en agua (también homogénea), al ir goteando el acelerador de la reacción. El alcóxido que nos ocupa en este trabajo es el TEOS (tetraetóxido de silicio, tetraetoxisilano o tetraetilortosilicato), que es de los precursores más populares. Los metal alcóxidos en general reaccionan directamente con el agua por hidrólisis, en la que el ion hidroxilo ataca directamente al átomo metálico. Para el caso del TEOS se sigue la reacción:



Dependiendo de la cantidad de agua y del acelerador de la reacción presente, la hidrólisis puede llegar a completarse o sólo ser parcial:



Dos moléculas parcialmente hidrolizadas, pueden unirse mediante una reacción de condensación (se libera una molécula pequeña que puede ser agua o un alcohol). Si la condensación continúa se llega a la polimerización.

II.2. Muestreo

El muestreo se realiza sobre sustratos monocristalinos de silicio Si(100), llamados comúnmente “obleas”, que son cortados en trozos de forma regular con dimensiones aproximadas de $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Usando una micropipeta de capacidad de $3 \mu\text{L}$, la punta de ésta se sumerge en el seno de la reacción y una vez tomada la muestra se deposita una gota en el sustrato, sin dejar que el capilar de la micropipeta toque la superficie del sustrato para evitar rayar la muestra. Todo lo anterior con la única finalidad de lograr depósitos homogéneos de partículas en forma de monocapa.

Como método alternativo en el proceso de depósito de las partículas se recurrió a la técnica de *spin coating*. Lo anterior porque con el método de goteo sólo se logra tener un control limitado del depósito para obtener monocapas homogéneas de partículas en superficies de tamaño macroscópico.

II.3. Implantación de iones

La irradiación de las nanopartículas de sílice con iones pesados se realizó utilizando el acelerador Pelletron de 3 MV del Instituto de Física de la UNAM. Este acelerador es electrostático de tipo tándem, modelo 9SDH-2, construido por la National Electrostatic Corp. (figura 2.1).

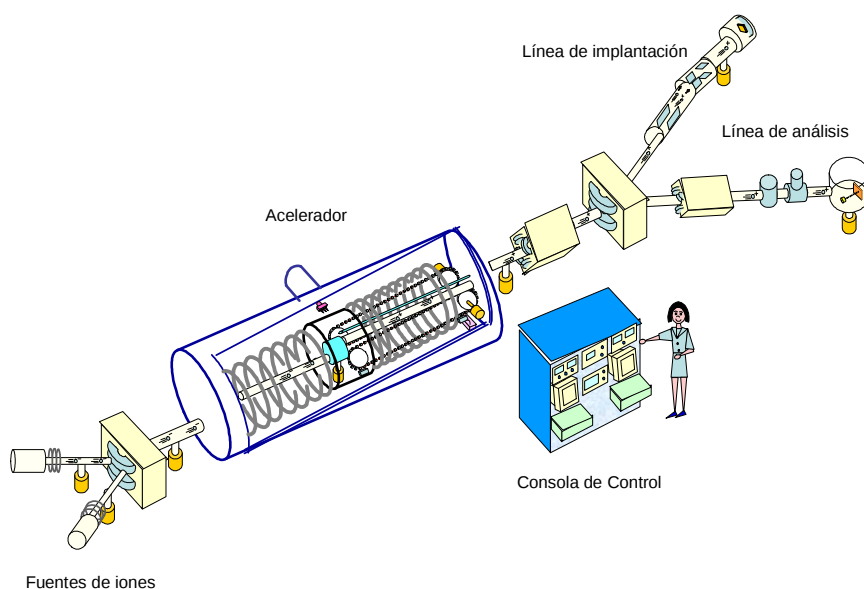


Figura 2.1. Esquema del acelerador Pelletron.

Este acelerador tiene una línea experimental que cuenta con un sistema barredor de haz con el cual es posible irradiar de forma uniforme blancos de hasta 25 cm^2 localizados en una cámara de implantación al vacío. Esta cámara cuenta con un supresor de electrones que permite medir la carga total depositada en la muestra durante su bombardeo con iones. Antes del barredor también se tiene un deflector electrostático para eliminar partículas neutras dentro del haz. En la figura 2.2 se muestra un diagrama del deflector y el barredor de haz. 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 en energía de los iones que llegan al blanco está por debajo de los 15 keV. De esta manera para las energías de implantación que utilizamos (MeV) la dispersión en energía no supera el 0.75%.

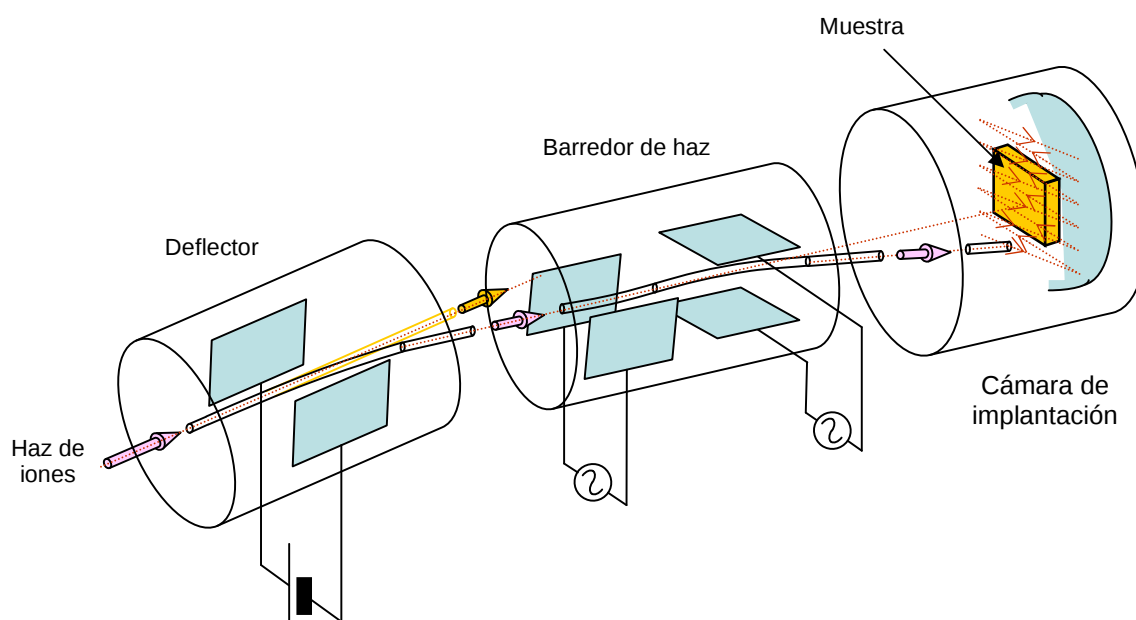


Figura 2.2. Esquema del sistema implantador del acelerador Pelletron.

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 en algunos casos es posible seleccionar un isótopo determinado de un elemento dado. Esto garantiza una alta pureza de los iones implantados.

En una primera serie de experimentos irradiamos las muestras de nanopartículas de sílice con diferentes tipos de iones, con la misma energía y afluencia. La irradiación se hizo a temperatura ambiente, con una inclinación de 49° respecto de la superficie de la muestra, usando iones de Si^{2+} , Ti^{2+} , Pt^{2+} y Au^{2+} a 4 MeV, con una afluencia de 4×10^{15} iones/ cm^2 . Se irradia un área

homogénea de $10 \times 10 \text{ mm}^2$, pero se usa una máscara para cubrir una parte de la muestra, que queda sin irradiar. Realizamos una simulación con el programa SRIM-2008 [43] para tener una estimación del alcance proyectado R_p de los diferentes iones al atravesar la muestra con las nanopartículas de SiO_2 (con una densidad $\rho = 2 \text{ g/cm}^3$ para la sílice). Los valores obtenidos para el alcance son: $3.2 \text{ }\mu\text{m}$, $3 \text{ }\mu\text{m}$, $1.1 \text{ }\mu\text{m}$ y $1.1 \text{ }\mu\text{m}$ para Si, Ti, Pt y Au, respectivamente. Ya que nuestras partículas de sílice tienen diámetros de $250\text{-}300 \text{ nm}$, esto indica que los iones las atraviesan totalmente y quedan implantados en el sustrato de silicio, aun si alguna de las partículas fuera de mayor tamaño.

Una segunda serie de experimentos consistió en variar la energía de irradiación usando iones de Si, a temperatura ambiente. Usamos iones de Si^{2+} de 4 y 6 MeV, fluencias en el intervalo $1\text{-}5 \times 10^{15} \text{ Si/cm}^2$, y un ángulo de irradiación de 45° respecto de la superficie de la muestra. El alcance proyectado R_p de los iones de Si es $3.2 \text{ }\mu\text{m}$ para 4 MeV y $4 \text{ }\mu\text{m}$ para 6 MeV, lo que indica que los iones atraviesan totalmente el diámetro de las partículas (de 300 a 800 nm , dependiendo de la muestra).

En la tercera serie de experimentos se realizó una variación de los ángulos de irradiación con respecto a la normal de la muestra. Usando partículas de tamaño promedio de 320 nm , se irradiaron a diferentes ángulos desde 15° hasta 75° , con iones de Si^{2+} , una energía de 8 MeV y fluencias de $1\text{-}5 \times 10^{15} \text{ Si}^{2+}/\text{cm}^2$.

II.4. Caracterización de las muestras

El tamaño y la forma de las partículas se caracterizaron esencialmente por las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y en este mismo equipo se realizaron algunos análisis por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX). También se usó la microscopía de fuerza atómica (AFM) y finalmente las muestras se caracterizaron por espectroscopía fotoacústica de láser pulsado (PLPA). Las principales características que nos interesan de las muestras son:

1) Homogeneidad en la distribución espacial de las partículas en la muestra antes de la irradiación con iones pesados en el acelerador. Esto se obtiene mediante un mapeo de la muestra observando distintas áreas para comparar la homogeneidad de la muestra.

2) Homogeneidad en el tamaño de las partículas. Esto lo obtuvimos de mapeos de la muestra y la cuantificación al analizar las micrografías de SEM con el software AnaliSYS [38], lo cual nos permite obtener las distribuciones de tamaño. Por otro lado, se obtienen las perfilometrías con el microscopio de fuerza atómica.

3) Una vez irradiada la muestra determinamos el cambio en la forma de la nanopartícula y se cuantifica el grado de deformación por SEM y AFM. Una vez que se observa por las micrografías la deformación de la nanopartículas, se determina si hay cambio estructural. Posteriormente se analizan por medio de la técnica de fotoacústica de láser pulsado.

II.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) [39]

El SEM explora la superficie de la imagen de forma superficial. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones. Los electrones del haz pueden incidir en la muestra y generar la presencia de diferentes señales, debidas a electrones secundarios, retrodispersados, rayos x característicos, entre otros. Los electrones secundarios son recolectados y contados por un dispositivo electrónico (centellador-fotomultiplicador), situado dentro de la cámara del microscopio. Cada punto leído de la muestra corresponde a un pixel en la imagen producida. Se emplean ondas de electrones y lentes electromagnéticas para producir la imagen. La microscopía electrónica de barrido permite obtener imágenes de la superficie de una muestra con gran detalle. La amplificación va desde 35 hasta 300000 magnificaciones. Los electrones son acelerados comúnmente a un potencial de 20 kV, y deben viajar en el vacío (10^{-7} Torr.), ya que son fácilmente absorbidos en el aire. Una lente electromagnética entre el cátodo y la muestra alinea los electrones, así que éstos pasan uniformemente a través de la muestra.

La muestra se montó en un portamuestra conductor ya sea de Al o Cu, y se cubre con oro o con otro metal para dar un fuerte contraste.

La observación por SEM de las partículas antes y después de ser irradiadas permite determinar su diámetro y la distribución de tamaños. Las imágenes se obtuvieron usando un microscopio JEOL JSM 5600-LV, en el modo de alto vacío. Las muestras en su mayoría pudieron observarse sin necesidad de ser recubiertas con Au, ya que para ciertas magnificaciones el efecto de carga no se presentó, debido a la naturaleza de la muestra. Primeramente se realiza un mapeo de la zona irradiada en regiones lejanas a la frontera con la zona no irradiada, tomando partículas aisladas, ya que éstas muestran de forma más objetiva el grado de deformación sufrida tras la irradiación. Posteriormente se estudian las micrografías en las que existen arreglos de las partículas deformadas, y por último se toma la zona no irradiada. A todas las micrografías anteriores se les da el tratamiento con el programa AnaliSYS para la obtención de tamaños promedio y las curvas que muestran la distribución de tamaños.

Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X

Los electrones considerados como partículas son un tipo de radiación, que puede entre otros, producir el fenómeno de excitación al incidir sobre los átomos de un material. En este estado excitado, un electrón de una capa más externa salta inmediatamente a la capa deficitaria, y rellena el hueco producido. Este salto implica una liberación de energía, cuyo valor es igual a la diferencia entre las energías que tenía cada electrón en su orbital correspondiente. Esta energía se manifiesta de dos formas: electrones Auger o rayos X y es única para cada elemento. Cuando se representa la intensidad de esta radiación electromagnética frente a su energía se obtiene un espectro de rayos X, constituido por una serie de picos, designados como líneas, de intensidad variable, a los que se denomina rayos X característicos, que está superpuesto a un fondo continuo de menor intensidad (Rayos X continuos). El microscopio JEOL modelo JSM 5600-LV está equipado con un detector capaz de distinguir los rayos x producidos por elementos de número atómico comprendido entre el Be y el U, lo que lo convierte en un microscopio analítico.

II.4.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) [40]

El microscopio de fuerza atómica es un instrumento mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (del orden de los nanoNewtons), a través de la medición óptica del movimiento sobre la superficie de un *cantilever* muy sensible, terminado en una punta con un cristal de forma piramidal, usualmente duro. La fuerza atómica, evidente cuando el *cantilever* está muy próximo a la superficie de la muestra, se detecta a través del movimiento vertical de éste. La dirección del haz láser reflejado por la parte posterior del *cantilever* cambia con el movimiento vertical del mismo. La longitud del *cantilever* es de 200 μm , y tiene una punta muy aguda de cristal en el extremo, en el que sólo hay un átomo. La muestra es movida en el barrido en las tres direcciones, mientras el *cantilever* traza la superficie de la muestra en detalle. Todo por medio de una corriente eléctrica débil que genera una diferencia de potencial de 1 V, en el que todos los movimientos son controlados por una computadora.

El microscopio de fuerza atómica permite reconstruir imágenes de la superficie átomo a átomo, e incluso trasladarlos de posición. En consecuencia, el concepto de superficie es tan preciso como se quiera, desde la primera capa de átomos a un espesor de recubrimiento de varios μm . La resolución del instrumento es menor a 1 nm, y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una gran amplificación.

Se observaron muestras antes y después de ser irradiadas, por medio de microscopía de fuerza atómica. Las imágenes de AFM se obtuvieron usando un microscopio JEOL JSPM-4210, haciéndose el barrido en el modo de contacto intermitente. Se hizo uso de esta técnica ya que no sólo permite identificar los cambios de comportamiento en la topografía de la muestra, sino visualizar determinados procesos como el crecimiento de capas o el rozamiento entre superficies. Otro aspecto notable es la facilidad en cuanto a la preparación de la muestra, la inexistencia de restricciones respecto al tamaño, forma y naturaleza conductora o aislante de las mismas. Las imágenes que proporciona son representaciones tridimensionales cuantitativas de la superficie en el espacio real, lo que nos da la información necesaria para respaldar la homogeneidad de las muestras previamente a la irradiación.

II.4.3 Fotoacústica de láser pulsado (PLPA)

La fotoacústica es una técnica espectroscópica no destructiva. Su origen es la interacción de radiación electromagnética, modulada y de baja energía, con la materia. El resultado de la interacción es la generación, en el interior del material donde incide la onda electromagnética, de una onda sonora que puede ser detectada en el exterior. Una descripción muy completa respecto a la técnica se presenta al final del capítulo III, que trata sobre caracterización por PLPA. Además del tipo de muestras que se analizan, lo anterior con la finalidad de responder al cuestionamiento acerca de si hay un cambio estructural en las partículas, producto de la irradiación.

CAPITULO III

RESULTADOS y DISCUSIÓN

III.1. Preparación de las muestras

Las muestras de partículas coloidales de SiO_2 se sintetizaron siguiendo la modificación al proceso Stöber [41] y se depositaron en sustratos de $\text{Si}(100)$. Se caracterizaron por microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido, dando como resultado partículas esféricas, formando esencialmente monocapas con arreglos de tipo hexagonal sobre el sustrato de silicio. La figura 3.1 muestra una micrografía típica de AFM. La serie de muestras caracterizadas por esta técnica nos permitió llegar a mejorar los arreglos y obtener información de la topografía a partir de la perfilometría como la que se muestra en la figura 3.2. La figura 3.3 ejemplifica la obtención de partículas esféricas con diámetros promedio de 300 nm y 750 nm. También se determinaron las distribuciones de tamaño de todas las muestras, con las micrografías de SEM, midiendo las partículas con el programa AnaliSYS [38]. Cabe destacar que las micrografías analizadas para obtener estas distribuciones, arrojaban en promedio información de al menos 200 partículas, a las que se les determina su diámetro, y en algunos casos se llegaban a promediar hasta más de 500 partículas, provenientes de una sola micrografía. La figura 3.4 es un caso típico de las distribuciones obtenidas con desviaciones estándar relativamente estrechas.

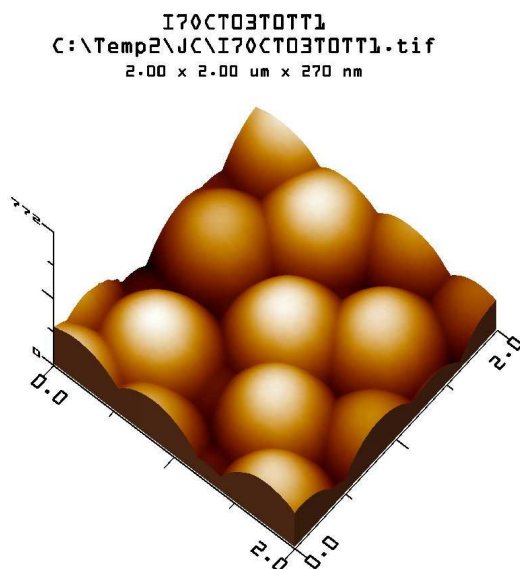


Figura 3.1. Micrografía AFM en la que se puede observar la escala de perfil, lo que permite corroborar que las partículas son esféricas.

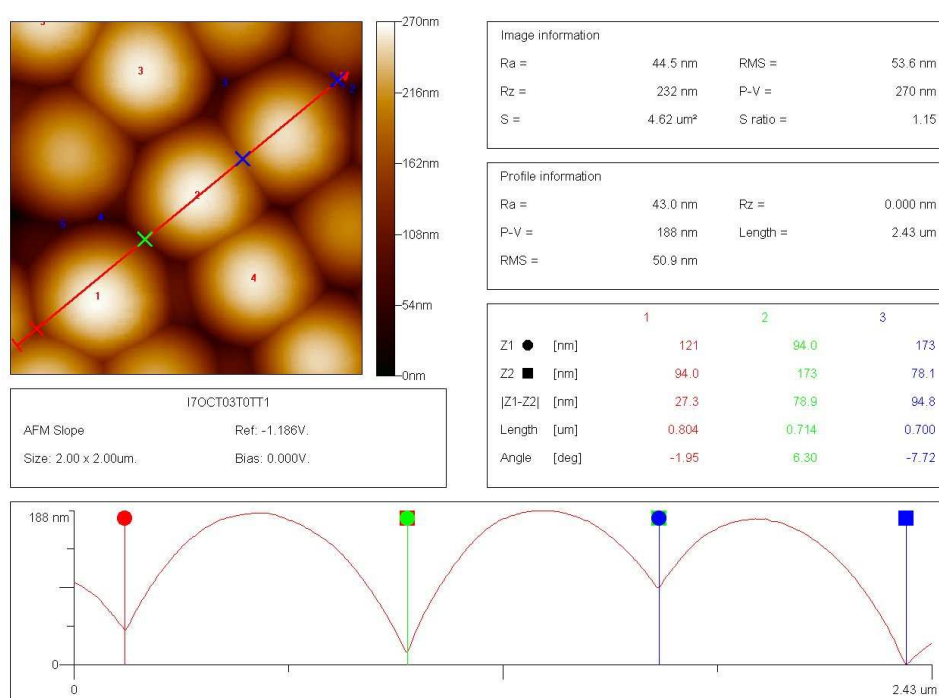


Figura 3.2. Perfilometría obtenida por AFM de una muestra de partículas de SiO_2 . Del software del microscopio se puede tener información tal como rugosidad promedio y ángulos de elevación.

