



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO DEL INCREMENTO DE LA FOTOLUMINISCENCIA
DE NANOCRISTALES DE SI EN SÍLICE RECOCIDO EN
DIFERENTES ATMÓSFERAS Y EN PRESENCIA DE
IMPLANTACIÓN DE AU

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

FÍSICO

PRESENTA:

EDUARDO IVÁN VELÁZQUEZ RICHARDS

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. ALICIA MARÍA OLIVER Y GUTIÉRREZ

2013



1. Datos del alumno

Velázquez
Richards
Eduardo Iván
58 39 02 44
Facultad de Ciencias
Física
304295045

2. Datos del tutor

Dra. Alicia María
Oliver
y Gutiérrez

3. Datos del Sinodal 2

Dr. Juan Carlos
Alonso
Huitrón

4. Datos del Sinodal 3

Dra. Marcela Dolores
Grether
González

5. Datos del Sinodal 4

Dra. Betsabee Marel
Monroy
Peláez

6. Datos del Sinodal 5

Dr. José Ignacio
Jiménez
Mier y Terán

7. Datos del trabajo escrito

Estudio del Incremento de la Fotoluminiscencia de
Nanocristales de Si en Sílice Recocido en Diferentes
Atmósferas y en Presencia de Implantación de Au
63pp.
2013

Índice general

Resumen	1
Introducción	3
1. Propiedades Ópticas de Sólidos	7
1.1. Potenciales periódicos y Teorema de Bloch	◇ 1.2. Transiciones entre bandas
1.3. Cristales finitos: confinamiento	◇ 1.4. Dispersión y absorción en nanopartículas metálicas.
2. Nanocristales semiconductores en presencia de nanopartículas metálicas	15
2.1. Acerca de la Fotoluminiscencia	◇ 2.2. Curvas de saturación y sección transversal de excitación.
3. Características del SiO₂	23
3.1. Estructura	◇ 3.2. Defectos
3.3. Propiedades ópticas.	
4. Procedimiento Experimental	27
4.1. Descripción general	◇ 4.2. Implantación de iones y formación de nanopartículas
4.3. Obtención de Espectros	◇ 4.4. Curvas de Saturación.
5. Resultados y Análisis	35
5.1. Espectro de Absorción	◇ 5.2. Espectros de Fotoluminiscencia
5.3. Curvas de Saturación.	
Conclusiones	51
Apéndices	55
A. Eigenvalores en el Teorema de Bloch	
B. Zonas de Brillouin	
C. Absorción dependiente de la intensidad: Efecto no lineal	
Bibliografía	59

Resumen

Con el propósito de comparar la fotoluminiscencia de sistemas formados por nanocristales de silicio y nanocristales de silicio en presencia de implantación de oro, se obtuvieron las curvas de saturación de la fotoluminiscencia de muestras con estas características; también se hacen comparaciones entre sistemas en términos de la atmósfera oxidante o reductora a la que fueron expuestos durante su fabricación. Los resultados muestran que la presencia de implantación de oro y la pasivación de defectos contribuyen al incremento en la fotoluminiscencia; la importancia de la presencia de oro y de la pasivación de defectos en este incremento está moderada por el grado de contaminantes en el sistema y por su reacción con cada tipo de atmósfera; además, pese a que en atmósfera oxidante se obtiene una mejor nucleación, el incremento más grande en la fotoluminiscencia se obtiene en atmósfera reductora.

Introducción

Un gran número de retos conceptuales y experimentales siempre han rodeado el estudio de la luz y los fenómenos relacionados con ella. Esta riqueza se hace evidente al pensar en las ramas de la Física que toman conceptos surgidos de otras y dedican parte de su estudio a estos fenómenos, Electromagnetismo, Estado Sólido, Estadística y por supuesto, Óptica por decir algunas. Sin embargo, arrosstrar cada uno de los retos deriva en sustanciales aportaciones tecnológicas como ocurre con la luz, cuyo enorme potencial para proveer de información abarca desde las características como el tamaño, color y tipo de superficie que podemos conocer de un objeto a simple vista, hasta identificar la composición química de la fuente o algunas propiedades del medio que atraviesa. Las aplicaciones en estos campos son variadas, dentro de ellas se encuentra la fabricación de dispositivos electrónicos, los cuales reciben cada vez más atención por la posibilidad de reducir el tamaño y aumentar su velocidad a través de interconexiones ópticas dentro de chips [1, p. 1][2, p. 1170], resulta entonces vital conocer los procesos que serían responsables del funcionamiento de dichos dispositivos cuyo principio básico es la emisión de luz.

Uno de los fenómenos luminosos más viables para el desarrollo de circuitos fotónicos es la *fotoluminiscencia*, que consiste en la *absorción* y una posterior *emisión* de *fonones*; considerando lo anterior, una primera aproximación a un emisor de este tipo es una colección de átomos los cuales son excitados al interactuar con la radiación electromagnética y emiten fotones al desexcitarse. Pese a lo simple de la idea, para que un dispositivo fotónico sea capaz de reemplazar a uno electrónico debe además cumplir con ciertas propiedades mecánicas y térmicas, e incorporar un gran número de componentes interconectados en el mismo dispositivo¹, características que pueden satisfacerse si el emisor es elaborado a base de silicio (**Si**) [2, p. 1170]. Al ser el **Si** un material de transiciones indirectas, las recombinaciones electrón-hueco más probables ocurren a través de procesos

¹Es decir, ser compatible con la tecnología **VLSI** (“very large scale integration”) [3, p. 278].

no radiativos, esto hace que como emisor tenga una eficiencia baja; si es utilizado en forma de nanocristales, esta eficiencia puede incrementarse mediante el aumento en la probabilidad de transiciones radiativas, producto del confinamiento cuántico que se presenta a esta escala. La luminiscencia de estos emisores tiene como factores importantes la forma y el tamaño del nanocristal, ya que influyen en la longitud de onda de emisión y el tiempo de vida de excitación; sin embargo, como se ha encontrado al implantar metales, la presencia de otro tipo de partículas aumenta la intensidad en la fotoluminiscencia. En consecuencia, la descripción de estos sistemas emisores de luz debe partir de las propiedades electrónicas de un cristal ya que de ellas dependen las transiciones interbanda que dan origen a la fotoluminiscencia del silicio, un semiconductor con estructura tipo diamante [4, p. 20], y si además se encuentran en presencia de partículas metálicas, esta descripción debe incluir los intensos campos eléctricos causados por la interacción entre estas partículas y la radiación electromagnética presente.