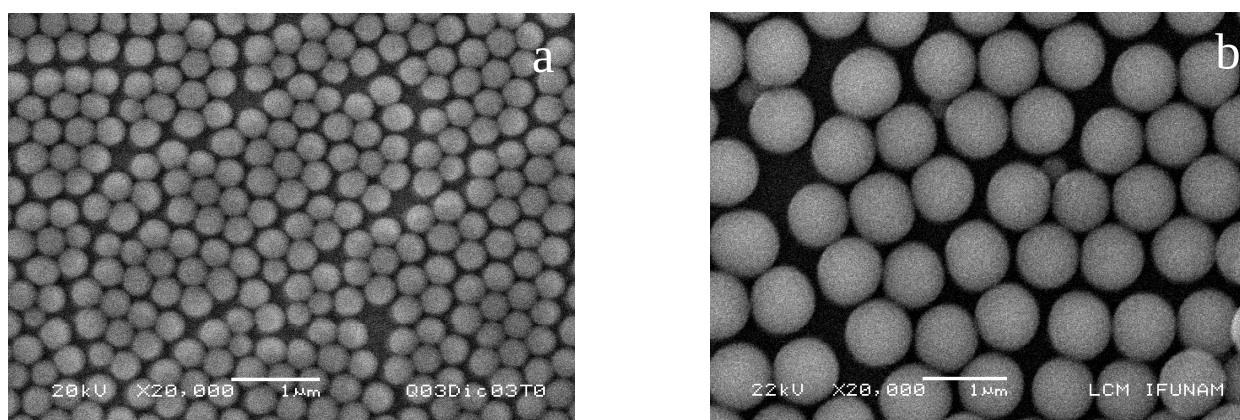


Figura 3.3. Micrografías de SEM de partículas de sílice con tamaños homogéneos y acomodos de tipo hexagonal, con diámetro promedio: a) 300 nm; b) 750 nm.

Son las condiciones de síntesis las que permiten obtener muestras con partículas esféricas con distribuciones de tamaño angostas y depósitos homogéneos. Lograr esto nos llevó una investigación en la que se variaron sistemáticamente los siguientes parámetros: concentración del alcóxido, concentración del acelerador de la reacción, temperatura de reacción, uso de diferentes disolventes. El experimentar con todos estos parámetros nos permitió controlar el proceso de crecimiento de las partículas de SiO_2 por el método de sol-gel.

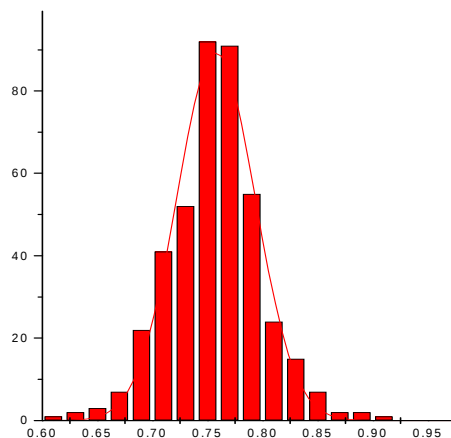


Figura 3.4. Distribución de tamaños típica obtenida para las muestras con partículas de sílice esféricas. Tienen en este caso 750 nm de diámetro promedio, con desviación estándar de ± 35 nm.

III.2. Implantación de diferentes tipos de iones

Una vez preparadas las muestras, procedimos a su irradiación a temperatura ambiente usando el acelerador Pelletron del IFUNAM. Con el objetivo inicial de determinar el efecto del tipo de ion sobre las partículas, decidimos evaluar varios iones de diferentes masas, y así ver cómo influye el frenamiento del ion en el material. Primero realizamos un cálculo por medio del programa SRIM 2008 [42], con la finalidad de conocer el alcance proyectado R_p de los diferentes iones en sílice y constatar que los iones atraviesan totalmente las partículas, y quedan implantados en el sustrato (Tabla 3.1). Los iones utilizados fueron de Au, Pt, Ti y Si, todos con una energía inicial fija de 4 MeV, una afluencia de 4×10^{15} iones/cm² y una corriente de haz de 500 nA, implantados a un ángulo de 49° respecto a la superficie de la muestra [43].

Tabla 3.1. Alcance proyectado, frenado electrónico, frenado nuclear para los diferentes iones utilizados en este experimento de implantación a 4 MeV.

Ion (4 MeV)	Alcance proyectado	Frenado electrónico $S_e = (dE / dx)_e$	Frenado nuclear $S_n = (dE / dx)_n$
Si	3.2 μm	2.2 keV/nm	0.025 keV/nm
Ti	3.03 μm	2.04 keV/nm	0.087 keV/nm
Pt	1.1 μm	1.9 keV/nm	1.67 keV/nm
Au	1.08 μm	1.86 keV/nm	1.71 keV/nm

En la figura 3.5 se indica la forma en que las muestras fueron irradiadas y posteriormente analizadas por SEM. El haz incidió siguiendo un ángulo de 49° respecto a la superficie de la muestra. Para analizarlas por SEM se observaron a un ángulo de 41° , al rotar la platina del microscopio. Es decir, en todos los casos las imágenes se toman en la dirección perpendicular al haz de irradiación.

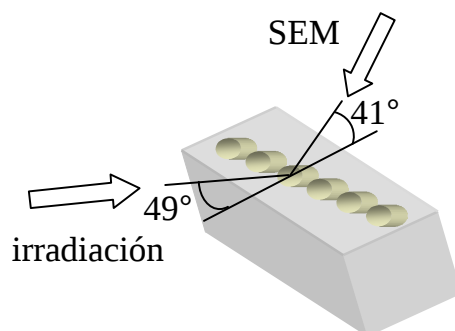


Figura 3.5. Esquema de los experimentos de irradiación y SEM.

Resultados y análisis

La figura 3.6 muestra las imágenes por SEM de partículas de sílice irradiadas a temperatura ambiente con diferentes tipos de iones, pero con una misma energía de 4 MeV y una misma fluencia de 4×10^{15} iones/cm². Como puede observarse, después de ser irradiadas bajo las condiciones antes mencionadas, las partículas inicialmente esféricas se transforman en elipsoides oblatos. Lo que ocurre es una expansión de las partículas en el plano normal a la dirección de irradiación y una contracción en la dirección de haz. Como era de esperarse, el grado de deformación que sufrieron las partículas varió según el tipo de ion implantado. La figura 3.6a) corresponde a una muestra de partículas esféricas de sílice con diámetro inicial de 500 nm e irradiada con iones de Au, y nos permite observar que la deformación ocurre únicamente en las 2 primeras capas de partículas. En efecto, debido a que el alcance proyectado de los iones de Au a 4 MeV en sílice es $R_p \sim 1 \mu\text{m}$, el haz solamente puede penetrar hasta una profundidad equivalente a 2 capas de partículas de sílice de 500 nm de diámetro. Además, esta imagen es interesante porque podemos ver que las partículas que se encuentran a mayor profundidad quedan intactas.

Las siguientes micrografías corresponden a partículas de sílice irradiadas con iones de Pt, Ti y Si, respectivamente. Nuevamente podemos notar que las partículas se han transformado en elipsoides oblatos y que el grado de deformación depende del ion utilizado. Las imágenes se toman a un ángulo de 41° respecto a la superficie de la muestra con el fin de poder medir

simultáneamente tanto el eje mayor como el eje menor de los elipsoides. Las micrografías correspondientes a las irradiaciones con iones de Pt y Ti muestran la interfaz entre la zona no irradiada y la irradiada, lo que nos permite hacer una comparación directa entre las partículas esféricas originales y los elipsoides. De acuerdo a estos resultados, los iones de Si producen un mayor grado de deformación de las partículas, seguidos por los iones de Ti, Pt y Au, en ese orden.

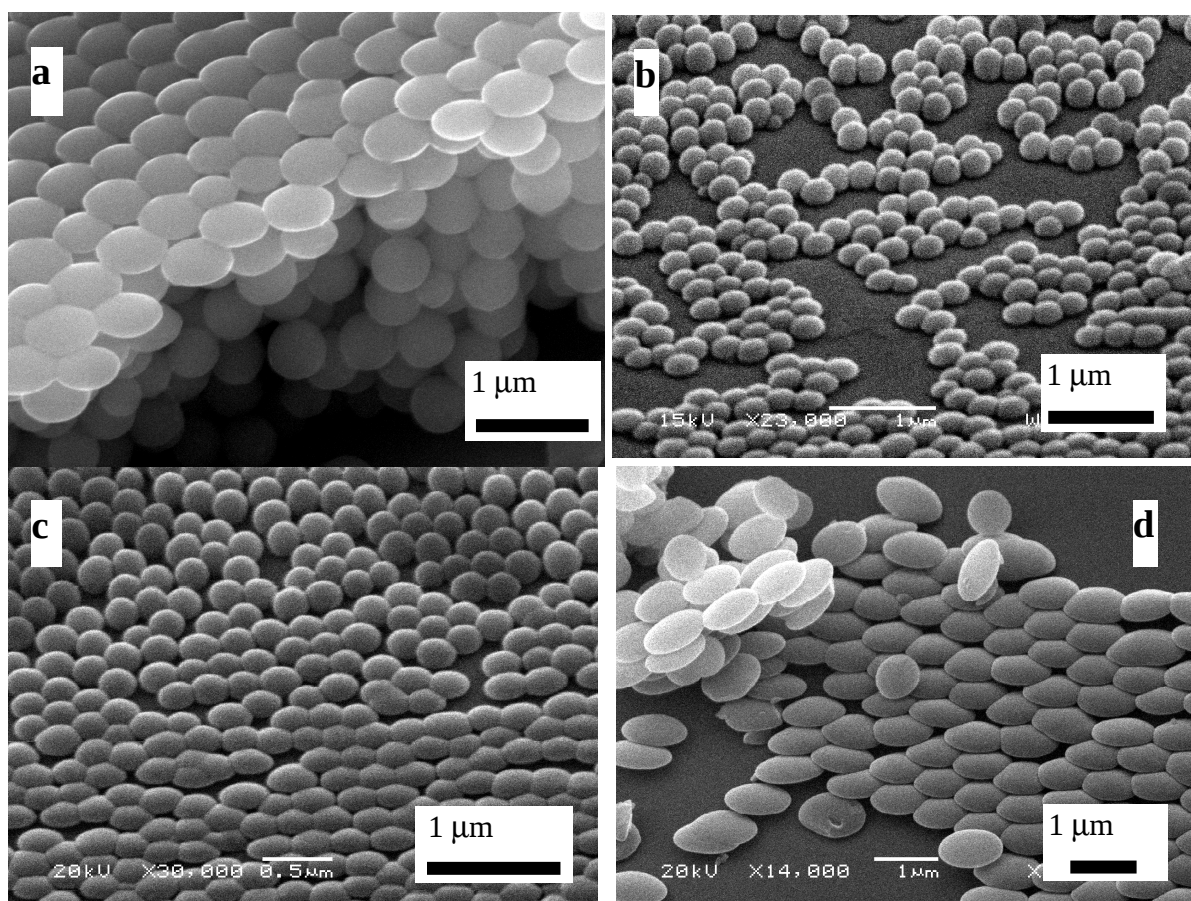


Figura 3.6. Imágenes por SEM de partículas de sílice irradiadas a temperatura ambiente con diferentes tipos de iones, pero con una misma energía de 4 MeV y una misma fluencia de 4×10^{15} iones/cm²: a) Au, b) Pt, c) Ti, d) Si.

También se llevó a cabo un análisis por AFM de las muestras implantadas. La figura 3.7 muestra una micrografía de partículas irradiadas con iones de Pt²⁺ a 4 MeV, aun cuando en ésta las distribuciones no son homogéneas, si se puede obtener una imagen clara de la deformación que sufren las partículas, ya que en ella se puede apreciar la zona, donde se encuentra el sustrato (más oscura), y como es que las partículas tienden a aglutinarse por efecto de reducción del espacio existente entre ellas, producto de la irradiación.

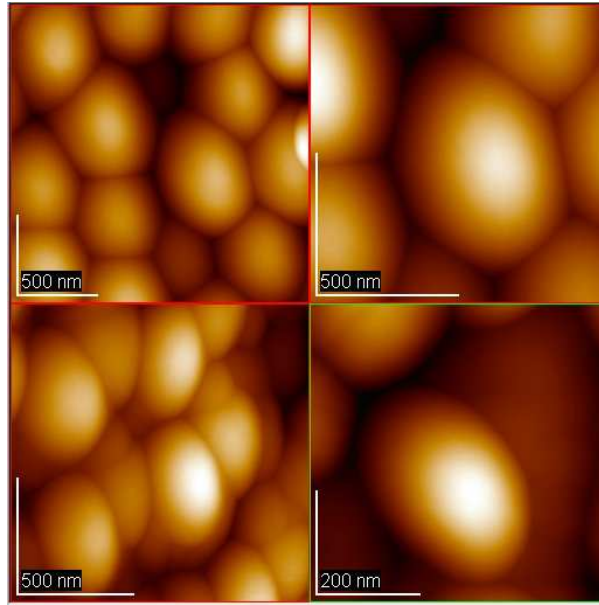


Figura 3.7. Micrografía de AFM de partículas irradiadas con iones de Pt^{2+} a 4 MeV.

Para cuantificar la deformación que sufren las partículas se determina el tamaño del eje mayor d de las partículas oblatas, ya que medir la deformación respecto al eje menor es más complicado. Medir el eje mayor se basa simplemente en tomar imágenes por SEM a un ángulo complementario respecto al ángulo de irradiación. Posteriormente, calculamos el cambio relativo respecto al diámetro d_0 de las partículas esféricas originales de la siguiente forma:

$$\Delta d = \left(\frac{d - d_0}{d_0} \right).$$

La figura 3.8 muestra el cambio relativo del eje mayor de las partículas oblatas, deformadas a una fluencia fija de 4×10^{15} iones/cm², en función del poder de frenamiento electrónico para los diferentes iones a 4 MeV de energía (tomando la densidad del SiO₂ coloidal como 2 g/cm³) [27]. Se puede observar que la deformación relativa de las partículas aumenta con el frenamiento electrónico. Como una primera aproximación para establecer una correlación hacemos un ajuste lineal de los datos y obtenemos una pendiente de 17% para el cambio relativo del eje mayor por unidad de frenamiento electrónico (1 keV/nm). Si esta línea es extrapolada hasta la región donde el frenamiento electrónico se hace cero, el cambio relativo en el diámetro es del 5%, valor que podemos decir que tiende al cero si se usan barras de error de las mediciones hechas. Esto indica que si se utiliza un menor frenamiento electrónico el daño va disminuyendo, siempre y cuando el frenado electrónico domine sobre el nuclear. Es decir, no existe un umbral necesario en energía

para causar deformación sobre las partículas. T. van Dillen *et al* logran deformar partículas coloidales de sílice a 300 keV con iones de Xe a 380 K y con una afluencia de 1×10^{15} Xe/cm² [45].

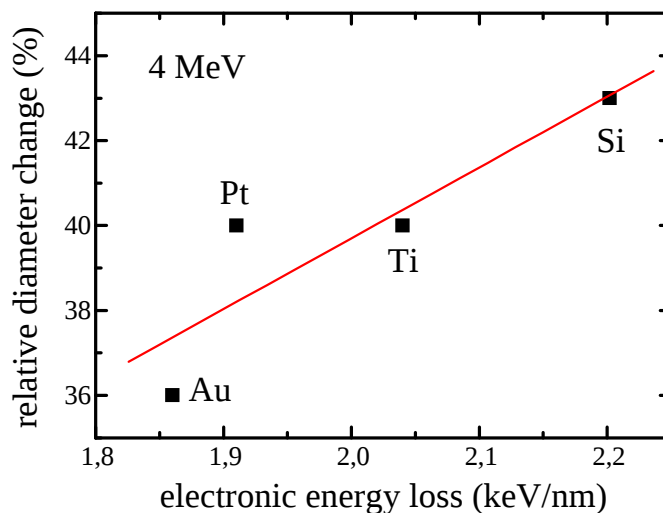


Figura 3.8. Cambio relativo del eje mayor de partículas oblatas deformadas en función del poder de frenamiento electrónico para los diferentes iones utilizados a 4 MeV y afluencias de 4×10^{15} iones/cm². La línea roja representa un ajuste lineal de los datos.

Como ya se mencionó, la deformación macroscópica observada es el resultado de la suma de los impactos producidos por cada ion. El proceso de deformación puede ser descrito por un modelo viscoelástico que considera que, debido al alto frenamiento electrónico, se forma una región cilíndrica en torno a la trayectoria del ion incidente, que se calienta en forma transitoria, y es lo que se conoce como *Spike* térmico (*thermal spike*). Para una intensa excitación electrónica y un eficiente acoplamiento electrón-fonón, la región cilíndrica en torno a la traza del ion puede fluir de manera que cualquier esfuerzo en la región termina relajándose. Para un frenamiento electrónico como el producido por los iones usados, de algunos keV/nm, la zona fluida llega a su máxima extensión en picosegundos. Trinkaus y Ryazanov postulan que el crecimiento anisotrópico de materiales amorfos es producto de intensas excitaciones electrónicas y se debe a una relajación de los esfuerzos dentro de la región cilíndrica del *spike* térmico, inducida por una dilatación térmica y el posterior enfriamiento asociado al incremento de la tensión [44].

Los poderes de frenado electrónico y nuclear para los diferentes iones utilizados (a 4 MeV de energía) al atravesar la sílice se encuentran en la Tabla 3.1. Sin embargo, con el interés de

resaltar la importancia del frenamiento electrónico en el proceso de irradiación de nuestras muestras, en el figura 3.9 se grafican los valores para el frenamiento electrónico en sílice de los cuatro tipos de iones utilizados y los correspondientes cocientes entre los frenamientos electrónico y nuclear, para diferentes energías de irradiación hasta 10 MeV.

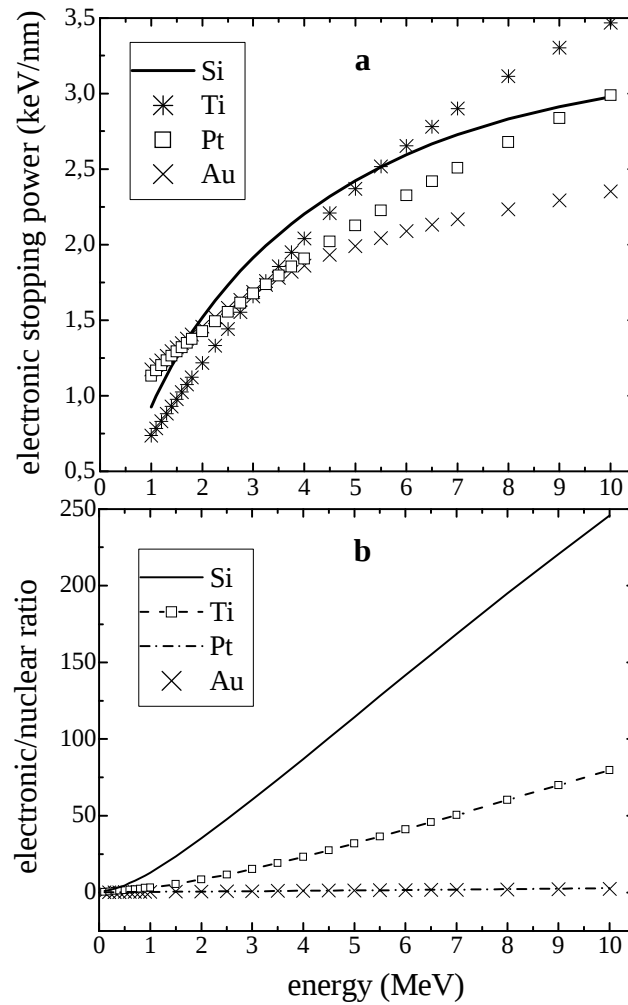


Figura 3.9. a) Frenamiento electrónico de los diferentes iones implantados en sílice; b) cociente del frenamiento electrónico sobre el nuclear. Los frenamientos electrónico y nuclear se calculan con el programa SRIM [42].

En la figura 3.9a) graficamos el frenamiento electrónico en función de la energía de los iones incidentes sobre una muestra de sílice. Se observa que el dE/dx electrónico aumenta con la energía y que es mayor en el caso de iones de Si en el intervalo 2-5 MeV. Por otro lado, la figura 3.9b) presenta el cociente del frenamiento electrónico sobre el nuclear y nos permite comprobar

que nuevamente en el caso del Si, el frenamiento electrónico domina ampliamente al nuclear. Estos datos nos permiten entonces correlacionar el frenamiento electrónico con el grado de deformación de las partículas de sílice irradiadas con los diferentes tipos de iones a 4 MeV (figura 3.6).

Por lo tanto, a continuación en una siguiente serie de experimentos estudiaremos el efecto de la variación de la energía de los iones de Si, ya que fueron los más eficientes para deformar las partículas de sílice a 4 MeV. Se varía además la fluencia y el diámetro inicial de las partículas. Los resultados de este experimento ya han sido publicados y se encuentran en la referencia [43].

III.3. Implantación de iones de Si^{2+} a 4 y 6 MeV de energía, variando la fluencia y el tamaño de partícula

Para esta serie de experimentos se prepararon partículas coloidales de SiO_2 y se depositaron sobre sustratos de Si(100). Se realizaron los cálculos de las concentraciones de reactivos y las condiciones de síntesis para obtener partículas esféricas con distribuciones de tamaño uniforme, con diámetros en el intervalo 300-800 nm. Posteriormente las muestras se irradiaron a temperatura ambiente con iones de silicio a dos diferentes energías, 4 MeV y 6 MeV, a un ángulo de 45° con respecto a la superficie de la muestra. Las implantaciones se realizan barriendo con el haz un área total de $10 \times 10 \text{ mm}^2$, dejando sin irradiar una parte de cada muestra al utilizar una máscara adecuada. Las fluencias abarcan el intervalo $1\text{-}5 \times 10^{15} \text{ Si/cm}^2$, con una intensidad de haz de $\sim 500 \text{ nA}$ [46]. La simulación con el programa SRIM 2008 [42] nos da el alcance proyectado para iones de Si en SiO_2 (densidad de 2 g/cm^3): $R_p \sim 3.2 \text{ }\mu\text{m}$ para 4 MeV y $R_p \sim 4 \text{ }\mu\text{m}$ para 6 MeV. Esto garantiza que el haz atraviesa completamente las partículas y se detiene hasta el sustrato. Si comparamos el frenamiento electrónico con el nuclear, a 4 MeV el frenamiento electrónico es 88 veces mayor que el nuclear y a 6 MeV es 144 veces mayor (ver figura 3.9b).

Resultados y análisis

Al igual que en los experimentos anteriores, la forma de las partículas, el tamaño y la distribución de tamaños se determina por medio de microscopía electrónica de barrido. En este caso, la irradiación a 4 MeV y 6 MeV, con fluencias en el intervalo $1\text{-}5 \times 10^{15} \text{ Si/cm}^2$, se llevaron a cabo en dos series de muestras, una con diámetros promedio de 520 nm y otra de 775 nm. Después de la irradiación encontramos que las partículas inicialmente esféricas se

deforman y se convierten en elipsoides oblatos en función de la fluencia utilizada. La figura 3.10 ejemplifica este fenómeno, donde las partículas irradiadas a 45° con respecto a la superficie de la muestra se observan por SEM en la dirección perpendicular al haz.

Así, las partículas se vuelven oblatas como resultado del incremento en el diámetro en la dirección perpendicular al haz de irradiación y una contracción en la dirección paralela. El eje mayor D de las partículas inicialmente esféricas con diámetro D_0 crece a medida que aumenta la fluencia, para las 2 energías (4 y 6 MeV), y para los 2 diámetros iniciales (520 y 775 nm). Sin embargo, como puede verse claramente en la figura 3.11, la tasa de deformación en función de la fluencia es mayor para las partículas grandes que para las chicas. Para evaluar la deformación de las partículas, calculamos el cambio relativo del eje mayor respecto a la fluencia ϕ , por lo que se define al cociente A como la tasa de deformación por ion [13]:

$$A = \frac{\Delta D}{\phi} = \frac{(D - D_0)}{\phi D_0}.$$

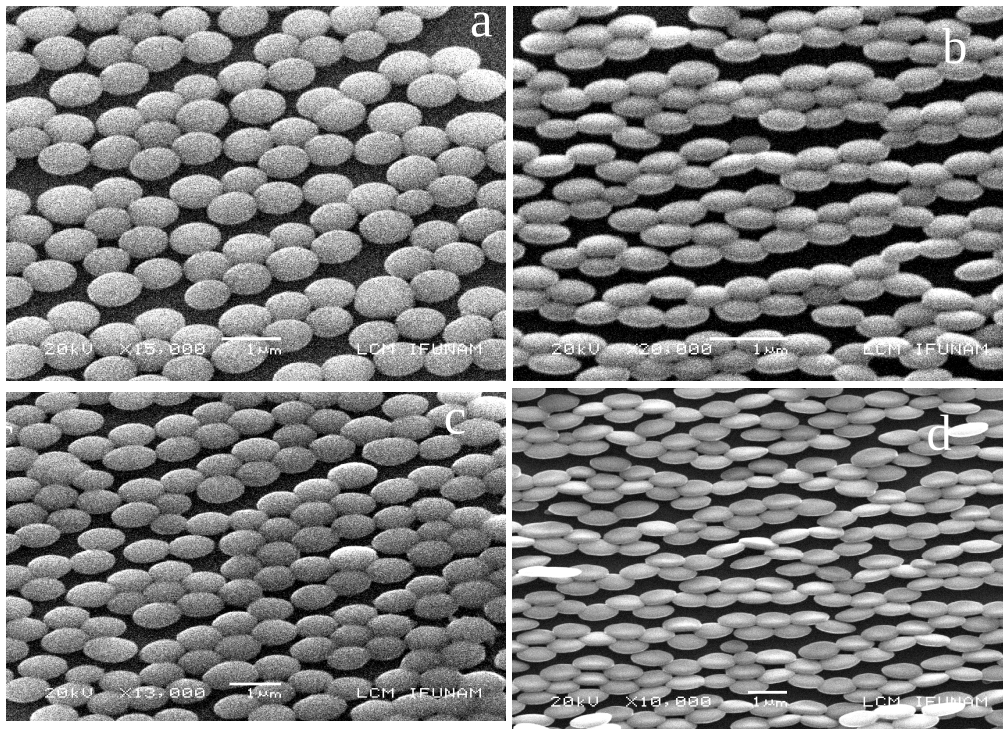


Figura 3.10. Micrografías SEM correspondientes a muestras irradiadas con iones de Si a 4 MeV: a) 1×10^{15} Si/cm² y b) 5×10^{15} Si/cm², y a 6 MeV c) 1×10^{15} Si/cm² d) 5×10^{15} Si/cm². Se puede apreciar cómo en la muestra con mayor fluencia las partículas se deforman más para ambas energías. Notar que la ampliación es diferente para cada imagen.

Si consideramos al valor de A independiente de la afluencia, entonces el comportamiento del eje mayor debería aumentar exponencialmente respecto a la afluencia, tomando la forma:

$$D = D_0 e^{(A\phi)}.$$

A partir de la gráfica podemos concluir que la tasa de deformación A depende del tamaño de partícula. Para un diámetro inicial $D_0 = 520$ nm la tasa de deformación es $A = 5.5 \times 10^{-17}$ cm²/ion al irradiar a 4 MeV, ligeramente menor que al hacerlo a 6 MeV, donde $A = 6.5 \times 10^{-17}$ cm²/ion. El frenamiento electrónico de Si en sílice es $S_e = 2.2$ keV a 4 MeV y $S_e = 2.6$ keV a 6 MeV.

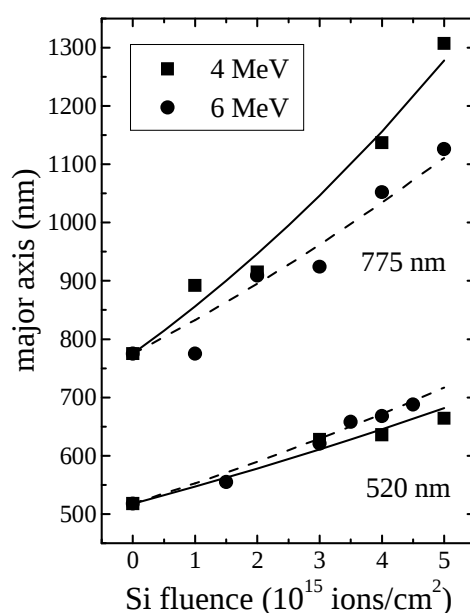


Figura 3.11. Tamaño del eje mayor D de la partícula deformada en función de la afluencia ϕ , para las dos energías de irradiación 4 y 6 MeV, y los dos tamaños de partícula (520 nm y 775 nm). Las curvas corresponden a ajustes de una función del tipo $D = D_0 e^{(A\phi)}$.

Un efecto opuesto ocurre en el caso de partículas grandes ($D_0 = 775$ nm), donde $A = 10 \times 10^{-17}$ cm²/ion para 4 MeV, y 7.2×10^{-17} cm²/ion para la irradiación a 6 MeV. Esta tasa de deformación A es calculada con una incertidumbre de $\pm 0.1 \times 10^{-17}$ cm²/ion.

Para una energía fija, la deformación es mayor para las partículas grandes que para las chicas. Así, para partículas pequeñas los resultados confirman el comportamiento de acuerdo con el modelo de deformación plástica anisotrópica de Trinkaus [47], donde la deformación de las partículas aumenta con la afluencia, energía del ion de Si y el frenamiento electrónico S_e . Este último es responsable de la excitación electrónica y da lugar al incremento transversal en el

diámetro de la partícula de sílice [13], ya que el frenamiento nuclear es despreciable en este caso (figura 3.9b).

Sin embargo aun cuando el crecimiento anisotrópico es característico de cada material nuestros resultados indican que el mecanismo responsable de la deformación también depende del tamaño de las partículas de sílice. En la figura 3.12 se puede apreciar la deformación de las partículas de sílice, cuyos diámetros iniciales eran de 520 y 775 nm, con la misma energía 6 MeV, y con la misma fluencia de $4 \times 10^{15} \text{ Si/cm}^2$.

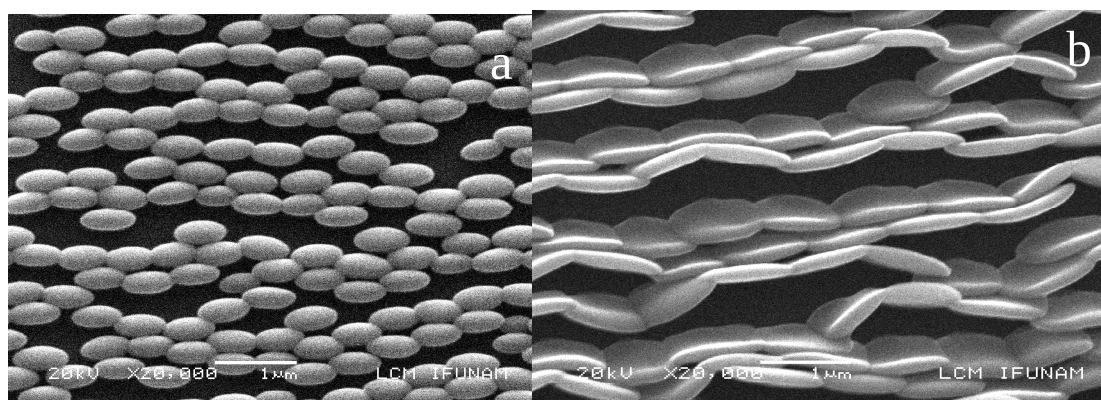


Figura 3.12. Imágenes de SEM de partículas coloidales de sílice irradiadas a 6 MeV con iones de Si, a una fluencia de $4 \times 10^{15} \text{ Si/cm}^2$, para dos diferentes tamaños de partículas: a) 520 nm y b) 775 nm de diámetro.

III.3.1.¿Por qué se deforman más, las partículas de mayor tamaño?

De acuerdo con el modelo de Trinkaus y Ryazanov [44], al irradiar los iones pesados sobre el material se forma el *spike* térmico, y éste inicia cuando una energía de excitación electrónica es parcialmente convertida en calor, lo que trae consigo la formación de la traza, que es de forma cilíndrica, y se forma por un “fluido transitorio”. En este estado los esfuerzos cortantes provenientes de la expansión térmica del material caliente se relajan en tan sólo algunos picosegundos. Posteriormente al rápido enfriamiento del *spike* térmico y la correspondiente deformación que se produce, puede mantenerse este efecto si se produce un rápido enfriamiento (condiciones de nitrógeno líquido durante la implantación). En nuestros experimentos las condiciones en las que implantamos los iones de Si en las partículas coloidales de SiO_2 fueron a temperatura ambiente. El modelo de Trinkaus describe que una vez provocada la deformación, para mantenerse debe ser “congelada” para excluir todo rearrreglo atómico activado térmicamente, posterior a la fase del *spike* térmico, situación que en nuestras condiciones de implantación no es

llevada a cabo. Por lo mismo no se espera que los resultados de nuestros experimentos se acoplen al modelo de Trinkaus de forma estricta.

Las partículas coloidales de sílice son producidas por hidrólisis y posterior condensación, así que previo a la irradiación las partículas no contienen tensiones de deformación. Sin embargo, sí están sujetas a una presión capilar interna, que se debe a su curvatura de superficie. Klaumünzer [48] propone que esta presión (p) es función del radio de la esfera (o en su caso del elipsoide, para partículas deformadas), la energía superficial (γ), y la curvatura media $(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2})$, siendo R_1 y R_2 los radios del elipsoide o en el caso de la esfera $R_1 = R_2$.

$$p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Lo anterior demuestra que en partículas esféricas de menor tamaño, esta presión interna es mayor. Apunta que el flujo viscoso newtoniano que se produce durante la relajación del *spike* térmico no tiene contribución por parte de la presión hidrostática, ya que los cambios en ésta son muy lentos en el tiempo. Sin embargo a afluencias del orden de las que manejamos, 10^{15} ion/cm², la variación en la curvatura de la superficie de la partícula coloidal produce un estado de esfuerzos no hidrostáticos, debido al flujo viscoso que se presenta durante el *spike* térmico, situación que tiende a volver a la partícula a la forma esférica. Es así que en las partículas más grandes los esfuerzos no hidrostáticos son menores, situación que trae consigo una mayor tasa de deformación, respecto de las partículas más pequeñas.

El flujo viscoso que induce la irradiación contrarresta lo que Klaumünzer llama el efecto de **ION-HAMMERING** [48], el cual se debe básicamente al producto $A \phi$, claro sin tomar en cuenta otras fuentes de esfuerzos. Según la definición de este modelo la deformación por *ion-hammering* debe ser contrarrestada a altas afluencias.

Para T. van Dillen [49] al deformar nanopartículas, las tensiones capilares tienen un comportamiento del mismo orden de magnitud que la tensión generada durante la deformación anisotrópica, y esta tensión capilar se relaja por medio del flujo newtoniano viscoso, producto de las colisiones atómicas que produce la traza. Las tensiones de la superficie curva son el origen de la dependencia en el tamaño de la partícula y el grado de deformación que sufren éstas. Así, el comportamiento para una partícula esférica es tal que la tensión en toda su superficie y la tensión hidrostática interna son uniformes. En el caso de una partícula deformada elipsoidal, la tensión varía de punto a punto sobre su superficie.

T. van Dillen hace una evaluación de la tensión de la superficie debida a energía superficial específica para nanopartículas coloidales de sílice y determina la contribución debida a una tasa de deformación elástica promedio, durante la irradiación, obteniendo que para partículas coloidales de 19 nm, la deformación elástica promedio es despreciable. El flujo newtoniano viscoso contrarresta la deformación anisotrópica neta por unidad de afluencia, y de esta forma el crecimiento del diámetro mayor se desvía un poco del comportamiento exponencial que muestran las partículas de mayor tamaño.

La deformación anisotrópica de las partículas coloidales depende del tamaño, la anisotropía de la partícula decrece conforme decrece el tamaño, como resultado del incremento del estado de tensión capilar en las partículas pequeñas, en combinación con el flujo newtoniano viscoso inducido durante la irradiación.

Los resultados anteriores han sido reportados y se encuentran en la referencia [46].

III.4. Deformación a diferentes energías de implantación: 4, 6 y 8 MeV.

Ya observamos que para partículas más grandes la tasa de deformación no creció conforme aumentó la energía de implantación (figura 3.11). El comportamiento que se esperaba era tal que a medida que aumentamos la energía aumentamos el frenamiento electrónico, y con ello la tasa de deformación de acuerdo con el modelo de Trinkaus. Así que ahora se analizarán las variables que están afectando para que los resultados presenten un comportamiento tal que la tasa de deformación haya salido menor a una mayor energía de implantación. Para ello se lleva a cabo la preparación de nuevas muestras y su implantación con iones de Si, a diferentes energías.

Se preparan partículas coloidales de sílice con diámetro promedio de 520 nm, depositándolas sobre sustratos de silicio de acuerdo al método ya descrito. Se irradiaron a temperatura ambiente con iones de Si a 4, 6 y 8 MeV, a un ángulo de implantación de 45° con respecto a la superficie de la muestra, con afluencias de entre $1-5 \times 10^{15}$ Si/cm² [51]. Es importante aclarar que el alcance proyectado de los iones de silicio en la muestra es tal que las partículas coloidales de sílice son completamente atravesadas por los iones. El frenamiento electrónico es 88, 144 y 200 veces mayor con respecto al frenamiento nuclear a 4, 6 y 8 MeV, respectivamente; estos valores se calcularon por medio del programa SRIM [42]. En la tabla 3.2 se resume esta información.

Tabla 3.2. Energía del ion, alcance proyectado, frenamiento electrónico, frenamiento nuclear y tasa de deformación para las 3 diferentes energías de implantación de usadas en este experimento [42].

Energía del ion	Alcance proyectado del ion	Frenamiento electrónico $S_e = (dE / dx)_e$	Frenamiento Nuclear $S_n = (dE / dx)_n$	Tasa de Deformación A [cm ² /ion]
4 MeV	3.2 μm	2.2 keV/nm	0.025 keV/nm	13×10 ⁻¹⁷
6 MeV	4 μm	2.6 keV/nm	0.018 keV/nm	8×10 ⁻¹⁷
8 MeV	4.7 μm	2.8 keV/nm	0.014 keV/nm	3.5×10 ⁻¹⁷

Resultados y análisis

Una vez que se implantan las partículas se puede observar el fenómeno de deformación anisotrópica plástica, es decir las partículas se deforman de acuerdo con el comportamiento ya anteriormente observado, es decir la deformación ocurre en dirección perpendicular al haz de irradiación, tornándose las partículas oblatas. Con las imágenes que se obtienen por SEM se calcula por medio del programa analiSYS [38], la tasa de deformación a las diferentes afluencias y energías (tabla 3.2). Recordemos que la tasa de deformación se calcula como: $A = \frac{\Delta D}{\phi} = \frac{(D - D_0)}{\phi D_0}$, y que si A es constante con la afluencia, el diámetro transversal de las partículas se incrementa de acuerdo con la función: $D = D_0 e^{(A\phi)}$ [13]. Los resultados se presentan en la figura 3.13.

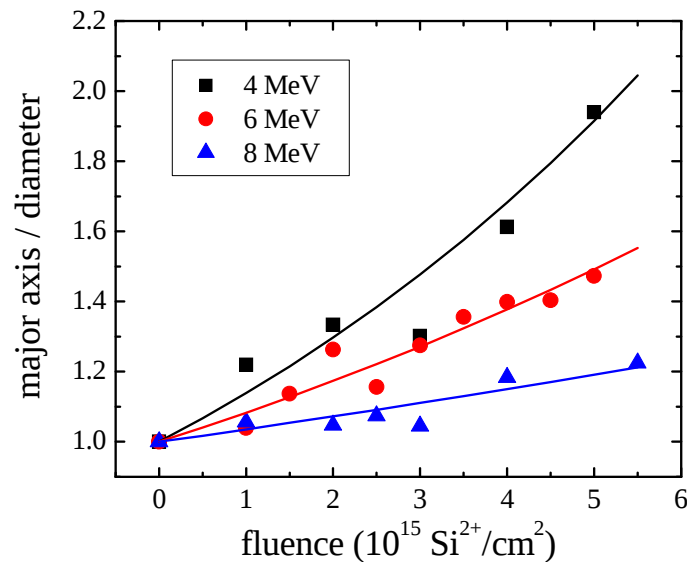


Figura 3.13. En la gráfica se muestra como varía la tasa D/D_0 (el eje mayor normalizado con respecto al diámetro original) de las partículas oblatas, como función de la afluencia de Si²⁺ (ϕ).