Aunque se han realizado muchos estudios y experimentos desde 1990 [5][6] se observó que la luminiscencia del **Si** no está limitada al infrarrojo sino que podía emitir en el visible y a temperatura ambiente, el proceso para llegar a un emisor funcional con propósitos tecnológicos requiere controlar con gran precisión sus propiedades, las cuales están determinadas por la competencia entre procesos *radiativos* y *no radiativos*. Dentro de estas características se encuentra la *saturación* de la fotoluminiscencia en función de la afluencia de fotones que excitan al nanocristal, ocurre cuando se alcanza un límite en la excitación, es decir, a partir de un determinado valor en la afluencia, la intensidad en la fotoluminiscencia se vuelve prácticamente constante, y su medición permite conocer el límite operacional del emisor, esto es, una vez que se llega a cierto valor en la intensidad de la luminiscencia, no importa cuanto sea incrementada la afluencia de fotones, la intensidad de la emisión será la misma, así que su eficiencia disminuye después de este límite.

A pesar de que el **Si** en forma de nanocristales ya es un emisor de luz a temperatura ambiente, no es tan eficiente como otros semiconductores. El grupo GAMMAI del IFUMAN está estudiando la posibilidad de aumentar la fotoluminiscencia de los nanocristales de **Si** cuando están embebidos en sílice nucleando partículas metálicas en su vecindad, para esto se ha desarrollado un método de fabricación dividido, en términos generales, en dos partes: *implantación de iones* y *tratamientos térmicos*. El primero de ellos consiste en introducir iones de **Si** en una matriz de **SiO₂**; mientras que el segundo, consiste en someter a un recocido en determinada atmósfera y cumple la función de formar los nanocristales y pasivar los defectos generados durante la implantación. Es-

tudiar el aumento en la fotoluminiscencia debido a la presencia de partículas metálicas requiere comparar la luminiscencia de muestras con implantación de metales y muestras sin ella, de manera que es conveniente preguntarse cuáles son los límites de los emisores en las muestras y cómo se modifican sus propiedades dependiendo del tratamiento térmico al que fueron sometidos, esta información puede extraerse a través de comparar las *curvas de saturación* (sec. 2.2); además en este trabajo, las partículas metálicas son de oro (**Au**) debido a que previamente ya se ha observado el incremento en la fotoluminiscencia.

Por estas razones se plantearon los siguientes objetivos: (1) *Obtener las curvas de saturación para sistemas formados por nanocristales de Si e implantación de Au* y (2) *Estudiar cómo se ve afectada la fotoluminiscencia dependiendo de la elección de atmósfera (oxidante o reductora)*.

Comparar las curvas de saturación entre emisores de distintos tipos tiene la ventaja de saber la rapidez (en función de la energía de excitación) con la que cada emisor se satura, y determinar de cuál de ellos se puede esperar una mayor luminiscencia, variables que físicamente están relacionadas con la eficiencia y la probabilidad de excitación del nanocristal en este caso.

Aunque se han realizado análisis similares para sistemas formados por nanocristales de **Si** y nanopartículas de plata (**Ag**), por primera vez se obtienen las curvas de saturación en el caso del **Au** y se muestran diferencias en la fotoluminiscencia en relación a la atmósfera y a la pasivación de defectos para este sistema.

Capítulo 1

Propiedades Ópticas de Sólidos

1.1. Potenciales periódicos y Teorema de Bloch

La naturaleza cuántica de los sólidos y sus propiedades ópticas tienen una conexión en donde entran en juego el tipo de arreglo espacial, los posibles estados electrónicos y las probabilidades de transición entre ellos, es en este sentido que las ideas fundamentales sobre sólidos ganan importancia como punto de partida.

Un sólido cristalino es un conjunto de átomos que espacialmente se encuentran formando una estructura periódica. Los núcleos de cada átomo son más pesados que los electrones y por tanto se mueven más lento; entonces es posible suponer, como primera aproximación, que la posición de los núcleos es fija además de periódica, por lo cual los electrones se mueven en un potencial periódico. El Hamiltoniano de una partícula está descrito por

$$H\psi(\mathbf{x}) = \left(-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right) \psi(\mathbf{x}) \quad (1-1)$$

al ser $V(\mathbf{x})$ periódico se tiene $V(\mathbf{x}) = V(\mathbf{x} + \mathbf{a})$ para algún vector constante \mathbf{a} en el arreglo. Sea $\hat{T}_{\mathbf{a}}$ un operador de traslación espacial en \mathbf{a} , i.e. tal que $\hat{T}_{\mathbf{a}}\psi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x} + \mathbf{a})$ entonces:

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\mathbf{a}}(V(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x})) &= V(\mathbf{x} + \mathbf{a})\psi(\mathbf{x} + \mathbf{a}) \\ &= V(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x} + \mathbf{a}) \\ &= V(\mathbf{x})\hat{T}_{\mathbf{a}}\psi(\mathbf{x}) \end{aligned}$$

de igual manera la parte cinética del Hamiltoniano conmuta con $\hat{T}_{\mathbf{a}}$ a través de

un cambio de variable; por lo que se establece:

$$[\hat{T}_{\mathbf{a}}, H] = 0 \quad (1-2)$$

De acuerdo con la mecánica cuántica, la ec. (1-2) implica la existencia de una base de eigenfunciones ortonormales ϕ_n común a $\hat{T}_{\mathbf{a}}$ y H , en particular:

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\mathbf{a}}\phi_n(\mathbf{x}) &= \lambda\phi_n(\mathbf{x}) \\ &= \phi_n(\mathbf{x} + \mathbf{a}) \end{aligned}$$

por otro lado, a través de la condición de ortonormalidad

$$\int \phi_n^*(\mathbf{x})\phi_m(\mathbf{x})d^3\mathbf{x} = \delta_{nm} \quad (1-3)$$

se establece que:

$$\int (\hat{T}_{\mathbf{a}}\phi_n(\mathbf{x}))^* (\hat{T}_{\mathbf{a}}\phi_m(\mathbf{x})) d^3\mathbf{x} = \int \phi_n^*(\mathbf{x} + \mathbf{a})\phi_m(\mathbf{x} + \mathbf{a})d^3\mathbf{x} \quad (1-4)$$

$$\begin{aligned} &= \int \lambda_n^*\phi_n^*(\mathbf{x})\lambda_m\phi_m(\mathbf{x})d^3\mathbf{x} \\ &= \lambda_n^*\lambda_m\delta_{nm} \end{aligned} \quad (1-5)$$

reescribiendo la ec. (1-4) mediante el cambio de variable $\mathbf{x} + \mathbf{a} \rightarrow \mathbf{x}'$ se concluye que su valor es δ_{nm} y por tanto al igualar con la ec. (1-5) cuando $n = m$ se tiene $|\lambda_n|^2 = 1$, ó de forma equivalente se puede expresar como una exponencial compleja¹ $\lambda_n = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}}$, por lo que

$$\phi_n(\mathbf{x} + \mathbf{a}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}}\phi_n(x)$$

despejando $\phi_n(x)$ y multiplicando ambos términos por $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$ resulta

$$e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}\phi_n(\mathbf{x}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}+\mathbf{a})}\phi_n(\mathbf{x} + \mathbf{a}) \quad (1-6)$$

para un potencial periódico $V(\mathbf{x})$. Definiendo $u_n(\mathbf{x}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}\phi_n(\mathbf{x})$ se verifica la periodicidad de las eigenfunciones $\phi_n(\mathbf{x})$, resultado que se conoce como *teorema de Bloch* [7, p. 131].

Por periodicidad, es posible limitar los vectores \mathbf{k} a la primera zona de Brillouin (ver apéndice B), entonces los eigenvalores $E_n(\mathbf{k})$ asociados a las funciones

¹El uso específico de $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}$ se discute en el Apéndice A.

$\phi_n(\mathbf{x})$ a través de la ec. (1-1) resultan en un espectro discreto para cada vector \mathbf{k} . Las funciones $E_n(\mathbf{k})$ determinan la energía de los posibles estados en que pueden encontrarse los electrones en un potencial periódico. Cada “zona” definida por la función $E_n(\mathbf{k})$ se conoce como banda de energía y el conjunto forma una *estructura de bandas* [8, p. 49]. Cada banda puede contener hasta cierto número de electrones siempre que la ocupación, que ocurre de bandas de menor energía a bandas de mayor energía, obedezca el principio de exclusión de Pauli, sin embargo algunas bandas pueden estar llenas, vacías o semillenas. Por ejemplo, si en el estado base no hay bandas semillenas, es decir una serie de bandas se encuentran completamente ocupadas mientras que otras vacías, significa que hay estados inaccesibles para los electrones; a la diferencia entre la energía de esta última banda ocupada (banda de valencia) y la energía de la siguiente banda (banda de conducción), la cual se encuentra vacía, se le llama *banda prohibida*, y su valor (E_g), entre mayor sea, caracteriza que tan buen aislante es un material; la distinción entre aislantes y semiconductores también depende de este valor. Por el contrario, si en el estado base hay bandas semillenas, entonces se tienen estados vacíos accesibles a los electrones de la última banda ocupada², y por esta razón si se aplica una pequeña diferencia de potencial, los electrones en esta banda se moverán generando una corriente eléctrica, así que el material es un conductor como ocurre en los metales (ver fig. 1-1).

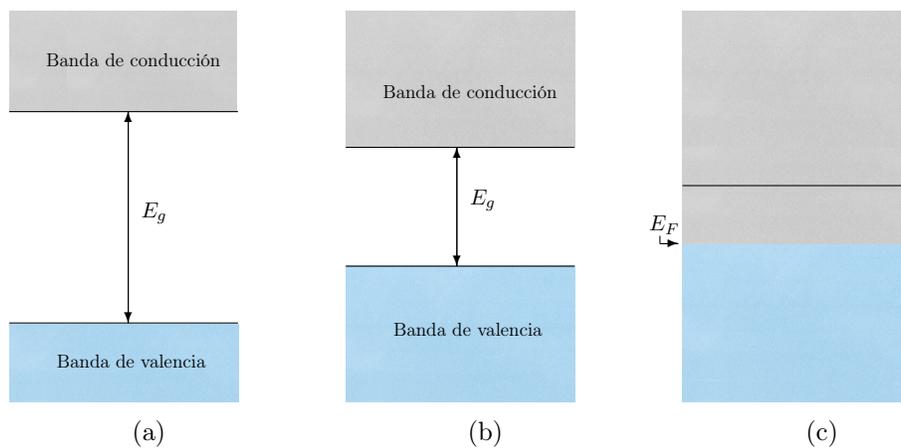


Figura 1-1:
Ocupación de las bandas de energía por electrones (color azul) en (a) aislantes, (b) semiconductores y (c) conductores, las líneas horizontales representan el límite de las bandas.

²La energía de estos electrones en la última banda se le conoce como *energía de Fermi* E_F .

1.2. Transiciones entre bandas

La fotoluminiscencia es un proceso que se entiende a través de transiciones electrónicas entre bandas. En este caso las transiciones ocurren cuando un fotón es absorbido por el cristal excitando un átomo i.e. uno de sus electrones es promovido a un estado con energía más alta y para que esto ocurra la energía del fotón $\hbar\omega$ debe ser igual o mayor a la diferencia de energía entre bandas ΔE , además por ser fermión, el electrón no puede pasar a otra banda totalmente ocupada.

Gracias a la estructura de bandas, las transiciones pueden clasificarse en *directas* o *indirectas*, la figura 1-2 ilustra esta diferencia. En una transición entre los estados $E_v(\mathbf{k}_i)$ y $E_c(\mathbf{k}_f)$ para un electrón con un momento inicial y final $\hbar\mathbf{k}_i$, $\hbar\mathbf{k}_f$ respectivamente, si $\Delta E = \hbar\omega$ entonces debe satisfacerse

$$\hbar\mathbf{k}_i + \hbar\mathbf{k}_\gamma = \hbar\mathbf{k}_f \quad (1-7)$$

donde $\hbar\mathbf{k}_\gamma$ es el momento del fotón involucrado³, a estas transiciones, en las que sólo participan el fotón y el electrón, se les conoce como directas; si intervienen además fonones, se tiene una transición indirecta y $\Delta E = \hbar\omega \pm E_{fonón}$, por lo que se escribe

$$\hbar\mathbf{k}_i \pm \hbar\mathbf{k}_{fonón} + \hbar\mathbf{k}_\gamma = \hbar\mathbf{k}_f \quad (1-8)$$

donde la elección del signo depende si se absorbe (+) o emite (-) un fonón. La intervención de una tercera partícula en las transiciones indirectas disminuye la probabilidad de que estas transiciones ocurran ya que se vuelven dependientes de la densidad de fonones, y la probabilidad de absorción de un fonón es proporcional a esta densidad, por esta razón el silicio, un semiconductor de brecha indirecta, es un emisor ineficiente.