Se puede apreciar que existe una tendencia que indica cómo a una mayor energía estamos deformando menos las partículas coloidales de sílice. De esta forma la tasa de deformación para las diferentes energías decrece conforme estas últimas aumentan, a 4 MeV es de $13 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{Si}$, a 6 MeV de $8 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{Si}$ y a 8 MeV de $3.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{Si}$.

T. van Dillen en sus experimentos, corrobora el modelo de deformación anisotrópica plástica propuesto por Trinkaus: deforma más, conforme aumenta la energía del ion, usando energías de implantación de 2 y 16 MeV, con iones de Au, afluencias del orden de 10^{14} ion/cm^2 , y temperatura 80 K [13]. Así que comparando nuestros resultados con el modelo previo, queda claramente establecido que el efecto de deformación es dependiente de la temperatura de implantación, de la afluencia y de los parámetros ya estudiados en el capítulo anterior. ¿Como afecta la temperatura de implantación a la tasa de deformación? Debemos esclarecer qué cambios pueden tener las partículas coloidales de SiO_2 al ser irradiadas a temperatura ambiente. Hay que recordar que ya bajo esta condición de laboratorio, no estamos “congelando” la deformación anisotrópica plástica.

III.4.1. Efectos de la temperatura de irradiación, densificación, viscosidad, afluencia.

Cualquier sólido puede ser caracterizado por su viscosidad efectiva. Por medio de mecanismos físicos podemos crear flujo viscoso en un material, y éste va a depender de la estructura del sólido, topología, temperatura y las condiciones del medio. En materiales con concentración de defectos, la viscosidad juega un papel muy importante, por ejemplo, con un rápido aumento de la temperatura, la concentración de defectos se incrementa y esto llevaría a un drástico decremento en la viscosidad, durante un corto tiempo. Si tomamos en cuenta un pequeño volumen de material que es traspasado por un ion rápido en su trayectoria, los gradientes de temperatura crecen, el ion induce un flujo plástico del material en la dirección normal al haz. Este flujo será determinado por la alta temperatura del ion, en la región cercana a su trayectoria y no por su temperatura de irradiación [44]. Después de cierto tiempo esta región se expande, con la consecuente relajación reversa a su estado inicial; esta relajación reversa está determinada por la viscosidad del material y la temperatura de irradiación.

Durante la implantación iónica se produce densificación de sílice vítrea en experimentos de deformación de vidrios de sílice con diferentes iones a 115 K, Benyagoub observa un cambio estructural, producto del rompimiento de enlaces [12]. Snoeks et al implantan Xe a 4 MeV, sobre películas amorfas de SiO_2 depositadas sobre sustratos de Si [52]. Ellos observan deformaciones a

altas afluencias del orden de las que manejamos (10^{15} ion/cm²), concluyendo que durante la irradiación se dan 3 efectos: *densificación de la película*, *flujo plástico* y *deformación anisotrópica*. El efecto de densificación de la sílice amorfa es un fenómeno conocido, y lo que ocurre es que la irradiación induce una única estructura, en la que hay una reducción del ángulo que se forma entre Si-O-Si de casi 10°, los anillos de la red se vuelven más compactos, la densidad se incrementa eventualmente con la afluencia, con un cambio despreciable en la densidad [53]. La ecuación que describe el comportamiento de deformación anisotrópica plástica de estas películas amorfas es la siguiente:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\phi} \right) = Y_{ion} \left(\frac{d\varepsilon_p}{d\phi} + A \right) - \frac{Y_{ion}}{6\eta_{rad}} \sigma .$$

Asumiendo una tensión uniforme sobre la película, entonces $\frac{d\sigma}{d\phi}$ es la tensión integrada en el plano de la película como función de la afluencia, Y_{ion} es el modulo elástico biaxial de la capa irradiada de la película, ε_p es la deformación elástica que cambia con la densidad y como función de la afluencia, A es la tasa de deformación anisotrópica, el flujo viscoso está descrito por el término negativo de la ecuación que es proporcional a la tensión e inversamente proporcional a $\eta_{rad} = \eta \frac{d\phi}{dt}$, donde η es la viscosidad y $\frac{d\phi}{dt}$ es la flujo iónico. En la ecuación, la η_{rad} representa una viscosidad, que depende de la densidad areal de los iones incidentes. En esta ecuación el único parámetro que depende fuertemente de la energía de irradiación es la tasa de deformación A , y los parámetros de densificación y la viscosidad inducida por la irradiación son independientes de la energía.

Si las tensiones en las partículas coloidales de SiO₂ causadas durante la irradiación, se relajan sin cambio prácticamente en la densidad, y la irradiación induce un flujo plástico Newtoniano, en el que la tasa de deformación es proporcional a la tensión. Con la anterior premisa se puede inferir, que la irradiación puede reducir la viscosidad del material por efecto del *spike* térmico. Esta viscosidad es el resultado del rompimiento de enlaces por parte del ion implantado, haciendo referencia a una “viscosidad efectiva cortante” [52], que para nuestro caso no está relacionada con el efecto de reducción de la viscosidad por un aumento de temperatura, sino que se debe a que ésta favorece la formación de la traza y el *spike* térmico, que se da en condiciones fuera del equilibrio termodinámico.

Ya tenemos argumentos que nos dicen que sí existe un rompimiento de enlaces químicos en la red, y que se da un cambio en la viscosidad del material durante la irradiación. Trinkaus y Ryazanov al estudiar cómo se deforman plásticamente películas de SiO₂ crecidas térmicamente sobre sustratos de Si (100), observaron que disminuye la tasa de deformación conforme aumenta la temperatura [44]. Esto permite una relajación de la tensión dentro de la traza del ion, ya que se encuentra bajo compresión debido a la matriz de la película, y este esfuerzo de compresión es relajado por la reducción de la viscosidad de la sílice. La temperatura reduce la cantidad neta de deformación anisotrópica, en los experimentos que realizamos no elevamos la temperatura del sustrato, la implantación fue a temperatura ambiente, situación que trae consigo una menor tasa de deformación.

Para Klaumünzer y Gutzmann la deformación plástica de vidrios metálicos es mayor cuando se realiza a bajas temperaturas de irradiación, ya que altas temperaturas de irradiación pueden traer consigo un recocido de la zona cilíndrica creada durante el *spike* térmico [50].

En experimentos en los que se aumenta la temperatura al irradiar con Xe a 4 MeV películas de SiO₂ depositadas sobre sustratos de Si, Brongersma demuestra cómo el haz causa un ablandamiento de la película, similar al causado por el flujo térmico a 1500 K, al irradiar a 575 K [54]. En este caso las tensiones generadas por el haz son dependientes de la afluencia, y producen un efecto combinado de flujo newtoniano y crecimiento anisotrópico. En sus experimentos demuestra cómo la variación de la viscosidad inducida por el haz por debajo de los 300 K no tiene una dependencia significativa con la temperatura, y la densificación es producto de la relajación estructural, que puede describirse como el recocido del volumen que ocupaban los defectos puntuales, producto del paso de la traza. Esta densificación muestra una dependencia con el tiempo: una vez que el haz cesa viene una aniquilación de defectos, y la ecuación que describe este comportamiento está dada por [55]:

$$\tau = \frac{h}{kT} e^{\left(\frac{Q}{kT}\right)}$$

donde τ Es el tiempo de recocido para la aniquilación de defectos, h es la constante de Planck, k es la constante de Boltzman, Q es la energía de activación para la aniquilación de defectos dependiente del tiempo, y T es la temperatura de irradiación. Los defectos son producto del *spike* térmico, y la generación de éstos será independiente de la temperatura de la muestra.

Después de que ha chocado el ion, la tasa de aniquilación de estos defectos es determinada por la temperatura de la muestra, y la energía de activación de recocido de defectos. Así que si se

tiene, bajo las condiciones en las que se implantan las partículas coloidales de sílice, una temperatura ligeramente mayor en el medio, respecto a la de los modelos ya estudiados, lo que me dice la ecuación es que la función $\exp(Q/kT)$ domina sobre el factor h/kT , así que conforme crece la temperatura de irradiación la aniquilación de defectos se da en un menor tiempo. Si se aniquilan los defectos más rápidamente, la relajación de la estructura es más rápida. La población de defectos crece dependiendo del flujo iónico, así que asumiendo el modelo del *spike* térmico, calculemos los iones que fluyen por nuestro sistema. Trinkaus en su modelo propone que la deformación es el resultado de la superposición de cada traza individual de los iones que atraviesan el material [47]. Así que el decremento en la tasa de deformación conforme aumentamos la temperatura, puede deberse a una relajación parcial de la tensión dentro de la traza, antes de que llegue el siguiente ion y choque con el material.

Tomando en cuenta que las partículas coloidales de sílice son de forma esférica previamente a la irradiación. En una partícula de diámetro promedio de 520 nm, su superficie expuesta a la irradiación sería de $2.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$. Al implantar los iones de Si^{2+} la afluencia máxima utilizada es de $5 \times 10^{15} \text{ Si}^{2+}/\text{cm}^2$, y esto corresponde a 10.6×10^6 iones de silicio que llegan a cada partícula promedio. Sabemos que estos iones no llegan todos de forma simultánea a la partícula, así que calculamos la frecuencia con la que inciden los iones en cada partícula. La implantación se llevó a cabo a una corriente promedio de $I = 500 \text{ nA}$ sobre una sección de barrido de aproximadamente 1 cm^2 , y se tendría una densidad de corriente de $J = 500 \text{ nA/cm}^2$. Como los iones de silicio incidentes se les arrancaron dos electrones para acelerarlos, la densidad de corriente equivale a $J = 1.56 \times 10^{12} \text{ Si}^{2+}/\text{s cm}^2$, que se hace incidir sobre una superficie de $2.123 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$. Con lo que se obtiene que la frecuencia con que llegan los iones a la partícula es de $3300 \text{ Si}^{2+}/\text{s}$. Es importante tomar en cuenta que estos iones inciden sobre el área total de la partícula en un segundo.

En experimentos hechos por Teun van Dillen [15], utilizando una afluencia fija $4 \times 10^{14} \text{ Xe/cm}^2$, a 4 MeV, conforme asciende la temperatura del sustrato, la deformación plástica decrece gradualmente. Así, entre el intervalo de temperaturas que va de 85 K a 380 K la deformación producida a 380 K es cerca de 4.5 veces menor respecto a la de 85 K. Esto lo atribuye a la relajación de la traza, por una disminución de la viscosidad de la sílice conforme la temperatura aumenta. El mecanismo de deformación anisotrópica plástica se da a un orden de entre 10^5 - 10^7 iones que impactan a la partícula. En el caso de nuestras implantaciones el número de iones que impactan con las partículas en promedio, es de 10^7 ion/partícula. Este valor se calcula

considerando una corriente promedio de 500 nA, implantados durante 3600 s en promedio, sobre un área de barrido de 1 cm², sobre partículas de 520 nm de diámetro promedio, con iones de Si²⁺.

Se hizo una descripción del mecanismo de deformación anisotrópica plástica, pero es importante mencionar los tiempos en los que aparece cada proceso: cuando el ion penetra, el frenado electrónico y nuclear, la excitación e ionización ocurren en 10⁻¹⁶ s. Después de una termalización local, la energía se transfiere del ámbito electrónico al atómico por acoplamiento electrón-fonón entre 10⁻¹⁴ y 10⁻¹² s. La rápida expansión térmica de la traza trae consigo un gran esfuerzo cortante en torno a la región calentada. Para un valor alto de frenado electrónico la región calentada en torno a la traza se vuelve fluida, con la respectiva reducción de la viscosidad producida por la relajación del esfuerzo cortante, y resultando en una expansión viscosa en el plano perpendicular a la traza. Después entre 10⁻¹⁰ y 10⁻⁹ s, se enfría la traza hasta la temperatura de irradiación.

La deformación plástica no es el resultado de una presión hidrostática uniaxial del ion implantado [13], van Dillen al irradiar partículas coloidales de un tamaño mayor al alcance proyectado por el ion, muestra que éstas sólo se deforman en el volumen que es capaz de penetrar el haz, de acuerdo con la teoría del *spike* térmico. Habla de un umbral para causar deformación anisotrópica plástica: 0.41 keV/nm (500 keV de Xe sobre coloides de 290 nm a una afluencia de 1×10¹⁶, o 0.6 keV/nm, al irradiar con Au debajo del cual la cascada de colisión es isotrópica debido a que hay mucha dispersión en energía luego de las colisiones y por lo mismo no ocurre deformación anisotrópica. El umbral energético para causar deformación depende de la isotropía de la cascada de colisión, se da en la transición de una forma más o menos isotrópica, para una baja energía de irradiación a la cual no ocurriría deformación, hacia una más anisotrópica, en la que se forma el *Spike* térmico. Los resultados de este experimento ya han sido publicados y se encuentran en la referencia [51].

III.5. Implantación de iones de Si²⁺ a diferentes ángulos

Para este experimento se lleva a cabo la síntesis de partículas coloidales de sílice en base a la modificación al proceso Stober, posteriormente fueron depositadas sobre sustratos de Si(100), de la misma manera que en los experimentos previos. El tamaño, distribución y forma de las partículas se determinaron por SEM.

Las muestras se irradian a temperatura ambiente, a 8 MeV con iones de Si²⁺, con afluencias de entre 1-5×10¹⁵ Si²⁺/cm², bajo diferentes ángulos de implantación desde 15° hasta 75° con

respecto a la superficie de la muestra, utilizando el acelerador Pelletron del IFUNAM. Las implantaciones se realizan barriendo con el haz un área total de $10 \times 10 \text{ mm}^2$, dejando sin irradiar una parte de cada muestra, al utilizar una máscara adecuada [56].

El tamaño promedio de las partículas esféricas fue de 320 nm, con arreglos hexagonales compactos en monocapas. Así que de acuerdo con la simulación del programa SRIM [42], el alcance proyectado para iones de Si de 8 MeV es de $R_p = 4.7 \text{ }\mu\text{m}$, considerando la densidad de las partículas coloidales de SiO_2 como 2 g/cm^3 . Esto indica que los iones de Si atraviesan totalmente las partículas coloidales. Además, a esta energía el frenamiento electrónico es 200 veces mayor en magnitud que el nuclear.

Las muestras fueron implantadas modificando la platina que contiene las muestras, se fabricaron platinas con distintas inclinaciones para así lograr que el ángulo de incidencia del ion se modificara. El haz incidió con ángulos de 15° , 30° , 45° , 60° , 75° , respecto a la superficie de la muestra. Para analizarlas por SEM se observaron perpendicularmente al haz de irradiación, rotando la platina del microscopio.

Resultados y análisis

Después de la irradiación encontramos que las partículas inicialmente esféricas se deforman y se convierten en elipsoides oblatos en función de la afluencia utilizada y del ángulo de implantación. Se corrobora el proceso de deformación anisotrópica plástica, es decir, el incremento del diámetro de la partícula en la dirección perpendicular al haz y la contracción del diámetro de la partícula en la dirección paralela al haz. Las partículas se observan por SEM en la dirección perpendicular al haz de acuerdo con el esquema de la figura 3.14. También se muestra una micrografía de SEM con partículas oblatas, resultado de la irradiación.

Las partículas se deforman como resultado del incremento del diámetro en la dirección perpendicular al haz de irradiación y una contracción en la dirección paralela. El eje mayor D , de las partículas inicialmente esféricas con diámetro D_0 , crece a medida que aumenta la afluencia, para la irradiación a 8 MeV, hecha a distintos ángulos entre 15° y 75° . Se confirma el comportamiento del modelo de deformación anisotrópica plástica propuesto por Trinkaus, donde la deformación de las partículas aumenta con la afluencia, a una energía en la que domina el frenamiento electrónico [47]. Para evaluar la deformación de las partículas con respecto de la afluencia, se calcula el tamaño del eje mayor respecto al diámetro original D/D_0 y lo graficamos

contra la afluencia ϕ , para los diferentes ángulos en que llevamos a cabo la irradiación. Los resultados los podemos observar en la figura 3.15.

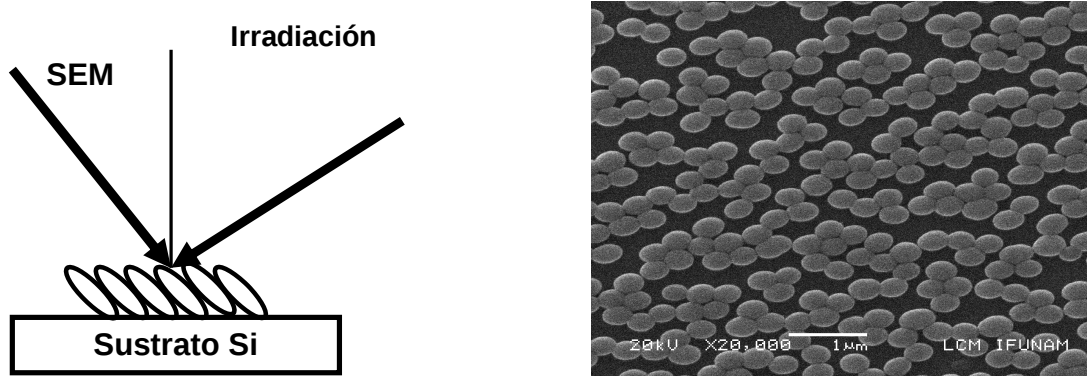


Figura 3.14. El esquema indica cómo se realiza la caracterización por SEM formando un ángulo de 90° con respecto al ángulo de irradiación. Micrografía de partículas coloidales de SiO_2 , irradiadas a 8 MeV, con una afluencia de $4 \times 10^{15} \text{ Si/cm}^2$, bajo un ángulo de 75° con respecto a la normal de la muestra.

Se puede observar que además del comportamiento esperado respecto de la afluencia, existe una dependencia entre el incremento en el eje mayor de la partícula oblata, y el ángulo de inclinación con que se lleva a cabo la irradiación. Se puede ver un comportamiento en el que la menor deformación es causada a 45° , y de ahí va aumentando para 30° , 15° , 60° y 75° , en ese orden. La figura 9.15 muestra ahora una normalización del eje mayor respecto del diámetro original y el mejor ajuste para los datos experimentales obtenidos, usando A constante para cada ángulo de irradiación. Al ajustar los datos experimentales a la línea que representa la función $D_0 e^{A\phi}$ [46] para cada ángulo de irradiación, se puede ver que los valores que mejor se ajustan son los obtenidos a 45° . De ahí todas las demás líneas muestran que los puntos iniciales si se ajustan, pero a medida que crece la afluencia la deformación crece más lentamente, ya no como una exponencial.

Posteriormente calculamos la tasa de deformación como $A = \frac{\Delta D}{\phi} = \frac{(D - D_0)}{\phi D_0}$ y se grafica en función de la afluencia a los diferentes ángulos de implantación (Figura 3.16). Se puede observar que la tasa de deformación A decrece con la afluencia, y es dependiente del ángulo de irradiación.

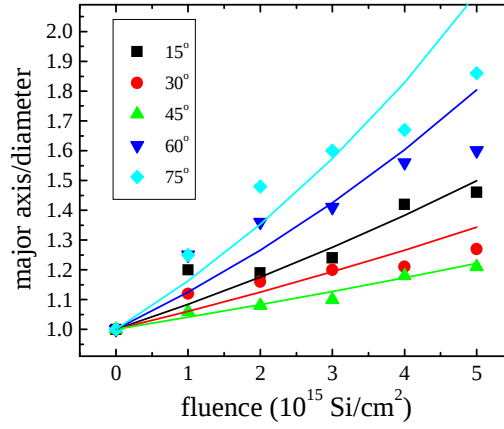


Figura 3.15. Cociente del eje mayor del elipsoide respecto al diámetro original, D/D_0 , en función de la afluencia de irradiación ϕ , a 8 MeV para los diferentes ángulos entre 15° y 75° . La línea continua corresponde a un ajuste exponencial del tipo $D = D_0 e^{A\phi}$.