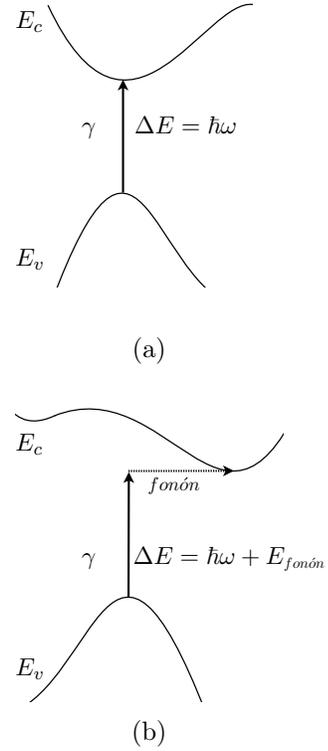


Figura 1-2: Transición (a) directa y (b) indirecta entre bandas con energía E_v y E_c por la absorción de un fotón γ .

³La norma del vector de onda para un fotón $|\mathbf{k}_\gamma| = 2\pi/\lambda$ en el espectro visible es menor al valor de la norma de \mathbf{k} (para el electrón) tanto inicial como final por al menos tres ordenes de magnitud [9, p. 132] de manera que puede omitirse de las ec. (1-7) y (1-8).

1.3. Cristales finitos: confinamiento

Las condiciones periódicas del cristal permiten sustituir el problema del movimiento de electrones en un potencial periódico y bajo influencia de fuerzas externas de variación lenta, por el de partículas libres con la misma carga pero de masa m_e^* , donde m_e^* es una *masa efectiva* cuyo uso permite omitir el potencial generado por el arreglo de iones a cambio de modificar el valor de la masa de los electrones. La principal hipótesis del teorema de Bloch es la invarianza traslacional es decir, funciona si el cristal es “infinito”, sin embargo no se ha dicho nada acerca del parámetro o escala que se compara con el tamaño del cristal, pero al exhibirlo, serviría como punto de partida para los fenómenos que se presentan al reducir el tamaño del cristal y que básicamente se deben a las condiciones que restringen el movimiento de los electrones, a tal restricción se le llama *confinamiento*.

Con este fin, considérese un electrón que ha llegado a la capa de conducción, al hacer esto ha dejado detrás (en la capa de valencia) un “espacio”, que no es sino un exceso de carga positiva causado por la salida del electrón, y se comporta como una partícula de masa efectiva m_h^* y carga positiva igual a $+e$, la cual es denominada *hueco*. Los huecos o excesos de carga positiva interactúan con los electrones a través de un potencial coulombiano; esta interacción, para un electrón y un hueco, está descrita por el Hamiltoniano

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*}\nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \quad (1-9)$$

expresión con gran similitud a la obtenida para el átomo de hidrógeno aunque, en este caso, al sistema electrón-hueco ligado también por interacción coulombiana se le llama *excitón* y, en completa analogía, se encuentra el *radio de Bohr del excitón* b_0

$$b_0 = \frac{\epsilon\hbar^2}{\mu e^2} \quad \text{con} \quad \mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \quad (1-10)$$

De acuerdo a las ec. (1-9) y (1-10) el valor de b_0 representa la distancia entre el electrón y el hueco cuando el par se encuentra en el estado de mínima energía, de forma similar que en un sistema hidrogenoide. Esta distancia junto con el valor de la longitud de onda de De Broglie para el electrón (λ_e) y los *parámetros de red*⁴ ($a_{u.c.}$) permiten identificar el caso particular de un cristal

⁴Para un cristal tridimensional los parámetros de red son distancias (a_1, a_2, a_3) relacionadas con el tamaño de la celda unitaria. En particular, los tres parámetros son iguales para el silicio por lo que basta representarlos por un sólo valor: $a_{u.c.}$.

cuyas dimensiones son comparables con λ_e y $a_{u.c.}$, cuando esto ocurre se presenta el fenómeno de confinamiento; para el silicio los valores⁵ son: $a_{u.c.}=0.543\text{nm}$, $b_0=4.9\text{nm}$ y $\lambda_e \sim 5\text{nm}$, por lo que un cristal de silicio de, por ejemplo, 5nm presenta confinamiento, además éste puede ocurrir en una, dos o tres dimensiones⁶, si ocurre en tres dimensiones, a la estructura resultante se le conoce como *punto cuántico* y su comportamiento depende del tamaño y la forma.

Se ha establecido la dependencia entre procesos electrónicos y la fotoluminiscencia, por lo que si un nanocrystal es el que luminesce, el confinamiento genera cambios en la densidad de estados electrónicos y en consecuencia las transiciones entre niveles de energías son comprimidas a una sola y más intensa a causa del confinamiento [11, p. 935], con esto puede hablarse de la excitación de un nanocrystal en lugar de los átomos que lo componen.

La característica esencial en el uso de nanocrystal para su empleo como emisores de luz es la posibilidad de controlar la longitud de onda de la emisión a través de modificaciones menores como la temperatura durante la fabricación, esto determina el tamaño y forma final. Los puntos cuánticos son también llamados *átomos artificiales* debido a que poseen características similares a los átomos como niveles discretos de energía y capacidad para acoplarse con otros puntos cuánticos para formar conjuntos análogos a las moléculas pero de tamaño y forma variable.

1.4. Dispersión y absorción en nanopartículas - metálicas

A diferencia de lo que puede creerse, el uso de nanopartículas no es propio de los tiempos modernos, en particular las nanopartículas metálicas han sido empleadas desde el siglo IV D.C. [12, p. 58], ya sea en la manufactura de elementos decorativos como copas o vitrales [13] o en la elaboración de pigmentos y placas fotográficas [14, p. 3]; sin embargo, pese a su antigüedad, los primeros estudios formales fueron realizados por Michael Faraday [15], posteriormente J. C. Maxwell [16] y Gustav Mie [17]; en décadas recientes se emplean en la búsqueda de tratamientos médicos e intentos por superar los dispositivos electrónicos actuales, y es gracias a que la respuesta de un metal se ve ampliamente modi-

⁵Valores obtenidos de referencias [10, p. 911] y [4, p. 20].

⁶La estructura con confinamiento en una dimensión se le llama *pozo cuántico* (“quantum well”) y en dos dimensiones, *alambre cuántico* (“quantum wire”).

ficada cuando el metal es reducido a órdenes nanométricos, que es posible tal variedad de aplicaciones.

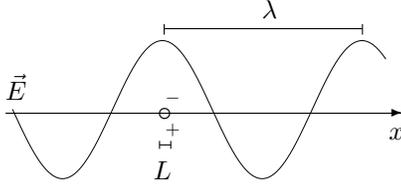


Figura 1-3:
Redistribución de carga en una partícula metálica de tamaño L por acción del campo \vec{E} de una onda viajando en dirección x , donde $L \ll \lambda$.

El comportamiento de un metal en presencia de radiación electromagnética difiere del comportamiento de un semiconductor en las mismas condiciones, después de todo tienen diferentes propiedades electrónicas (sec. 1.1, pág 9). Con este fin, considérese el caso de una partícula metálica cuyo tamaño es mucho menor a la longitud de onda de la radiación electromagnética λ_{exc} presente, cuando esto ocurre los electrones de conducción del metal, respondiendo a un valor uniforme de campo eléctrico, son desplazados respecto al conjunto de iones positivos (ver fig. 1-3). La distribución de carga resultante genera campos

eléctricos repulsivos que tiende a regresar a los electrones a su posición original, sin embargo su inercia causa una nueva distribución de carga haciéndolos oscilar a una frecuencia ω_p ; a la cuantización de estas oscilaciones colectivas se les llama *plasmones* y cuando ω_p coincide con la frecuencia de la onda electromagnética ω se produce el fenómeno de *resonancia de plasmón*.

Estas partículas metálicas pueden modelarse mediante un dipolo oscilante tal que ω , ω_p y el número de osciladores determinan la probabilidad de que los fotones en la onda electromagnética sean absorbidos haciendo posible el movimiento de los electrones en la partícula, ya que energía y momento les han sido cedidos por fotones en la onda. Es de esperar entonces que si una onda electromagnética con frecuencia $\omega = \omega_p$ atraviesa una región que contiene a una colección de osciladores, la intensidad de esta onda será menor⁷ ya que parte de su energía fue utilizada para desplazar a los electrones; el proceso se ilustra gráficamente en la fig. 1-4, donde una onda electromagnética disminuye su intensidad de I_0 a I_T cuando atraviesa la región R que contiene a una serie de osciladores.

⁷Aunque la intensidad de la onda debe disminuir al atravesar cualquier medio, en este caso se tienen osciladores que responden al campo eléctrico de la onda, así que la condición $\omega = \omega_p$ es utilizada porque a esta frecuencia específica se produce la resonancia, haciendo que la absorción sea mayor de lo esperado.

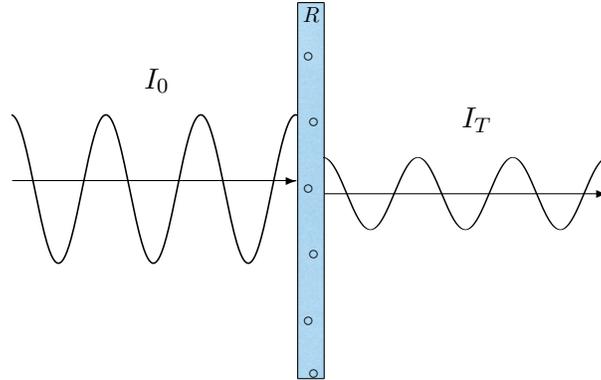


Figura 1-4:
Onda electromagnética cuya intensidad disminuye de I_0 a I_T al atravesar la región R .

La frecuencia ω_p puede determinarse a través un experimento comparando los valores de I_0 e I_T para una región en el espectro, la cantidad medida es llamada *densidad óptica* ($D.O.$) y su definición está dada por

$$D.O. = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I_T} \right) \quad (1-11)$$

de manera que la curva en una gráfica $D.O.$ vs λ mostrará un máximo local o “pico” en $\lambda_p = 2\pi c/\omega_p$ ya que a esta longitud de onda el desplazamiento de los electrones es máximo debido a que más energía ha sido absorbida. Sin embargo, en un experimento real para medir la $D.O.$, las nanopartículas metálicas se encuentran inmersas o soportadas dentro de un medio (sustrato) como puede ser una placa de SiO_2 , y del cual también debe conocerse la respuesta dentro del intervalo en el que se encuentre la longitud de onda incidente de lo contrario el espectro resultante no se podría asociar directamente con las nanopartículas metálicas.

Capítulo 2

Nanocristales semiconductores en presencia de nanopartículas metálicas

2.1. Acerca de la Fotoluminiscencia

La excitación de nanocristales semiconductores¹ ocurre mediante transiciones electrónicas, las cuales debido a su naturaleza, se ven alteradas en presencia de campos electromagnéticos intensos, por lo que tratando de aprovechar esta condición, se han buscado maneras de favorecer a los procesos radiativos. Experimentalmente se ha obtenido este resultado mediante una técnica que consiste en situar nanopartículas metálicas y nanocristales en un mismo sustrato, en términos generales esta propuesta sugiere que las nanopartículas metálicas, al generar un campo eléctrico muy intenso en su vecindad para una distribución dipolar de carga (sec. 1.4), pueden modificar la luminiscencia de los nanocristales.

La emisión electromagnética del nanocristal puede modelarse a través de un dipolo oscilante siguiendo el *modelo de Lorentz* [18, p. 2503]. En este modelo los electrones del nanocristal experimentan, por acción de un campo eléctrico, una fuerza (fuerza de Lorentz) que los hace desplazarse de su posición de equilibrio y es una fuerza elástica provocada por este desplazamiento la responsable de hacerlos regresar a su posición original [19, p. 32] y hace posible asociar el origen del aumento en la intensidad de la luminiscencia a los términos de

¹De aquí en adelante al decir *nanocristal* se asumirá que es semiconductor.

amortiguamiento y de forzamiento, ya que a partir de ellos pueden modificarse las propiedades radiativas del emisor.

En el modelo de Lorentz la ecuación fundamental del comportamiento de las oscilaciones es

$$\frac{d^2\mathbf{p}}{dt^2} + \omega_0^2\mathbf{p} = -\gamma_0 \frac{d\mathbf{p}}{dt} + \frac{q^2}{m}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}) \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|^2} \quad (2-1)$$

donde, de acuerdo a este modelo clásico, una fuente dipolar es descrita como una oscilación armónica de una carga q ligada y con momento dipolar \mathbf{p} , ω_0 es la frecuencia de transición entre los dos estados, mientras los términos del lado derecho de la ec. (2-1) corresponden respectivamente al amortiguamiento y al forzamiento, el primero de ellos depende del parámetro γ_0 relacionado con la tasa de decaimiento y como consecuencia tiene una contribución proveniente de los procesos radiativos γ_r y otra de los no radiativos γ_{nr} ; mientras el segundo, es la interacción del dipolo con el campo eléctrico \mathbf{E} en ese punto y en la misma dirección, el cual proviene de la radiación presente que excita al nanocristal y del campo eléctrico proveniente de las oscilaciones de carga en las nanopartículas metálicas (sec. 1.4).