La figura 3.16 indica cómo la tasa de deformación A decrece con la afluencia, aun cuando en todos nuestros cálculos siempre hablamos de una tasa de deformación constante, ya que ésta depende de las propiedades intrínsecas del material. Sin embargo los resultados de esta figura muestran que A para 45° , es la única que se mantiene como una función casi constante. Lo único que sí se puede observar es que la tasa de deformación es menor a 45° independientemente de la afluencia utilizada, y que a los otros ángulos la tasa de deformación cambia mucho más. La función exponencial hasta el momento utilizada ya no se ajusta a los datos experimentales obtenidos.

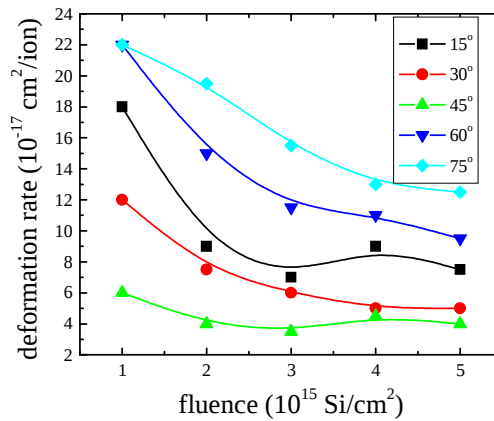


Figura 3.16 Tasa de deformación A en función de la afluencia (ϕ), a 8 MeV para los diferentes ángulos de irradiación entre 15° y 75° . Las líneas continuas simplemente nos sirven como guía.

La figura 3.17 nos muestra cómo se comporta A en función del ángulo para las distintas afluencias. El valor mínimo de la tasa de deformación ocurre a 45° para todas las afluencias, y se corrobora que el ángulo de implantación es determinante en la deformación de partículas coloidales de sílice. El valor de A presenta grandes variaciones para las diferentes afluencias y para ángulos distintos a 45° tampoco se mantiene constante. Es por esta razón que la tasa de deformación propuesta como una constante ya no se adapta con nuestros resultados experimentales. Ahora podríamos proponer una *tasa de deformación aparente* A_a , que dependería de las condiciones en las que son deformadas las partículas durante la implantación.

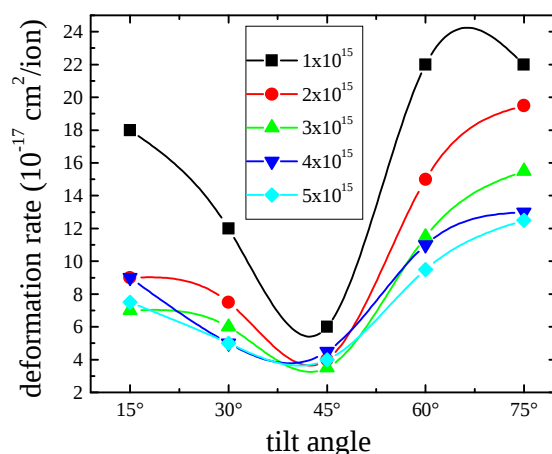


Figura 3.17. Tasa de deformación A en función del ángulo de irradiación, para las diferentes afluencias de implantación a 8 MeV. Las líneas continuas simplemente nos sirven como guía.

En experimentos hechos por T. van Dillen al deformar partículas coloidales de sílice, se observa cómo las partículas se deforman con una tasa de deformación alta y constante, para sus condiciones particulares de implantación: partículas coloidales de $1 \mu\text{m}$ de diámetro, energías de 2-16 MeV, iones de Au entre $2\text{-}11 \times 10^{14} \text{ ion/cm}^2$, y 77 K para la temperatura del sustrato durante la implantación [57]. También menciona un cambio en el ángulo de incidencia del haz sobre la partícula que está deformando, debido a que el ángulo que forman el eje mayor y el sustrato disminuye al estar siendo deformada. Se puede decir de forma simple que la partícula tiende a acostarse conforme la afluencia de irradiación aumenta, como se ve en la figura 3.18 [57].

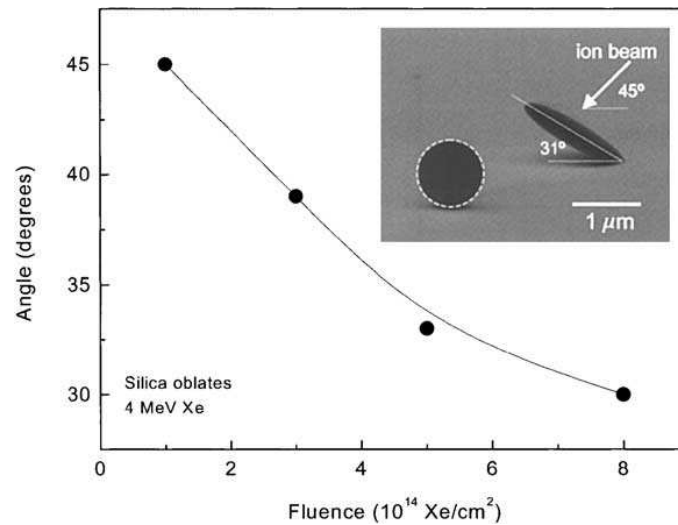


Figura 3.18. Durante la deformación de las partículas a 77 K el ángulo de incidencia del haz puede estar cambiando, debido a que la partícula cambia de ángulo durante la implantación [57].

Este efecto de inclinación que sufre la partícula, como se ve en la figura 3.18, depende de la afluencia, y se puede excluir a la fuerza de gravedad como causa. Dos diferentes causas son mencionadas: La primera es la transferencia de momentum de parte de los iones incidentes hacia la partícula, que tendría como consecuencia la rotación de ésta sobre su punto de contacto sobre el sustrato; la segunda sería un cambio gradual en la geometría en el área de contacto entre la partícula y el sustrato, debida a la expansión de la partícula. En partículas coloidales pequeñas, de tamaños de 290 nm, no se reportan cambios en el ángulo, y para coloides de 1 μm el efecto parece ser más como un efecto balístico [57].

Tomando en consideración los resultados de van Dillen y que las partículas coloidales son de 320 nm, si este efecto de inclinación se produce, es debido a que las afluencias son del orden de 10^{15} ion/cm². Esto trae consigo que si el ángulo de inclinación está variando debido a la cantidad de iones que son implantados, nuestra afluencia permitiría que teniendo partículas pequeñas, éstas se inclinen por la cantidad de iones incidentes. Para Trinkaus [47] la anisotropía del fenómeno de crecimiento depende específicamente de la orientación de la traza, y la deformación es producto de la contribución de cada traza individual que llega a la muestra.

III.6. El efecto *ion hammering* [48]

Como lo introduje en la sección III.3, el *ion hammering* es un modelo propuesto por Klaumünzer que explica la deformación de materiales amorfos, cuando son irradiados con iones pesados a baja temperatura (nitrógeno líquido), y está basado en la teoría propuesta por Trinkaus y

Ryazanov. Se considera un proceso en el que después de la deformación se conserva el volumen. Tomaré este modelo como una herramienta para explicar los cambios que se inducen durante la deformación a diferentes ángulos, tomando en cuenta las diferentes contribuciones que considera el modelo para evaluar la deformación anisotrópica plástica de las partículas coloidales de sílice.

El *ion hammering* se produce siempre y cuando se exceda un valor umbral del frenamiento electrónico. En sílice pura este umbral es de $S_e = 2.5 \text{ keV/nm}$, y estamos hablando de energías de implantación de algunos MeV/u. Considera la formación del *spike* térmico cuando el ion incidente genera una energía de excitación que es parcialmente convertida en calor, produciendo un gas caliente de electrones en torno a la trayectoria recta del ion. Si se da un eficiente acoplamiento entre el gas de electrones y los átomos del sólido, la red puede alcanzar una temperatura muy alta, hasta fundirse. Esto ocurre en sólo algunos picosegundos, y la rápida resolidificación viene entre 10-100 picosegundos, lo que hace que la traza deje un rastro de defectos en torno a su paso. La traza al incidir sobre el sólido amorfo puede ser vista como una inclusión viscoelástica, la cual genera una región fluida producto de un esfuerzo cortante, y el enfriamiento del *spike* térmico trae la relajación con la deformación del sólido. El *ion hammering* describe los cambios en la forma de la partícula a partir de un tensor de deformación $\dot{\epsilon}$ resultante del flujo iónico Φ . La presencia de tensiones mecánicas σ altera la relajación del esfuerzo cortante en la traza. La ecuación que describe estos procesos a baja temperatura, es la siguiente:

$$\dot{\epsilon} = A\Phi + k\Phi\sigma + \frac{D}{Dt} \left\{ \frac{1}{2G} \left[\sigma - \frac{\nu}{1+\nu} \text{tr}(\sigma)\delta \right] \right\} \quad \text{Ec. III.1}$$

En el primer término de la ecuación A es el tensor de deformación, y describe el *ion hammering* en ausencia de cualquier tensión. El segundo término se refiere al flujo viscoso newtoniano, y el tercer término es la ley de Hooke, con un modulo de rigidez G , cociente de Poisson ν , tomando en consideración que la deformación es producto del cambio en las tensiones con el tiempo.

Siguiendo los efectos que considera el *ion hammering*, otra fuente que limita la deformación de las partículas coloidales de sílice es el área de contacto que guarda la partícula con respecto al sustrato. Esta área es pequeña comparada con el tamaño de la partícula, y las tensiones que se producen están confinadas idealmente al punto de unión entre partícula y sustrato. Así que si consideramos a la partícula libre de tensiones durante la irradiación el tercer término de la ecuación III.1 se anula.

Por efecto puramente relacionado con el *ion hammering* (primer término de la ecuación III.1), la partícula sufre una inclinación causada por la transición entre el crecimiento del eje perpendicular al haz, y la contracción del eje paralelo. La inclinación se da como consecuencia del *ion hammering* y no tiene relación con una transferencia de momentum.

Otro proceso asociado al *ion hammering* es que la irradiación induce un flujo newtoniano viscoso (segundo término de la ecuación III.1). Este flujo contrarresta el *ion hammering* (libre de tensiones, primer término de la ecuación III.1), por lo que la deformación por *ion hammering* es frenada a altas afluencias.

De esta forma, si combinamos estos dos parámetros producto del *ion hammering*, tenemos como resultado que para altas afluencias como las que nosotros utilizamos, la partícula se inclinará más conforme se vaya irradiando, y la tasa de deformación disminuirá como producto del flujo viscoso que contrarresta al *ion hammering*.

Tomando en cuenta también el tamaño de partícula ya discutido en el capítulo III.3, si usamos para este experimento partículas más pequeñas de 320 nm, el *ion hammering* también disminuye a razón del tamaño de las partículas. Además de las grandes afluencias utilizadas, la variación en la curvatura de superficie de la partícula produce un estado de esfuerzos no hidrostáticos, debidos al flujo viscoso (segundo término de la ecuación III.1), que tienden a volver nuevamente a las partículas esféricas.

Al explicar Klaumünzer las limitaciones del modelo, sustituyendo los valores experimentales obtenidos por T. van Dillen, observa que la irradiación induce cambios en la viscosidad, y concluye que el término de flujo viscoso tiende a disminuir la tasa de deformación en valores poco menores al 12%. Sin embargo, como ya se discutió, para afluencias del orden de 10^{15} ion/cm² cobra importancia el término del flujo viscoso, disminuyendo la tasa de deformación debida al puro efecto asociado al *ion hammering*.

En resumen: El tamaño de partícula, el término de flujo viscoso, y la alta afluencia de implantación son factores que contribuyen a una disminución efectiva del efecto de *ion hammering*. Si a esto le aunamos que estamos implantando a temperatura ambiente (situación que ya tratamos y que sabemos que trae consigo una disminución de la viscosidad del material), tenemos como resultado que la deformación por *ion hammering* bajo nuestras condiciones experimentales no es aplicable cuantitativamente. Lo que si podemos decir al menos cualitativamente es que el modelo contribuye a identificar qué variables afectan a la deformación anisotrópica de las partículas coloidales de sílice.

Respecto las tendencias vistas para la deformación a diferentes ángulos, podemos utilizar el primer término de la ecuación del *ion hammering*, en su parte libre de otras fuentes de tensión, es decir como un esfuerzo deformante, en el que se produce la deformación permanente, y que cuantificamos simplemente como una elongación.

Para explicar la deformación a distintos ángulos se introducen algunos conceptos relacionados:

El **cizallamiento puro** (*pure shear*) es una deformación coaxial (los ejes de deformación de las partículas permanecen fijos) y, en sí misma, no rotacional. El término deriva de un estado particular de esfuerzo, que consiste en que el esfuerzo mayor es compresivo y el menor tensional y de la misma intensidad en valor absoluto, lo que provoca que los planos a 45° del esfuerzo mayor sólo sufran esfuerzos de cizalla.

También puede ser visto como cualquier deformación que produzca distorsión sin pérdida de volumen y que sea coaxial. Se produce acortamiento al menos en una dirección principal y alargamiento al menos en otra, estando estas direcciones siempre fijas a las mismas partículas materiales. Obviamente, un estado de esfuerzo de tipo cizallamiento puro, con esfuerzos de la intensidad suficiente y mantenidos constantes a lo largo de la deformación, daría lugar a una deformación de tipo cizallamiento puro, pero éste no es el único caso posible: Muchos otros estados de esfuerzo pueden dar lugar a una deformación de este tipo.

El **cizallamiento simple** (*simple shear*) es una deformación rotacional y no coaxial que transforma un cubo en un paralelepípedo. En una deformación de este tipo, todos los vectores de desplazamiento son paralelos entre sí. La dirección de los vectores de desplazamiento se denomina dirección de cizallamiento. De los tres ejes de la deformación, el eje intermedio no sufre elongación a lo largo del proceso deformativo. En efecto, los cizallamientos simples naturales se producen por deformación dúctil y, por tanto, continua.

Cuando el cizallamiento simple es homogéneo, una esfera que estuviera inscrita dentro de una caja se transformaría en un elipsoide. Su eje intermedio, *Y*, tendría la dirección perpendicular a la dirección de cizallamiento y estaría contenido en el plano de cizallamiento. Una circunferencia contenida en el plano perpendicular al de flujo que contiene a la dirección de cizallamiento se transforma en una elipse, cuyos ejes mayor y menor son los ejes *X* y *Z* del elipsoide de deformación.

Dado que el eje intermedio no sufre elongación a lo largo del proceso, los cizallamientos simples se suelen representar dibujando sólo el plano XZ. La deformación por cizallamiento simple puede ser heterogénea, para lo cual basta que el ángulo ψ cambie de unos puntos a otros.

La figura 3.19 muestra la diferencia entre un cizallamiento simple (izquierda), y un cizallamiento puro (derecha). En ambos casos se ha representado el plano XZ en el estado inicial, representado por un cuadrado y una circunferencia en su interior, y en tres estadios sucesivos. En el caso del cizallamiento simple, se indica el ángulo de cizalla, y los valores de las elongaciones cuadráticas de los ejes de la deformación finita en cada caso. Puede apreciarse a primera vista que el cizallamiento puro es coaxial y no rotacional, y que el cizallamiento simple es rotacional, pues el eje mayor de la elipse, se va tumbando a medida que la deformación progresa.

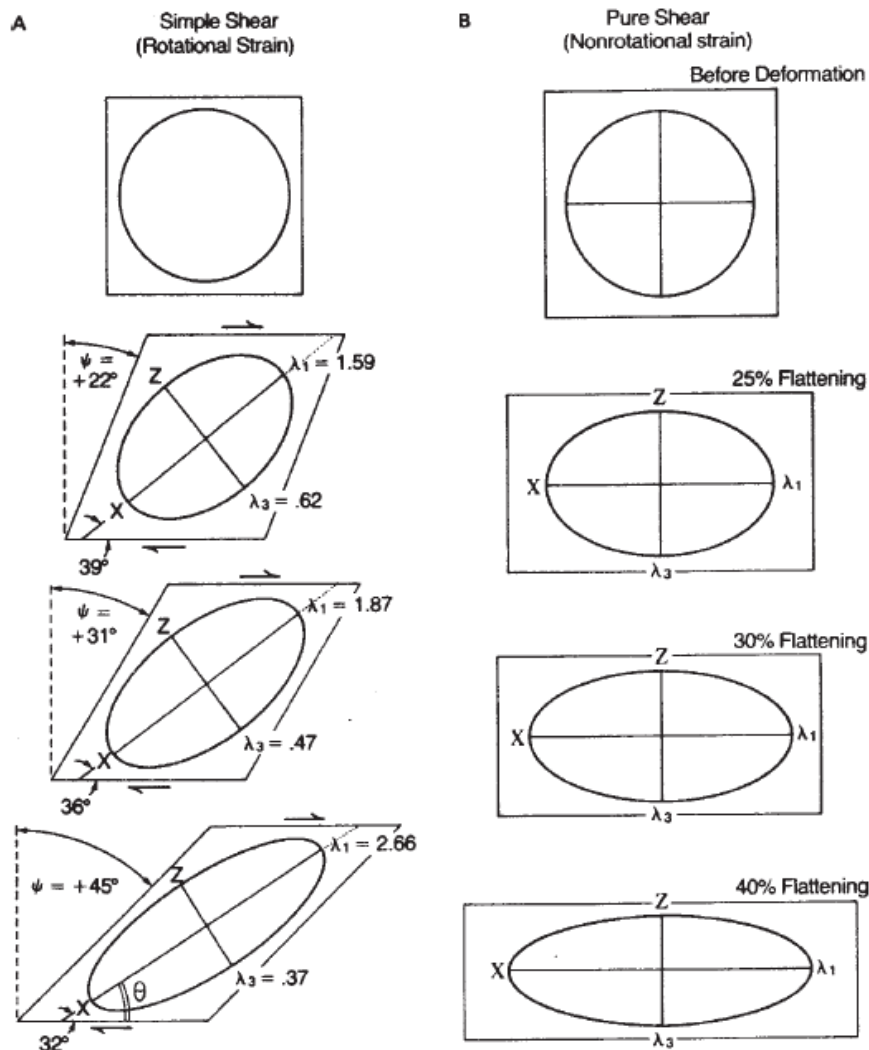


Figura 3.19. Diferencia entre un cizallamiento simple y un cizallamiento puro.

Una deformación puede combinar los dos mecanismos de cizallamiento en distintas proporciones. Un objeto esférico deformado homogéneamente se transformaría en un elipsoide en todos los casos, siendo muy difícil saber si sólo actuó uno de los dos mecanismos o los dos, y en este caso en qué proporción actuaron ambos.

Así es que podríamos hacer referencia a que el modelo de deformación por *ion hammering* se puede resumir como la combinación de los dos tipos de esfuerzos de cizallamiento, situación que traería como consecuencia la dependencia con el ángulo en que es llevado a cabo el esfuerzo. Esto en si no explica las tendencias en los diferentes ángulos pero podría explicar de forma simple como el *ion hammering* se puede resumir como simples deformaciones de objetos macroscópicos en los que el ángulo del esfuerzo que actúa sobre el material es determinante para la deformación. Los resultados de este experimento fueron publicados y se encuentran en la referencia [56].

III.7. Caracterización por PLPA

La presente sección se desarrolla con la finalidad de responder a un cuestionamiento, ¿las partículas coloidales de sílice cambian al ser irradiadas?, es decir ¿estamos obteniendo un material nanoestructurado producto de la implantación con iones pesados?, o sólo se da un cambio en la forma de la partícula que puede ser apreciado por medio de la microscopía?. Para responder a estas interrogantes recurrimos primeramente a una técnica comúnmente utilizada para saber cómo es la estructura de un material, la microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los resultados producto del TEM sólo indicaron lo que ya sabíamos, que las partículas poseen una estructura de tipo amorfo, así que recurrimos a una técnica innovadora, que nos permitió obtener respuestas a las interrogantes formuladas, la fotoacústica de láser pulsado (PLPA). Aun cuando no es la parte medular de esta tesis caracterizar los materiales por medio de esta técnica, por su carácter innovador si se hace indispensable una descripción de la misma.