El parámetro γ_0 y su dependencia en γ_r y γ_{nr} permiten definir la eficiencia del emisor

$$\eta = \frac{\gamma_r}{\gamma_r + \gamma_{nr}} \quad (2-2)$$

y el inverso del denominador de η define el tiempo de vida τ_0 de la transición

$$\tau_0 = \frac{1}{\gamma_r + \gamma_{nr}} \quad (2-3)$$

Sin embargo es necesario hacer otro tipo de consideraciones ajenas a un modelo clásico con el propósito de hallar lo que se esconde detrás del incremento en la luminiscencia cuando hay nanopartículas metálicas presentes: Partiendo de que la fotoluminiscencia es un proceso de emisión espontánea, es decir, no es necesaria una influencia externa para que un nanocristal pase de su estado excitado $|e\rangle$ a su estado base $|g\rangle$, la tasa de transición entre los estados $|e\rangle$ y $|g\rangle$ está dada por

$$\gamma_r = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{eg}|^2 \rho(\omega) \quad (2-4)$$

expresión que se conoce como *regla de oro de Fermi*, donde $|M_{eg}|$ es el elemento de matriz de transición entre $|e\rangle$ y $|g\rangle$, y $\rho(\omega)$ es la densidad de estados.

2.1. Acerca de la Fotoluminiscencia

En contraste, si el sistema está formado exclusivamente por nanocristales² en el estado $|e\rangle$ y no hay radiación electromagnética presente, entonces no hay una dirección preferencial de orientación dipolar así como tampoco en la dirección de emisión de fotones por lo que la tasa de transición corresponde a

$$\gamma_{r_0} = \frac{|\mu|^2 \omega^3}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} \quad (2-5)$$

donde $\mu \propto \langle g|\mathbf{r}|e\rangle$ y ω es la frecuencia de transición entre los estados $|g\rangle$ y $|e\rangle$, esta expresión es llamada *coeficiente A de Einstein* [19, p. 225].

Lo anterior sugiere que la fotoluminiscencia de los nanocristales depende en cierto grado del entorno donde estén situadas (en presencia o no de partículas metálicas), hecho conocido como *efecto Purcell* [20, p. 144] y caracterizado por el cociente γ_r/γ_{r_0} que define al *factor de Purcell F* como

$$F = \frac{\gamma_r}{\gamma_{r_0}} \quad (2-6)$$

por lo que un aumento en la fotoluminiscencia (i.e. $\gamma_r > \gamma_0$) implica un aumento en la densidad de estados de acuerdo con la ec. (2-4).

Tanto el emisor como las partículas metálicas se describen mediante dipolos oscilantes, por lo que este modelo explica el incremento de la fotoluminiscencia a través de un acoplamiento dipolo-dipolo ya que el término de forzamiento en la ec. (2-1), que en general también puede modelarse con un término oscilante, hace posible que pueda ocurrir el fenómeno de resonancia a frecuencias muy específicas.

Una vez definidos η y τ_0 es posible dar una idea general de la ventaja que tiene la utilización de nanocristales respecto material en *bulto*, ligando con lo expuesto en el capítulo 1: Se pueden proponer funciones de onda ψ_i y ψ_f para un hueco y un electrón en el estado $|i\rangle$ y $|f\rangle$, respectivamente de la forma de funciones de Bloch. Sin embargo en un nanocristal se presenta el fenómeno de confinamiento, el cual genera un traslape entre las funciones de onda ψ_i y ψ_f , es decir, los electrones y huecos están forzados a permanecer “más juntos” debido a la restricción espacial [21, p. 130,137] y en consecuencia τ_0 disminuye ya que ha aumentado la tasa de recombinación (ec. 2-3); por otra parte si el nanocristal está hecho de un semiconductor de brecha indirecta, en las transiciones intervienen fonones, y al estar limitada su propagación, la tasa de disipación mediante

²Es decir, excluyendo la presencia de nanopartículas metálicas.

procesos no radiativos también disminuye. De esta manera, γ_r tiene un mayor peso respecto γ_{nr} , la tasa de recombinación ($\gamma_r + \gamma_{nr}$) aumenta provocando una disminución en τ_0 que se interpreta de acuerdo a las ec. (2-2) y (2-3) con un incremento en la eficiencia.

2.2. Curvas de saturación y sección transversal de excitación

De acuerdo a las secciones 1.2 y 1.3, la fotoluminiscencia en nanocristales se debe a una desexcitación de éstos una vez que electrones en la capa de valencia han sido promovidos a la capa de conducción mediante la absorción de fotones (ver fig. 2-1), el tiempo promedio en el que ocurre la desexcitación se conoce como *tiempo de vida* τ_o .

Por otra parte, si el sistema consiste en un conjunto de nanocristales sobre los que incide radiación electromagnética de energía suficiente para permitir las transiciones entre bandas, mientras exista el flujo de fotones y no haya desexcitación, el número de nanocristales en el estado base \mathbf{N}_G disminuirá; sin embargo, al haber desexcitación, $\mathbf{N}_G(t)$ depende de la razón de desexcitación contra la de excitación. Si en lugar de un flujo constante de fotones el sistema fuese excitado por un pulso de duración $\Delta t \ll \tau_o$ entonces, mientras dure el pulso, la desexcitación es irrelevante y el comportamiento de $\mathbf{N}_G(t)$ sólo depende de la interacción entre fotones y los nanocristales *excitables*³. Esta interacción depende de la probabilidad de que el fotón sea absorbido, que puede interpretarse como una *sección transversal de excitación*⁴ σ , de $\mathbf{N}_G(t)$, y del número y energía de los fotones irradiados por unidad de área por unidad de tiempo o, en forma compacta, la intensidad del haz incidente $I(t)$. El análisis es similar si la excitación consiste en una serie de pulsos de duración $\Delta t \ll \tau_o$

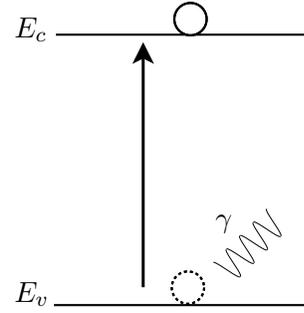


Figura 2-1: Esquema de transición entre bandas con energía E_v y E_c por absorción de un fotón γ .

³Por *excitables* se hace referencia sólo a aquellos nanocristales que se encuentran aún en estado base, es decir de $\mathbf{N}_G(t)$.

⁴Esta *sección transversal* depende de la diferencia entre la energía de los fotones y de la barrera a vencer entre las bandas del semiconductor, además del tamaño del nanocristal [22, p. 4485].

2.2. Curvas de saturación y sección transversal de excitación

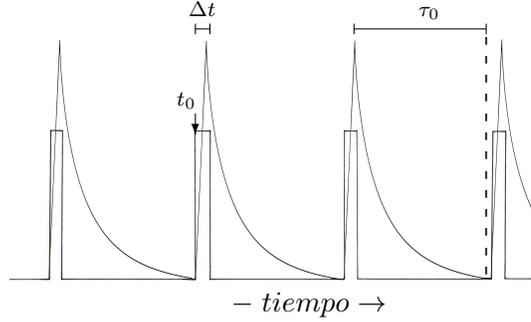


Figura 2-2:
Esquema de la superposición de dos señales: una serie de pulsos que corresponden a la excitación y la desexcitación del conjunto de nanocristales cuando $\Delta t \ll \tau_0$.

tal que la separación entre pulsos consecutivos sea mayor al tiempo que tarda en regresar el sistema a su estado inicial [23, p. 4] (ver fig. 2-2). De acuerdo a lo anterior, después de cada pulso, $\mathbf{N}_G(t)$ satisface

$$\frac{d\mathbf{N}_G}{dt} = -\sigma I(t)\mathbf{N}_G \quad (2-7)$$

cuya solución es:

$$\mathbf{N}_G(t) = \mathbf{N}_G(t_0) \exp\left(-\int_{t_0}^t \sigma I(\tau) d\tau\right) \quad (2-8)$$

La intensidad de la luminiscencia I_F es proporcional al número de nanocristales excitados al final del intervalo Δt , y esta población depende del número de fotones por unidad de área, por lo que I_F debe ser proporcional al valor límite que se obtiene cuando todos los nanocristales disponibles $\mathbf{N}_G(t_0)$ han sido excitados menos la contribución de los que permanecieron en el estado base, la cual es proporcional a $\mathbf{N}_G(t = t_0 + \Delta t)$ dada por la ec. (2-8). Además, por no ser ideal, es necesario considerar la eficiencia η del sistema, pues la intensidad de la fotoluminiscencia puede modificarse a través de otros factores por ejemplo, la presencia de nanopartículas metálicas (ver sec. 2.1); por tanto

$$I_F \propto \mathbf{N}_G(t_0)\eta \left(1 - \exp\left(-\int_{t_0}^t \sigma I(\tau) d\tau\right)\right) \quad (2-9)$$

Es posible reescribir la ec. (2-9) por una expresión más simple: el valor de σ es independiente del tiempo, por lo que sale de la integral; por otro lado la integral restante es el flujo de energía total para un pulso (ya que los límites son t_0, t) por unidad de área i.e. la *afluencia*⁵ Φ ; llegando así a

$$I'_F = \mathbf{N}_G(t_0)\eta (1 - \exp(-\sigma\Phi)) \quad (2-10)$$

⁵El número de fotones por unidad de área o afluencia está se determina experimentalmente si se conoce la longitud de onda de excitación λ_{exc} y la energía de haz incidente sobre el sistema.

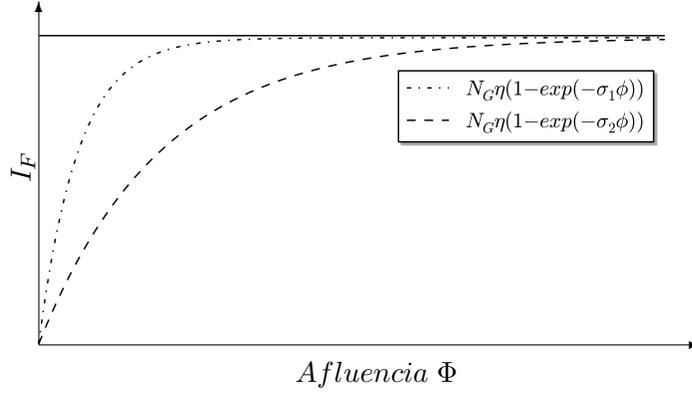


Figura 2-3:
 Dos curvas de saturación arbitrarias con un mismo valor de $N_G \eta$ pero $\sigma_1 > \sigma_2$.

donde se ha incluido el factor de proporcionalidad en la variable I'_F . La ec. (2-10) describe la dependencia de la fotoluminiscencia como función de la densidad de excitación [24, p. 233315-2], su comportamiento se ilustra en la fig. 2-3, donde se han comparado dos curvas con el mismo valor máximo de intensidad pero diferente sección transversal de excitación.

Aunque hasta ahora se ha propuesto un modelo que predice la saturación en la intensidad de la fotoluminiscencia, de acuerdo a él, si la intensidad del pulso fuera incrementada de I a $I + \Delta I$ en el intervalo de bajas afluencias, se esperaría un incremento en la luminiscencia, después de todo, un pulso de mayor intensidad trae consigo un mayor número de fotones, así que más nanocristales podrían ser excitados; y una vez superado cierto valor en la afluencia, se agota el número de nanocristales que pueden ser excitados; podría creerse que la probabilidad de absorción sigue siendo misma en todos los nanocristales del sistema, es decir, es intrínseca de las propiedades del nanocristal (tamaño, forma, valor de banda prohibida, etc); sin embargo, si a grandes afluencias la probabilidad de absorción disminuye, entonces la absorción también se vuelve dependiente de la intensidad, esta condición es asociada a un *efecto no lineal* y es discutida en el apéndice C.