III.7. Caracterización de nanopartículas coloidales de sílice por la técnica de fotoacústica de láser pulsado.

III.7.1. Introducción

El efecto fotoacústico fue observado por primera vez en 1880 por Bell [58], y básicamente consiste en la generación de señales acústicas en materiales, después de una excitación con luz modulada. Toda radiación lleva energía que se transporta desde un lugar (fuente) a otro (absorbedor). El estado de energía más baja de un sistema es el estado base o fundamental, los estados de mayor energía son los estados excitados, y su energía de excitación es la diferencia con respecto al estado base. Un sistema puede pasar del estado base a un estado excitado (excitarse), si absorbe la energía correspondiente, y de forma inversa desexcitarse si disipa la energía sobrante. Se puede inducir la excitación de un sistema proporcionándole la energía desde una fuente externa, siendo generalmente espontánea la desexcitación.

Haciendo un breve recuento histórico de la técnica fotoacústica, en las primeras aplicaciones de la técnica se utilizó luz solar modulada, después se usó luz blanca también modulada mecánicamente [59]. En general se usan lámparas cuyos espectros van desde el ultravioleta hasta el infrarrojo y cuyas potencias son del orden de los 1000 Watts. Para pulsar la luz se emplean moduladores mecánicos (obturadores que permiten modular desde 1 Hz hasta los 4000 Hz), que generan ondas acústicas de baja frecuencia. Si se cuenta además con un monocromador, dado que la luz blanca tiene un amplio espectro, se puede realizar un barrido en longitud de onda de la luz, obteniéndose la espectroscopía fotoacústica convencional desarrollada desde el siglo XX. Se trata de una técnica basada en la generación de una onda de calor en la superficie de la muestra, que se difundirá en el material y que dependerá de las propiedades termoelásticas del mismo. El comportamiento del material dependerá de la cantidad de luz absorbida (coeficiente de absorción óptica).

En la técnica que empleamos la fuente es un **láser pulsado** [60-62], con la ventaja de que sus pulsos pueden ser muy angostos temporalmente (μs – fs), generando una onda acústica que tendrá un espectro amplio, y así la señal puede analizarse en una amplia región del espectro.

Si irradiamos un material con pulsos de luz láser se puede distinguir entre dos casos que dependen de la potencia óptica aplicada sobre el material: El **régimen de ablación** y el **régimen termoelástico**. En el **régimen de ablación** la irradiación modifica la superficie debido a la densidad de potencia tan alta, ocurriendo fusión y evaporación, transfiriendo momento desde el material removido del sólido; las fuerzas generadas son normales a la superficie irradiada. En el

régimen termoelástico no se modifica la superficie irradiada, porque los pulsos láser son de baja potencia, la fuente acústica generada por el calor depositado en la superficie del material debido a la expansión térmica, está caracterizada por dos fuerzas dipolares paralelas a la superficie [63]. Es en el régimen termoelástico donde se lleva a cabo la caracterización de arreglos de nanopartículas en monocapas como en multicapas, puesto que es una técnica no destructiva.

Las señales que se miden son de naturaleza diferente a las de la radiación de excitación.

Si se utilizan pulsos electromagnéticos los procesos físicos involucrados son los siguientes: La energía del pulso electromagnético absorbida por el material, excitará a sus átomos y después de cierto tiempo éstos se desexcitarán decayendo en energía radiativa y no radiativa. Al final de todos los procesos lo que quedará será calor, y este calor expandirá la zona iluminada, que pasado un tiempo se contraerá. Como resultado tenemos una expansión-compresión que será la causa de la onda mecánica, la cual viajará dentro del material a la velocidad del sonido característica del material. Entre los sensores piezoeléctricos se pueden encontrar los que responden en frecuencias desde unos cuantos Hz hasta los de MHz. Además, el sensor puede utilizarse en un gran número de condiciones experimentales y es fácil de manejar.

III.7.2. La señal fotoacústica

En la fotoacústica de láser pulsado, al aplicarse luz modulada sobre el material de prueba, la energía cedida al material vía la absorción de ondas electromagnéticas genera esfuerzos dentro de él, provocando expansión y compresión en la zona iluminada del material y, por consiguiente, ondas acústicas, ocasionadas por la disipación en forma de calor de la energía proveniente de los decaimientos no radiativos.

Existen diversas formas de generación de señales acústicas para estudiar procesos como fotoluminiscencia, reacciones químicas, fotoelectricidad; donde la más común y adecuada es produciendo una expansión termoelástica del medio mediante una excitación pulsada o modulada. El uso del láser en la fotoacústica de láser pulsado tiene como ventajas: Manejo de una mayor energía, menor ancho de banda y direccionalidad. Es así que la distancia de propagación acústica durante el tiempo de excitación es típicamente mucho menor que las dimensiones de la muestra. El uso de un método de detección donde el detector está en contacto directo con la muestra a analizar, trae como consecuencia un alto grado de sensibilidad. Así que la relación señal a ruido (relación entre la señal acústica medida con el sensor, vista en el osciloscopio, ruido acústico aéreo y el ruido eléctrico que se puede introducir en la medición) es muy alta y en consecuencia la eficiencia

de detección también. Bajo estas condiciones se logra un buen acoplamiento entre muestra y detector y se puede evitar el calentamiento de la muestra (situación que permite trabajar con muestras pequeñas), minimizando efectos de difusión térmica. El ruido generado es muy bajo, debido a que se excita con pulsos de luz cortos y se detectan ondas ultrasónicas de alta frecuencia. Debido a estos bajos niveles de ruido es posible evitar cuidados adicionales que son necesarios para trabajos a bajas frecuencias, donde el ruido ambiente generado por vibraciones mecánicas, frecuencia de línea etcétera, es importante en este intervalo. Además la detección en resolución temporal, permite elegir convenientemente la parte de la señal a estudiar, donde se mejora aun más la relación señal/ruido [64].

III.7.3. Teoría

Patel y Tam [65] desarrollaron un modelo fenomenológico, el cual sigue siendo actual, pese a su generalidad. Este modelo se aplica a muestras que tienen una baja absorción óptica y el pulso de láser de excitación es suficientemente corto como para despreciar la difusión térmica. El punto de luz láser se supone de diámetro pequeño (enfocado) y homogéneo. La clave de este análisis es la conversión rápida de la energía absorbida en calor, por medio de procesos de desactivación no radiativos.

Podemos inducir cambios estructurales en un material debidos a la presión, reacciones químicas, en procesos de síntesis, etc. Para la situación de nuestro experimento en que estamos manejando un acoplamiento muestra-detector directo, la generación de una onda acústica por expansión térmica está determinada por la expansión $(\Delta V)_{th}$ del volumen calentado V_0 (resultado del calor depositado por la luz láser):

$$(\Delta V)_{th} = \frac{\beta H}{C_p \rho}, \quad (\text{Ec. III.2})$$

donde β es el coeficiente de expansión volumétrico, H es el calor depositado en el volumen V_0 , C_p es el calor específico a presión constante por unidad de masa y ρ es la densidad. Si las pérdidas térmicas de V_0 son despreciables en la ecuación III.2, la eficiencia acústica será:

$$M_{PA} = \beta / C_p \rho.$$

Si la eficiencia acústica, la absorción óptica, el cambio de la reflectividad de una muestra, cambian con el tiempo o posición, la señal fotoacústica también cambiará.

Si cambia la estructura del material es posible detectar estos cambios con la señal fotoacústica, lo cual causa cambios en el valor de M_{PA} , el coeficiente de absorción óptica o la reflectividad. Dado que la señal eléctrica generada en el transductor es proporcional a la presión, la amplitud de las señales acústicas viene dada por [66]:

$$PA = KE_{abs} \left[\frac{\beta}{C_p \rho} \right], \text{ (ec. III.3.)}$$

donde $E_{abs} = E_0 (1 - 10^{-A}) = E_0 (1 - e^{-\alpha l})$ es la energía absorbida, E_0 es la energía total del pulso láser y A es la absorbancia de la muestra a la longitud de onda de excitación, y K es una constante que incluye las propiedades termoelásticas del medio y la respuesta del detector.

Para el experimento realizado se tienen controlados varios de los parámetros involucrados como son: La energía de excitación y la constante instrumental completa K . Por lo tanto es de esperar que la parte de la ecuación III.2 que presente cambios sea la eficiencia acústica, $\beta / C_p \rho$.

Como los demás parámetros son prácticamente constantes, de este modo es posible detectar todo cambio estructural en la muestra.

III.7.4. Método de análisis de la señal fotoacústica

Las mediciones de señales fotoacústicas contienen los tres tipos de ondas generadas por el calor depositado por el pulso láser: Ondas longitudinales, transversales y de superficie. Las ondas longitudinales llegan primero dado que viajan en la dirección de la energía de excitación, y se detectan por el sensor colocado directamente detrás de la muestra, en la dirección de éstas. Las ondas de superficie llegan mucho tiempo después (órdenes de magnitud) y las ondas transversales llegan casi inmediatamente después de las longitudinales. La transversal se encuentra enmascarada por la longitudinal y los picos subsecuentes, que se deben a los rebotes de la señal en las caras de la muestra y del sensor. Así, la señal fotoacústica será la suma de longitudinales y transversales. La discriminación entre estas se puede realizar usando sensores rápidos (del orden de MHz), con lo cual es posible medir las constantes elásticas de los materiales de prueba.

En el análisis de señales fotoacústicas se deben considerar los siguientes parámetros: El tiempo de arribo, el nivel del primer máximo o del primer mínimo, el ancho de los picos y las posibles combinaciones de éstos.

III.7.5. Análisis de transformada de Fourier de las señales Fotoacústicas

Sea $PA(t, D1)$ la señal promedio de N señales generadas por cada pulso láser, a una dosis de implantación de iones $D1$ en un intervalo de tiempo t . Cuando este procedimiento se repite para diferentes dosis, se obtienen las funciones $PA(t, D1)$, $PA(t, D2)$, $PA(t, D3)$,... La función para determinar los cambios estructurales debidos a la dosis de implantación se basa en el modelo mostrado en la figura 3.20. En este modelo $h(t)$ representa la función de transferencia entre la señal del láser y la señal fotoacústica (PA). Las funciones $h(t)$ y $PA(t)$, para una dosis o energía dada (D_i), no cambian para pulsos sucesivos del láser. En cambio tendremos diferentes señales $PA_i(t)$ correspondientes a diferentes D_i , y de este modo tendremos reflejados en $PA_i(t)$ los cambios de $h(t)$ (denotados por $h_i(t)$), debidos a la dosis de implantación o la energía.

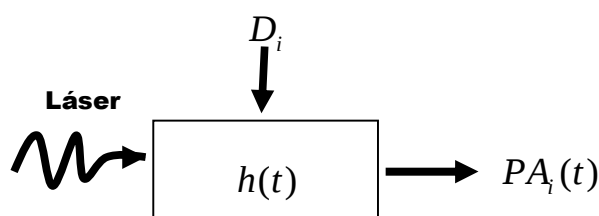


Figura 3.20. Modelo para las funciones de correlación

III.7.5. Análisis de transformada de Fourier

El análisis de Fourier es elemental para entender el comportamiento de las señales de sistemas. Este es el resultado de que los senosoidales son eigenfunciones de sistemas lineales variantes en el tiempo (LTI). Si pasamos cualquier senosoidal a través de un sistema LTI, obtenemos la versión escalada de cualquier sistema senosoidal como salida. Entonces, ya que el análisis de Fourier nos permite redefinir las señales en términos de senosoidales, todo lo que tenemos que hacer es determinar el efecto que cualquier sistema tiene en todos los senosoidales posibles (su función de transferencia), así tendremos un entendimiento completo del sistema. Así mismo, ya que podemos definir el paso de los senosoidales en el sistema como la multiplicación de ese senosoidal por la función de transferencia en la misma frecuencia, se puede convertir el paso de la señal a través de cualquier sistema de ser una convolución (en tiempo) a una multiplicación (en frecuencia), esto da el poder al análisis de Fourier.

Las cuatro transformadas de Fourier que forman parte de este análisis son: Series Fourier, transformada de Fourier continua en el tiempo, transformada de Fourier en tiempo discreto, y la transformada de Fourier discreta. Todas estas transformadas actúan esencialmente de la misma manera, al convertir una señal en tiempo en su señal equivalente en frecuencia (senosoidales). Sin

embargo, dependiendo en la naturaleza de una señal específica (por ejemplo, si es de tamaño finito o infinito, o si son discretas o continuas en el tiempo) hay una transformada apropiada para convertir las señales en su dominio de frecuencia.

III.7.6. Arreglo experimental [67]

La figura 3.21 muestra el diseño experimental del método de medición de las señales fotoacústicas. Se usa como fuente de luz pulsada un láser Nd:YAG de Continuum, modelo Surelite I a una frecuencia de repetición de 10 Hz, operando en 532 nm, con ancho de pulso de 5 ns.

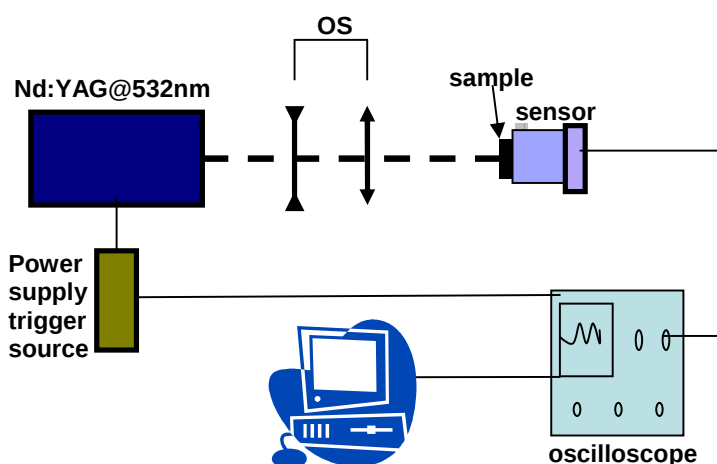


Fig. 3.21. Arreglo experimental para la detección de señales fotoacústicas.

Se analizaron muestras tanto de nanopartículas esféricas como deformadas, por el método de reflectancia difusa (figura 3.22). Una de las bandas con mayor absorción del SiO₂ coloidal depositado sobre sustratos de Si(100) se encuentra aproximadamente a los 540 nm, por tal motivo para la realización de los experimentos fotoacústicos se eligió excitar a 532 nm. Como transductor acústico se utilizó un piezoeléctrico PZT (zirconato- titanato de plomo), con una frecuencia de resonancia de 200 kHz. Este fue encapsulado en un conector BNC (diseño propuesto por Patel y Tam [65]), con dimensiones de 51 mm de largo y diámetro exterior de 9.5 mm. Se utiliza también un transductor ultrasónico de GE Inspection Technologies, con frecuencia central en 5 MHz.

Las señales generadas en las muestras debidas al láser se almacenan y visualizan en un osciloscopio TEKTRONIX TDS 540. Las señales se trasladan a una PC para su análisis. En cada experimento se describen las características de los parámetros de medición. La muestra se unió

directamente al detector PZT y al transductor ultrasónico, de acuerdo al tipo de experimento, usando un pegamento de contacto a base de cianocrilato; este pegamento es estable en el intervalo de temperatura de medición.

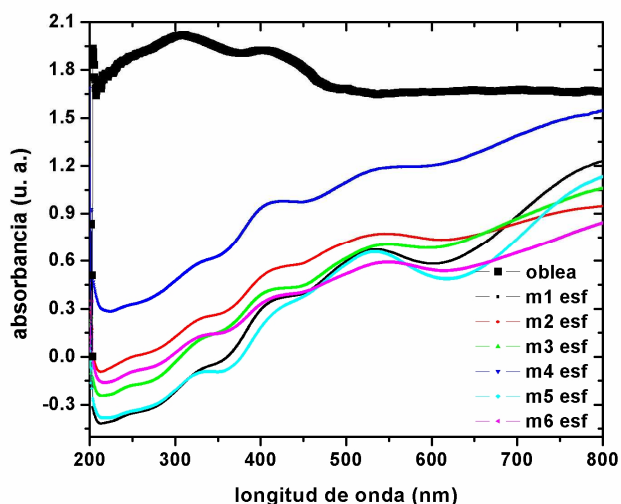


Figura 3.22. Espectros de Reflectancia Difusa, absorción óptica para sustrato de Si(100) y diferentes muestras con nanopartículas esféricas.

Las muestras analizadas poseen características comunes en cuanto al tamaño del sustrato sobre el cual están depositadas las nanopartículas y del tipo de depósito logrado. El área analizada, es decir, el *spot* del láser, es de aproximadamente 0.5 mm de diámetro. Además se asegura el enfoque sobre la región en la que la muestra posee nanopartículas arregladas de la forma deseada (situación que es constatada por SEM), cuidando que cada muestra posea características semejantes en la zona iluminada. Las señales fotoacústicas se miden como curvas de voltaje vs tiempo. La señal fotoacústica permanecerá invariable hasta que exista algún elemento que cambie las condiciones de equilibrio termodinámico del material. Así, cualquier cambio debido a cambios estructurales en el material a su vez origina cambios en los parámetros termoelásticos del material, que se verán como cambios en la señal fotoacústica.

III.7.7. Resultados experimentales y análisis

III.7.7.1 Primer experimento

“Modificación de los tiempos de arribo en función de la dosis de irradiación”

Primeramente se analizan muestras con nanopartículas irradiadas con iones de Si^{2+} a una energía de 6 MeV, a 45° y afluencias de 1.5×10^{15} , 3×10^{15} , 3.5×10^{15} , 4×10^{15} y 4.5×10^{15} Si/cm^2 . Las muestras corresponden a la misma reacción de síntesis, con nanopartículas de 520 nm de diámetro. Poseen características semejantes en el depósito obtenido, con la finalidad de garantizar la homogeneidad de los arreglos.

Se obtuvo la señal fotoacústica correspondiente al sustrato de Si(100), tratado por los métodos de limpieza ya descritos, pero sin depósito de nanopartículas. Así se observa el comportamiento de la señal generada sin nanopartículas en la superficie. En la realización de este experimento se utilizó un micrófono de 240 kHz para obtener una evolución de las muestras, comparando el grado de deformación por implantación, a la misma energía pero con diferentes afluencias. Con esto se garantiza que el sistema a analizar es siempre idéntico aun cuando cambie de muestra. Las características técnicas de la medición son: Potencia de la fuente del láser 1.2 kW, las mediciones se realizan en la escala de tiempo de 200 μs , el tiempo de muestreo es 4 ns/pto, y a 1 mV. La señal que se obtiene de estas muestras por el osciloscopio es suavizada y se puede observar en la figura 3.23.

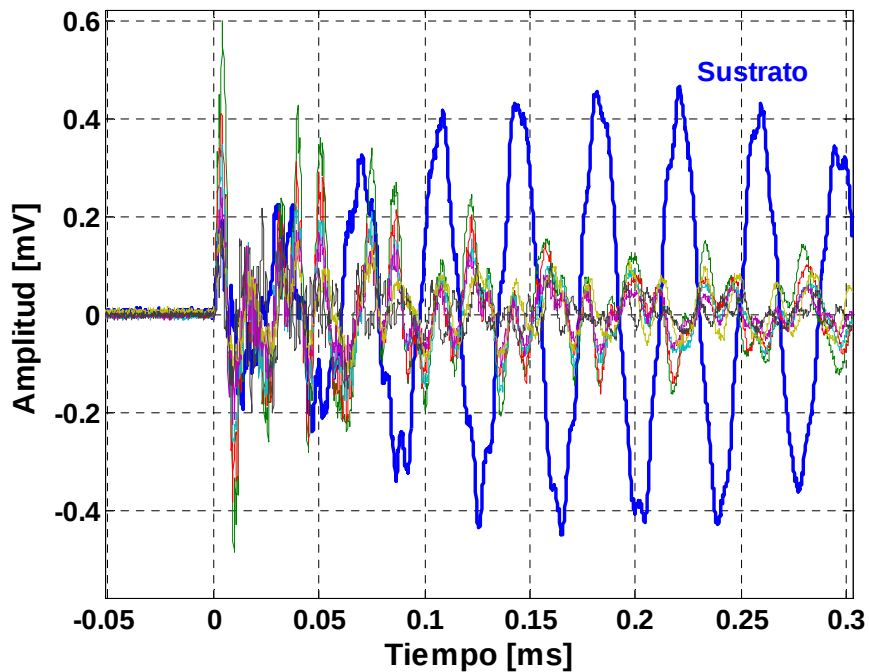


Figura 3.23. Señal en tiempo de sustrato (azul), nanopartículas esféricas (verde), nanopartículas deformadas a diferentes afluencias: 1.5×10^{15} (roja), 3×10^{15} (azul claro), 3.5×10^{15} (violeta), 4×10^{15} (amarillo) y 4.5×10^{15} Si/cm² (negro).

En la parte inicial de la señal no tenemos resolución debido al ruido estacionario que se introduce durante las mediciones. Este ruido inicia previo al cero de la medición y continúa en la parte inicial de la señal, así que se hace difícil estimar una medida de la velocidad del sonido de las muestras aunque sea de forma relativa, es decir, no hay resolución de cuanto se recorre en tiempo. Lo que si es evidente es cómo en la figura 3.23 las señales son diferentes. El sustrato presenta una señal inicial que contribuye en los primeros picos al total de la señal, siendo semejante a la de las muestras. Sin embargo conforme ésta avanza en aproximadamente 0.05 ms, la señal se vuelve de mucho mayor amplitud y diferente respecto a las que generan las muestras con nanopartículas.

Por otro lado, se observa que las nanopartículas esféricas dan una señal semejante a las muestras con nanopartículas deformadas, pero su amplitud es mayor en todo el espectro respecto de las deformadas. Es importante aclarar que la amplitud guarda una relación directa con la energía, pero no con la cantidad de material que se analiza, y que en la gráfica se encuentra normalizada con los valores de señal en la ordenada Y.

De la señal producida por las nanopartículas deformadas se aprecia entre mayor es la deformación, la señal se vuelve de menor amplitud y sufre un ligero desplazamiento en los picos principales o hasta desdoblamiento de algunos de éstos.

En la figura 3.24 se ve la parte inicial de la señal total obtenida del osciloscopio, con las curvas ya suavizadas. Si analizamos la primera onda que se observa después del ruido inicial, es bastante claro cómo la señal se va modificando de manera tal que la onda que produce la muestra con nanopartículas esféricas es de mayor amplitud, y conforme la dosis de deformación crece desde D1 (afluencia 1.5×10^{15} Si/cm²) hasta D5 (4.5×10^{15} Si/cm²) la amplitud disminuye.

Respecto al tiempo de arribo podemos decir que el comportamiento del máximo local es tal que, conforme vamos aumentando el grado de deformación, tiende a sufrir un corrimiento hacia un menor tiempo de arribo. No se puede hablar de una cuantificación de los tiempos de arribo para las diferentes muestras, pero lo que si se puede asegurar es que el máximo local inicial se encuentra a diferentes tiempos entre las muestras analizadas, lo que nos indica que los tiempos de arribo son distintos y, por ende la velocidad del sonido entre muestra y muestra es distinta.

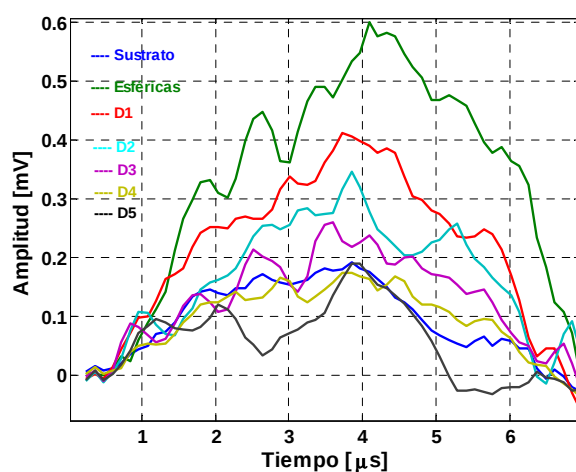


Figura 3.24. Inicio de señal en tiempo para diferentes afluencias. Curvas suavizadas.

Una forma de corroborar el comportamiento de las muestras en la figura 3.24 es la obtención del valor RMS (raíz cuadrática media). En la figura 3.25, la información se muestra como una relación entre la amplitud promedio y la afluencia de irradiación de las partículas [mV] vs [Si/cm²]. La raíz cuadrática media presenta una tendencia prácticamente lineal inversa. Para las partículas esféricas (sin irradiación) corresponde una energía de aproximadamente 0.325 mV, que es mayor respecto a la de las muestras irradiadas. Para la afluencia de 1.5×10^{15}

Si/cm^2 este valor es de 0.22 mV, y disminuye sistemáticamente hasta 0.07 mV para el caso de las partículas más deformadas con $4.5 \times 10^{15} \text{ Si/cm}^2$. Conforme tenemos partículas más deformadas la amplitud de la energía de vibración disminuye.

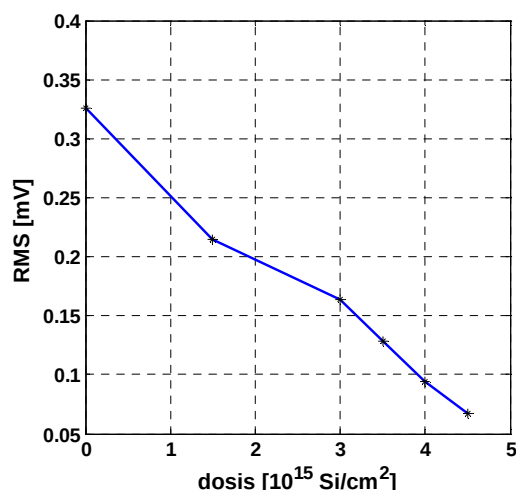


Figura 3.25. RMS de la primera señal en tiempo correspondiente a partículas esféricas y deformadas con iones de Si^{2+} de 6 MeV a distintas afluencias.

La Fotoacústica revela las diferencias entre las muestras: conforme encontramos partículas de mayor grado de deformación la señal se va corriendo de tal manera que las partículas más deformadas producen una señal con menor amplitud. La velocidad del sonido es distinta para las muestras que contienen partículas esféricas y aquellas deformadas a diferentes afluencias.

III.7.7.2. Segundo experimento

Analisis de espectros que muestran señales en frecuencia

Para este experimento se utilizaron muestras irradiadas a 6 MeV, 45° , y con afluencias de 1.5×10^{15} , 3×10^{15} , $5 \times 10^{15} \text{ Si/cm}^2$. Las muestras provienen de la misma síntesis, y tienen características semejantes en el depósito obtenido para que sean lo más homogéneas. La medición se llevó a cabo por medio de un sensor de alta frecuencia de 5 MHz (ancho de banda 0-50 MHz), con las siguientes características técnicas en el arreglo experimental: Potencia de la fuente láser 1.2 kV, análisis llevado a cabo a una resolución en frecuencia 1000 Hz, duración de la señal 1 ms, tiempo de muestreo 2 ns, las mediciones se realizan en la escala de tiempo de 100 μs , una razón de muestreo de 500 Msample/s.

Lo primero que obtenemos es la señal fotoacústica capturada directamente en el osciloscopio. A esta señal en tiempo se le trata matemáticamente, se le saca la transformada de Fourier, por medio de la matriz de datos que se obtiene, con uso del programa MATLABTM. Con

esto lo que logramos es obtener una señal en frecuencia que nos muestra los modos normales de vibración de la muestra.

Para este experimento se usó el sensor de alta frecuencia porque las frecuencias principales de vibración, es decir, las que corresponden al bulto que representa la muestra, se llevan la mayor cantidad de energía. Si continuáramos analizando sólo con el micrófono de 240 kHz obtendríamos señales que nos representan los modos normales de vibración del sistema sustrato con arreglo de partículas, pero en su conjunto. Sin embargo el objetivo es analizar los modos normales de vibración de las nanopartículas que se encuentran sobre el sustrato. Por lo tanto lo que conviene tomar en cuenta para llevar a cabo este análisis, son las señales que producen los modos de vibración de alta frecuencia.

La frecuencia fundamental de movimiento cambia conforme cambian las características del material, y esto se refleja en los modos normales de movimiento del sistema. La forma para observar en el espectro modos de vibración de algo más pequeño (es decir, haciendo referencia a los arreglos de nanopartículas), es analizando las señales del espectro que se hallan a mayor frecuencia.

Para lograr estas condiciones el láser ilumina la región analizada con pulsos muy cortos con alta energía, así se excita al sistema en un amplio intervalo de frecuencias. Se analizan las frecuencias muy altas para obtener información de los modos de vibración de los arreglos de las nanopartículas. Cabe recordar que el sistema siempre es idéntico aunque cambie de muestra durante todo el análisis.

Por ejemplo si se analiza la muestra y se toma en cuenta que la velocidad del sonido en el SiO₂ de la onda longitudinal es de 5968 m/s, y tomo en consideración un pico a una frecuencia de 30 MHz la longitud de onda correspondiente censará objetos de tamaño de 200 µm:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{5968 \text{ m/s}}{30 \times 10^6 / \text{s}} = 199 \times 10^{-6} \text{ m}.$$

En una longitud de aproximadamente 200 µm encontraremos alrededor de 400 nanopartículas que están vibrando, es así que obtenemos información de los modos normales de vibración de un conjunto de nanopartículas sobre el sustrato. Para la parte inicial del experimento lo que analizamos es el sustrato. Se obtiene la señal en frecuencia, se puede observar que ésta presenta picos amplios hasta aproximadamente 1 MHz, después de esta zona los picos son de menor amplitud, como se muestra en la figura 3.26.

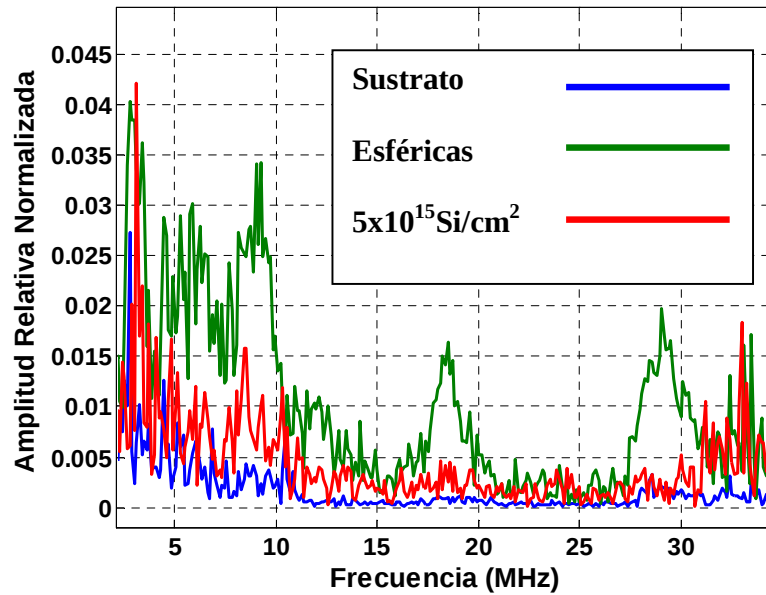


Figura 3.26. Señales fotoacústicas suavizadas correspondientes al sustrato, a la muestra con partículas esféricas y la aquella con partículas deformadas a 6 MeV con $5 \times 10^{15} \text{ Si/cm}^2$.

Una vez que se tiene la señal del sustrato obtenemos las señales correspondientes a una muestra con nanopartículas esféricas, y una con nanopartículas deformadas con una fluencia de $5 \times 10^{15} \text{ Si/cm}^2$. La figura 3.26 muestra las señales suavizadas en frecuencia que se obtuvieron. Se puede observar claramente las diferencias en la señal de sustrato, partículas esféricas, y partículas deformadas. Como ya se indicó el sustrato no muestra señales de una amplitud significativa si nos fijamos en los picos de ultra-alta-frecuencia.

Hay un máximo local bastante significativo a aproximadamente 18 MHz que en la muestra de nanopartículas esféricas es amplio, para las partículas deformadas este no es visible prácticamente. La señal de las partículas esféricas a 28 MHz muestra un máximo local interesante, ya que este aparece en la señal de las partículas deformadas, pero de menor amplitud y con un desplazamiento hacia los 31 MHz. Teniendo como antecedente esta información de la señal alrededor de los 31 MHz lo conveniente es llevar a cabo un análisis de muestras deformadas con otras fluencias y corroborar la existencia de este comportamiento. Para esto lo que se realizó fue el análisis de muestras con dosis de irradiación de 1.5 y $3 \times 10^{15} \text{ Si/cm}^2$. Esta información es anexada a la del análisis previo y los resultados se muestran en la figura 3.27.

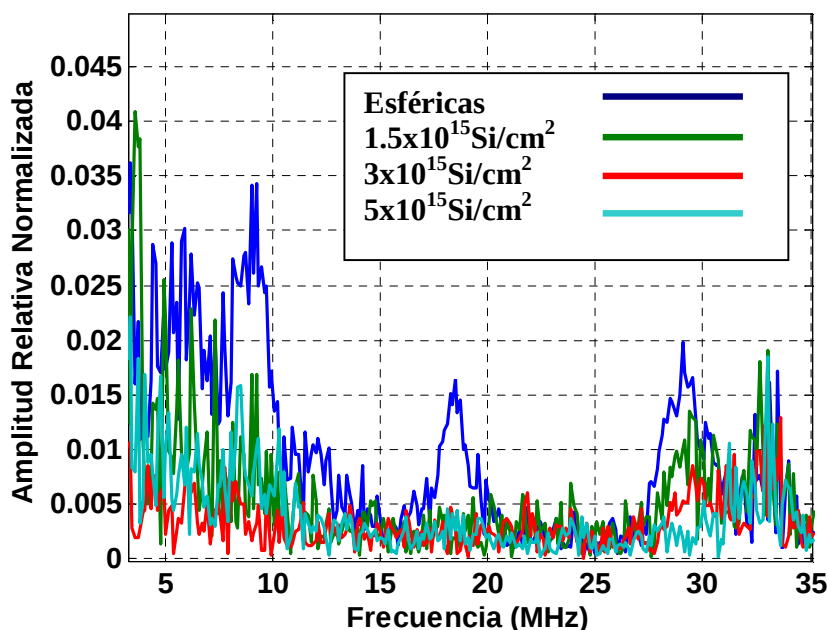


Figura 3.27. Señales fotoacústicas suavizadas en frecuencia correspondientes a muestras irradiadas a 6 MeV y 45^0 , con diferentes dosis.

Se observa que para muestras con partículas no irradiadas, este máximo local inicia a 28 MHz con las partículas esféricas. Claramente se presenta también para las muestras irradiadas con afluencias de 1.5 , 3 , y 5×10^{15} sólo que desplazado hacia una frecuencia mayor, llegando a ser para las partículas con mayor grado de deformación hasta 31 MHz el corrimiento de la señal. El análisis de esta señal y su evolución temporal nos habla además de la reproducibilidad del experimento, cómo es que la señal en frecuencia se ve modificada, en la medida que las partículas sufren un mayor grado de deformación con la irradiación, alterando los modos de vibración de acomodados de nanopartículas, y por tanto se puede aseverar el cambio estructural existente entre partículas esféricas y partículas deformadas, en diferente grado.

III.7.7.3. Tercer experimento

“Análisis de espectros en frecuencia y de tiempos de arribo de una muestra con nanopartículas depositadas en monocapa”

Llevamos a cabo el análisis de una muestra depositada en forma de monocapa de partículas de sílice la cual es totalmente homogénea en una superficie aproximada de $2 \times 5 \text{ mm}^2$. Las partículas fueron deformadas con una energía de 4 MeV, a 45° y $4 \times 10^{15} \text{ Si/cm}^2$. La deformación se pudo constatar a través de SEM. Es importante aclarar que la tasa de deformación a 4 MeV es

diferente, respecto a la deformación que sufrieron partículas deformadas a 6 MeV [51], que es la energía utilizada en las muestras analizadas anteriormente. El tamaño promedio de las partículas de todas las muestras a analizar es igual. Se obtuvo la señal en frecuencia y se suavizó; tanto para las muestras con partículas esféricas, como con partículas irradiadas.

El comportamiento de la señal en frecuencia para el sustrato ya es conocido, se anexó a la gráfica para ser comparado con la señal de partículas esféricas y partículas deformadas, los resultados se observan en la figura 3.28. El máximo local observado aproximadamente a 18 MHz del análisis anterior, ahora es de mayor amplitud para el caso de partículas deformadas, y para esféricas disminuye bastante su amplitud. El siguiente máximo local que analizamos correspondía a la señal aproximadamente a 30 MHz. Moviéndonos en el intervalo en el que podría reproducirse esta señal vemos que ahora hay dos señales bastante significativas, una en aproximadamente 23 MHz y otra en 28 MHz. Aquí no resulta claro cual podría ser el posible pico que tuviera semejanza con el comportamiento de las otras muestras. Sin embargo, si nos fijamos en las señales cercanas a 30 MHz, la señal es parecida entre partículas esféricas y partículas deformadas. Se observa como la señal de las deformadas se achata, pero en menor grado respecto al anterior análisis; esto puede deberse a que en las partículas deformadas a 4 MeV la tasa de deformación es menor.

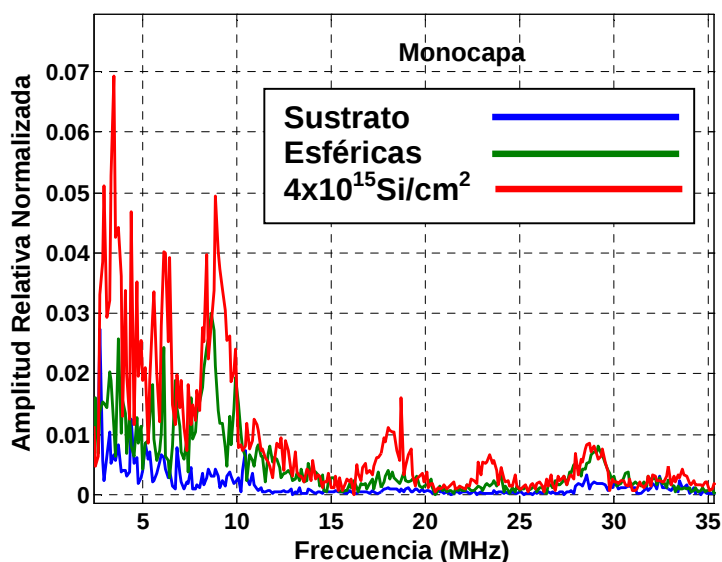


Figura 3.28. Señales fotoacústicas en frecuencia suavizadas, correspondientes a muestra depositada en monocapa e irradiada a 4 MeV, 45°, con afluencia $4 \times 10^{15} \text{ Si/cm}^2$.

El comportamiento de la señal en frecuencias de partículas esféricas, partículas deformadas y sustrato, depositadas en una monocapa continua siendo diferente. Por lo que los modos normales

de vibración del sistema sustrato-partículas, son distintos, lo que también indica que si garantizamos que el sistema es el mismo, y lo que cambia es la forma de las partículas, la señal se está alterando debido al cambio estructural que tienen las nanopartículas al ser irradiadas. Para corroborar este comportamiento se realiza el análisis de la señal en tiempo para la monocapa, (figura 3.29).

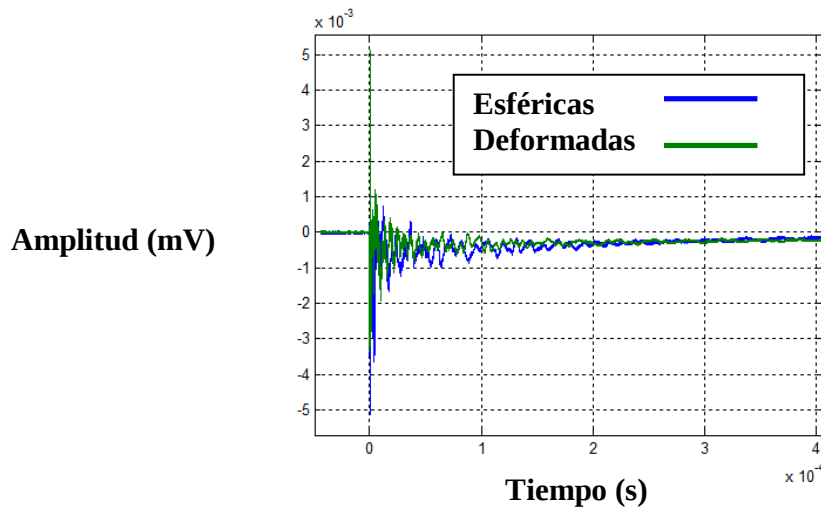


Figura 3.29. Se muestra la señal en tiempo sin procesar para nanopartículas esféricas (azul) y deformadas a 4 MeV con una fluencia de $4 \times 10^{15} \text{ Si/cm}^2$ (verde) en monocapa.

Al espectro se le trata con herramientas de procesamiento de la señal, se saca la transformada de Hilbert y se aplica un análisis con wavelets, (Figura 3.30). Este procesamiento detecta la máxima razón de cambio en las señales tanto de partículas esféricas como deformadas. Se logra eliminar el ruido de fondo y ahora se puede dar un valor al tiempo de arribo de las señales, tanto de partículas esféricas como deformadas, para diferenciar cómo cambia la velocidad del sonido en ambos sistemas.

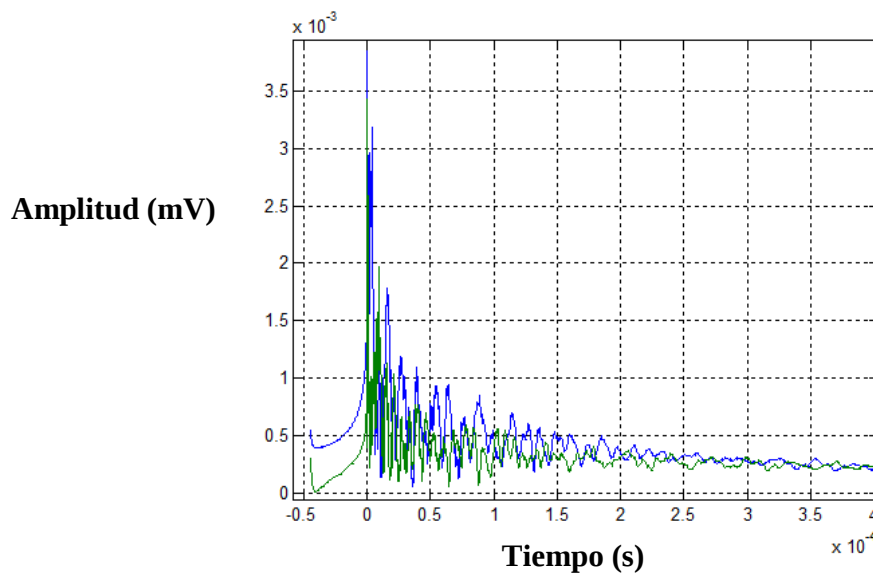


Figura 3.30. Señal procesada, por transformada de Hilbert y con análisis de wavelets (db5).

De la figura 3.30 se tiene que el valor de la máxima razón de cambio para el sistema sustrato-nanopartículas esféricas, es de 4.4304×10^{-5} s, y para sustrato-nanopartículas deformadas es 4.4048×10^{-5} s. Esto nos da una diferencia en el tiempo de arribo de $2.56 \mu\text{s}$. Con esto se confirma que hay un cambio en las velocidades del sonido, en nanopartículas esféricas y deformadas.

CONCLUSIONES

Con la modificación propuesta al proceso Stöber se sintetizaron partículas coloidales de sílice del tamaño deseado para cada experimento que se realiza, ya que se logró un control muy preciso sobre los parámetros de síntesis que permiten obtener tamaños y distribuciones uniformes de partículas. En cuanto al depósito sobre sustratos de silicio, el método se mejoró con la implementación de la técnica por *spin coating*, como lo ejemplifican los depósitos de monocapas de partículas de sílice de tamaño macroscópico utilizados en los experimentos de caracterización por fotoacústica de láser pulsado.

En la primera serie de experimentos logramos deformar partículas de sílice de 300 nm de diámetro, al irradiarlas a temperatura ambiente con iones de Si, Ti, Pt y Au de 4 MeV con una afluencia de 4×10^{15} ion/cm². Se pudo concluir que se causa una mayor deformación al utilizar iones de Si, Ti, Pt y Au en ese orden, ya que el frenamiento electrónico es dominante a esa energía y afluencia. Por tanto, el ion con un mayor valor de frenamiento electrónico es el que causa una mayor deformación anisotrópica plástica, lo que confirma el modelo del *spike* térmico propuesto por Trinkaus.

Para la segunda serie de experimentos irradiamos partículas de tamaños distintos (520 y 775 nm) con iones de Si a 4 y 6 MeV. La deformación que, como ya dijimos, se debe al frenamiento electrónico del ion durante la implantación, aumentó con la afluencia del ion. También se observó que las partículas más grandes se deforman más que las chicas, proceso que puede ser explicado como una tensión de origen no hidrostático debida al flujo viscoso producido durante el *spike* térmico, situación que tiende a volver a las partículas hacia su estado esférico. Este comportamiento se pudo confirmar tomando como referencia los cálculos hechos por Klaumunzer, que indican que los esfuerzos hidrostáticos en partículas grandes son menores y la deformación es mayor. Hasta aquí concluimos que la deformación depende no solamente del tipo de ion, energía y afluencia de irradiación, sino también del tamaño de partícula.

Respecto a la deformación hecha a diferentes energías, los resultados que obtuvimos se contraponen a los modelos desarrollados desde Trinkaus, e implementados por Klaumunzer en su modelo de *ion hammering*, en el que básicamente la deformación es un producto que combina la energía y la afluencia, y que por tanto se puede ver como responsable principal al frenamiento electrónico. El resultado que se obtuvo indica lo contrario a este comportamiento, es decir, al aumentar la energía la deformación fue menor para un tamaño de partícula específico (520 nm).

Un factor determinante en este proceso es la temperatura de implantación, ya que a diferencia de los resultados que propone el grupo de A. Polman, nuestras condiciones de implantación son a temperatura ambiente, situación que trae consigo contribuciones al proceso de deformación de las partículas provenientes de fenómenos como densificación del material, disminución de la viscosidad y un efecto aditivo debido al flujo iónico. La densificación es producto de la implantación, ya que la traza hace que cambien los ángulos de enlace en la red de sílice, y esto se logró a afluencias del orden que manejamos (10^{15} ion/cm²), donde al estar cambiando los ángulos de enlace en la red, el material sufre densificación.

Estos cambios en la red son caracterizados usando la técnica PLPA a través del análisis de los tiempos de arribo de la señal fotoacústica, en el caso de partículas esféricas y deformadas a diferentes energías y afluencias, con lo que se comprueba que la estructura en el material cambia. La densificación produce un aumento en la densidad del material durante la implantación y, según el modelo de Trinkaus, la densidad y el cambio en la viscosidad producidos durante la irradiación son independientes de la energía. Así que si disminuye la viscosidad, la tensión que causa la traza se puede relajar y tenemos una menor eficiencia en el proceso de deformación.

También durante la irradiación se induce un flujo plástico newtoniano, proceso que se contrapone a la deformación, así es que a nuestra temperatura de implantación promovemos este flujo plástico y por tanto la tasa de deformación disminuye. La irradiación reduce la viscosidad del material por efecto del *spike* térmico que rompe enlaces químicos en su trayectoria, y esto induce una relajación de la traza que encuentra una menor compresión a su paso.

Los defectos son producto del *spike* térmico, y estos son independientes de la temperatura de la muestra, pero una vez que llega el ion y choca, la aniquilación de defectos sí depende de la temperatura de la muestra. En condiciones de temperatura ambiente la aniquilación de estos defectos es más rápida. El decremento en la tasa de deformación conforme aumenta la temperatura puede deberse a una relajación parcial de la tensión dentro de la traza, antes de la llegada del siguiente ion y su interacción con el material.

El umbral energético para causar deformación depende de la isotropía de la cascada de colisión, se da en la transición de una forma más o menos isotrópica, para una baja energía de irradiación a la cual no ocurriría deformación, hacia una más anisotrópica, en la que se forma el *spike* térmico. Para que haya *spike* térmico la traza tiene que ser anisotrópica.

En la siguiente serie de experimentos las muestras se irradiaron con iones de Si a diferentes ángulos de incidencia y se pudo observar que para 45°, la tasa de deformación *A* se mantiene más

o menos constante y, en este caso, se podría hablar de una tasa de deformación intrínseca del material. Sin embargo, al variar los ángulos de incidencia de los iones, esta tasa de deformación ya no se mantiene constante y se vuelve una variable.

Los cambios en la deformación debidos a la variación del ángulo de incidencia sólo pudieron deberse al efecto combinado de un proceso de cizallamiento y el efecto de *ion hammering*, el cual hace que la partícula tienda a acostarse durante la deformación. El efecto de inclinación se produce para una afluencia del orden de 10^{15} ion/cm². Esto trae consigo que el ángulo de inclinación varíe debido a la cantidad de iones implantados, y como éstos inciden en diferentes direcciones, la magnitud de este efecto de inclinación de la partícula varía también. La partícula tiende a inclinarse debido al efecto *ion hammering* y no a una transferencia de momentum de parte del ion. Para altas afluencias como las que nosotros utilizamos, la partícula se inclina más conforme se va irradiando.

El tamaño de partícula, el término de flujo viscoso y la alta afluencia de implantación son factores que contribuyen a una disminución efectiva del efecto de *ion hammering*. Si a esto le aunamos que implantamos a temperatura ambiente (se disminuye la viscosidad del material), la deformación por *ion hammering* bajo nuestras condiciones experimentales no es aplicable cuantitativamente.

Para determinar si se da o no un cambio estructural en las partículas tras la irradiación, recurrimos a la fotoacústica de láser pulsado, y por medio de esta técnica logramos seguir los cambios estructurales que induce la deformación tanto a diferentes afluencias como energías. El análisis de la señal en tiempo indica cómo el tiempo de arribo de la señal fotoacústica decrece en amplitud y sufre un corrimiento conforme la deformación de la partícula se incrementa. El análisis del RMS de la señal indica que los tiempos de arribo son distintos y por ende, la velocidad del sonido entre muestra y muestra es distinta. Conforme tenemos partículas más deformadas, la amplitud de la energía de vibración disminuye.

Al realizar un análisis de espectros en ultra alta frecuencia los resultados indican claramente que las señales generadas por el sustrato, las partículas esféricas y las deformadas son diferentes. El sustrato no muestra señales en esta zona del espectro.

Al analizar muestras deformadas a diferentes afluencias y a una misma energía, la señal en frecuencia se ve modificada. En la medida que las partículas sufren un mayor grado de deformación con la irradiación, se alteran los modos de vibración de acomodados de partículas, y por tanto se puede hablar del cambio estructural existente entre partículas esféricas y deformadas.

Del análisis de la monocapa de partículas de sílice se observa que el comportamiento de la señal en frecuencias de partículas esféricas, partículas deformadas y sustrato continúa siendo diferente. Por lo tanto, los modos normales de vibración del sistema sustrato-partículas, son distintos. Si se cambia la forma de las partículas, la señal se altera debido al cambio estructural que tienen las partículas al ser irradiadas.

El haber utilizado diferentes variables durante los experimentos permitió haber ido más allá del modelo teórico manejado hasta el momento, nos hizo conocer más de los fenómenos asociados a la implantación de iones sobre materiales amorfos, y la interconexión que guardan estos entre si, pudiendo llegar a ver que es la suma de todas las posibles contribuciones de estas variables las que hacen que el material se comporte de una forma u otra.

A partir del control del depósito, tamaño y deformación de las partículas coloidales de sílice se han logrado obtener mascarillas, con las que se ha desarrollado nanolitografía por esferas, este proceso ha sido aplicado para obtener patrones ordenados de nanopartículas de plata, las cuales pueden tener diversos usos, debido a sus propiedades ópticas. Este trabajo actualmente se está desarrollando y se espera, llegar a obtener nanoestructuras que por los métodos tradicionales de microelectrónica, no son posibles.

Otro desarrollo a partir de estas investigaciones es la aplicación de la técnica de fotoacústica de láser pulsado en depósitos de partículas, ya que esta solo había sido aplicada en películas delgadas, situación que trae como evidencia una nueva forma de analizar arreglos de nanopartículas y sus propiedades mecánicas.

Referencias

- [1] J. Rickards Campbell “La Física de las Radiaciones en Materia”, Editado por la Dirección General de Divulgación de la Ciencia, UNAM, 1ª. Edición, 2001.
- [2] E. Snoeks, A. van Blaaderen, T. van Dillen, C.M. van Kats, M.L. Brongersma, A. Polman, *Adv. Mater.* **12**, 1511 (2000).
- [3] N.D. Denkov, O.D. Velev, P.A. Kralchevsky, I.B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, *Langmuir* **8**, 3183 (1992).
- [4] F. Burmeister, C. Schäfle, T. Matthes, M. Böhmisch, J. Boneberg, P. Leiderer, *Langmuir* **13**, 2983 (1997).
- [5] J.W. Haus, H.S. Sözüer, R.J. Inguva, *J. Modern Optics* **39**, 1991 (1992).
- [6] S. Klaumünzer, *Nucl. Instr. and Meth. B* **215**, 345 (2004).
- [7] L. Cartz, F.G. Karioris, R.A. Fournelle, *Radiat. Effects* **54**, 57 (1981).
- [8] S. Klaumünzer, G. Schumacher, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1987 (1983).
- [9] S. Klaumünzer, M.-d. Hou, G. Schumacher, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 850 (1986).
- [10] S. Klaumünzer, Changlin Li, G. Schumacher, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 97 (1987).
- [11] M.D. Hou, S. Klaumünzer, G. Schumacher, *Phys. Rev. B* **41**, 1144 (1990).
- [12] A. Benyagoub, S. Löffler, M. Rammensee, S. Klaumünzer, G. Saemann-Ischenko, *Nucl. Instr. and Meth. B* **65**, 228 (1992).
- [13] T. van Dillen, A. Polman, W. Fukarek, A. van Blaaderen, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 7 (2001).
- [14] E. Snoeks, A. van Blaaderen, T. van Dillen, C.M. van Kats, A. Polman, *Nucl. Instr. and Meth. B* **178**, 62 (2001).
- [15] T. van Dillen, A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 21 (2003).
- [16] M.T. Toral, *Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos*, Ed. URMO, España, 1973
- [17] I.M. Lifshitz, V.V. Sylozov, *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 35 (1961).
- [18] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of sol-gel Processing*, Academic Press, Boston, 1990.
- [19] S.C. Glotzer, M.J. Solomon, *Nature Materials* **6**, 557-562 (2007).
- [20] J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, *Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications. Coordination Chemistry Reviews*, **248**, 1870 (2005).
- [21] Y. Yin, Y. Xia, *Advanced Materials* **13**, 267-271 (2001).

- [22] S.M. Yang, S.H. Kim, J.M. Lim, G.R. Yi, *Journal of Materials Chemistry* **18**, 2177-2190 (2008).
- [23] P.A. Buining, C. Pathmamanoharan, J.B.H. Jansen, H.N. Lekkerkerker, *Journal of the American Ceramic Society* **74**, 1303-1307 (1991).
- [24] A.M. Wierenga, T.A.J. Lenstra, A.P. Philipse, *Colloids and Surfaces A* **134**, 359-371 (1998).
- [25] van der Zande, B.M.I.; Bohmer, M.R.; Fokkink, L.G.J.; Schonenberger, C., *Langmuir* **16**, 451-458 (2000).
- [26] C.C. Ho, A. Keller, J.A. Odell, R.H. Ottewill, *Colloid and Polymer Science*, **271**, 469-479 (1993).
- [27] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
- [28] E.R. Pohl, F.D. Osterholtz, in *Molecular Characterization of Composite Interfaces*, (Eds. H Ishida and G. Kumar), Plenum, New York, 1985, p. 157.
- [29] J.A. Brinkman, *J. Appl. Phys.* **25**, 961, (1954)
- [30] S.E. Johnson, J.A. Deiters, R. Day, *J. American Chemical Society* **111**(1989) 3250.
- [31] Klaumünzer S., *NIMB*, **244**, 1-7 (2006)
- [32] D.A. Thompson, *Radiation Effects*, **56**, 105-150 (1981).
- [33] J.A. Brinkman, *J. Appl. Phys.* **25**, 961 (1954).
- [34] J.A. Brinkman, *Amer. J. Phys.* **24**, 246 (1956).
- [35] P. Sigmund, *Appl. Phys. Letts.* **25**, 164 (1974).
- [36] J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharff, *Mat. Phys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, **36**, no.10, (1968)
- [37] F. Seitz, J.S. Koehler, *Progress in Solid State Physics* **2**, 305 (1956)
- [38] AnaliSYS versión 3.2 (build 809) de Soft Imaging System GMBH, distribuido en México por Tecnología y equipamiento.
- [39] <http://mse.iastate.edu/microscopy/home.html>
- [40] <http://stm2.nrl.navy.mil/how-afm/how-afm.html>
- [41] Ulises Morales Muñoz “Síntesis de nanopartículas coloidales de Sílice y su caracterización por SEM y AFM”. Tesis de Licenciatura en Química, Facultad de Química, UNAM, agosto 2005.
- [42] J.P. Biersack, J.F. Ziegler, “*Stopping and Range of Ions in Matter*” (SRIM), 2008 www.srim.org
- [43] J.C. Cheang-Wong, U. Morales, A. Oliver, L. Rodríguez-Fernández, J. Rickards, *Nucl. Instr. and Meth. B* **242**, 452-454 (2006).
- [44] H. Trinkaus, A.I. Ryazanov, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5072-5075 (1995).

- [45] T. van Dillen, A. Polman, C.M. van Kats, A. van Blaaderen, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003).
- [46] J.C. Cheang-Wong, U. Morales, E. Reséndiz, A. Oliver, L. Rodríguez-Fernández, *J. of Non-Crystalline Solids* **353**, 1925–1929 (2007).
- [47] H. Trinkaus, *Nucl. Instr. and Meth. B* **146** (1998) 204-216
- [48] S. Klaumünzer, *Nucl. Instr. and Meth. B* **215** (2004) 345-352
- [49] T. van Dillen, E. van der Giessen, P. R. Onck, A. Polman, *Phys. Rev. B*, **74**, (2006).
- [50] S. Klaumünzer, A. Gutzmann, *Nucleonika* **39**, 25 (1994).
- [51] J.C. Cheang-Wong, U. Morales, E. Reséndiz, A. López Suárez, *J. of Nanoresearch* **5**, 61 (2009).
- [52] E. Snoeks, A. Polman, C.A. Volkert, *Appl. Phys. Lett.* **65**, (1994) 2487
- [53] R.A.B. Devine, *Nucl. Instr. and Meth. B* **91**, 378, 1994.
- [54] M.L. Brongersma, E. Snoeks, A. Polman, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, (1997), 1628.
- [55] M.L. Brongersma, E. Snoeks, T. van Dillen, A. Polman, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, (2000), 59.
- [56] J.C. Cheang-Wong, U. Morales, E. Resendiz, A. López Suárez, L. Rodríguez-Fernández, *Nucl. Instr. and Meth. B* **266**, 3162 (2008).
- [57] T. van Dillen, E. Snoeks, W. Fukarek, C.M. van Kats, K.P. Velikov, A. van Blaaderen, A. Polman, *Nucl. Instr. and Meth. B* **175**, 350 (2001).
- [58] Bell, A. G. *Am. J. Sci.*, **20**, 305, (1880).
- [59] R. M. White, *J. Appl. Phys.* **34**, 3359, (1963).
- [60] C. B. Scruby, R. J. Dewhurst, D. A. Hutchins, S. B. Palmer, *J. Appl. Phys.*, **51**, 6210, (1980).
- [61] H. M. Lai, K. Young, *J. Acoust. Soc.*, **72**, 2000, (1982).
- [62] A. C. Tam, H. Coufal, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 1, (1983).
- [63] L. R. F. Rose, *J. Acoust. Soc. Am.*, **75**, 723, (1984).
- [64] Rosalba Castañeda Guzmán, “Análisis de Transiciones en Materia Condensada por Fotoacústica de Láser Pulsado”, Tesis de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, 2002.
- [65] C. K. N. Patel, A. C. Tam, *Rev. Mod. Phys.*, **53**, 517, (1981).
- [66] D. Royer, C. Cheng, *Ultrasonics*, **38**, 891, (2000).
- [67] Rosalba Castañeda Guzmán, “Fotoacústica Aplicada al Estudio de Transiciones de Fase en Materia Condensada: Transiciones de Fase Estructurales en Cerámicas Ferroeléctricas”, Tesis de Maestría, UNAM, 1997.