Se ha supuesto la condición $\Delta t \ll \tau_0$, la cual debe de satisfacerse si se desea descartar las desexcitaciones durante Δt y llegar así a la ec. (2-10) en la que se basa el primer objetivo de este trabajo (ver Introducción); y aunque en general la duración del pulso se elige mediante la elección “adecuada” de la fuente, como puede ser un láser pulsado, es necesario conocer el orden de magnitud de τ_0 para el sistema estudiado. Si bien el tamaño del nanocristal está relacionado con τ_0 (sec. 2.1), también dependen de los elementos que conformen al nanocristal; muchos nanocristales, entre ellos los elaborados a base de **Cd**

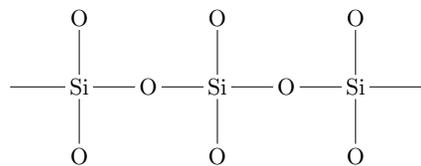
y **Se**, tienen tiempos de vida del orden de nanosegundos (ns) [25], mientras que en el **Si** es del orden de $100\mu\text{s}$ [26] (para un tamaño de cristal del orden de 5nm [27]), la cual es una característica de la que se han propuesto diversas explicaciones como son: la localización de portadores de carga en la superficie, es decir, en la superficie del cristal hay “trampas” o receptores de carga las cuales, una vez creado el excitón, pueden capturar al hueco separándolo del electrón una distancia mayor, retardando la recombinación [26]; aunque también se han propuesto modificaciones al Hamiltoniano de la ec. (1-9), agregando un término de intercambio que en general se relaciona con una interacción de mayor orden entre el electrón y el hueco [28].

Capítulo 3

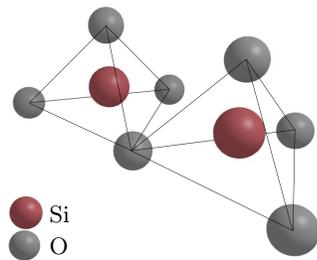
Características del SiO₂

3.1. Estructura

El dióxido de silicio (**SiO₂**) está compuesto por dos de los elementos más abundantes, sin embargo son sus propiedades ópticas, mecánicas, térmicas y químicas las que le dan vital importancia en su uso tecnológico.



(a)



(b)

Figura 3-1:
Estructura química (a) y arreglo espacial (b) del **SiO₂**

La estructura del **SiO₂** consiste en celdas base de **SiO₄** (ver fig. 3-1) en un arreglo tetraédrico cuyo centro es un átomo de **Si** y sus vértices, átomos de **O** donde cada uno de ellos es compartido por dos tetraedros. Pese a lo simple de su fórmula (**SiO₂**), son diversas las formas en que puede encontrarse este compuesto, *cuarzo*, *tridimita*, *coezita*, *keatita*, entre otras, distinción que se hace en su forma cristalina dependiendo del número de **SiO₂** por cada 1000Å³ [29, p. 10], aunque básicamente se divide en *cristalino* o *amorfo*. Las diferencias en la densidad de grupos de **SiO₂** provienen de variaciones en la disposición de los tetraedros, condición que lleva a la existencia de más de un tipo de arreglo (polimorfismo) y macroscópicamente se manifiesta en diferentes pesos específicos e índices de refracción, mientras que su grado de periodicidad dicta su naturaleza cristalina o amorfa, i.e. un

material se considera amorfo cuando su invarianza traslacional se ve limitada a un orden menor de 50\AA [30, p. 55].

3.2. Defectos

Algunas características como la luminiscencia, transparencia y conductividad eléctrica de un cristal se ven modificadas por las interrupciones en la periodicidad de su estructura; estas interrupciones, conocidas como defectos, provienen principalmente del proceso de fabricación e incluyen, tanto de manera aislada como formando agregados, impurezas (sustituyendo átomos de la red o en sitios intersticiales), vacancias y dislocaciones. Cuando se hace la distinción entre sólidos cristalinos y amorfos, el concepto de defecto es claro sólo para los primeros, ya que las alteraciones en la periodicidad son resultado de comparar una región con el resto de la estructura; sin embargo en un sólido amorfo los defectos también están presentes. Para introducirse en su estudio resulta útil definir un *sólido amorfo ideal* [30, p. 247], en analogía con los sólidos cristalinos sin defectos o ideales, partiendo de la *periodicidad a bajo orden* que poseen e identificarlos con el caso extremal: cuando el orden es tan pequeño que la estructura puede considerarse formada por celdas base (tetraedros en el caso del SiO_2) acomodadas unas de otras aleatoriamente satisfaciendo la valencia de cada átomo, por lo que cualquier transgresión a estas dos condiciones en un sólido amorfo, constituye defectos.

Lo anterior da pauta a definir un tipo de defecto (puntual) presente en los sólidos amorfos cuyo origen es el acomodo aleatorio de las celdas, ya que para una estructura que se forma de esta manera se esperaría que no todos los enlaces posibles sean formados, resultando enlaces no saturados o “dangling bonds” los cuales corresponden al tipo de defecto más simple en los sólidos amorfos. Por otra parte las vacancias son uno de los defectos más comunes en los sólidos e influyen en procesos de difusión al ser responsables del estrés y relajación de la red [30, p. 270] más aún cuando un número no fijo de ellas se encuentra formando agregados dando origen a defectos de densidad, pero quizá son las impurezas el defecto más explotado tecnológicamente cuyos efectos dependen del elemento ajeno.

Aunque algunos defectos provienen del proceso de elaboración, otros son producidos artificialmente como ocurre al irradiar con iones, ya que mientras las partículas penetran en el material, se producen choques entre los iones y los áto-

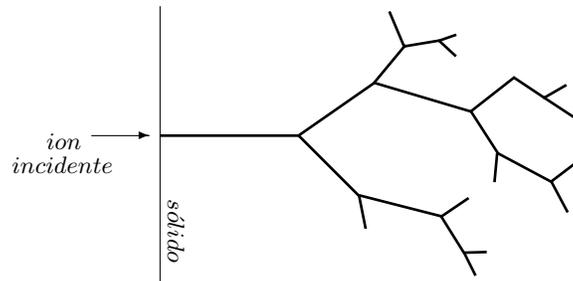


Figura 3-2:
Representación de una cascada
de desplazamientos.

mos de la red y, dependiendo de la energía de impacto, algunos átomos pueden ser desplazados e incluso éstos, a su vez, desplazar a otros produciendo una *cascada de desplazamientos* (ver fig. 3-2) cuyo alcance depende de la masa y energía del proyectil así como de la distribución de átomos de la red en sitios vecinos; en otros casos, si la energía no es suficiente, sólo se producen ondas cuya energía es disipada mediante el movimiento de los átomos [31, p. 107]. En el SiO_2 se requiere menor energía para desplazar un átomo de oxígeno que un átomo de silicio [32, p. 5], por lo cual la mayoría de las vacancias y desplazamientos causadas por radiación con iones en SiO_2 son de oxígeno, esto genera varios tipos de defectos como los centros E' , que corresponden a vacancias de oxígeno con un hueco atrapado; NBOHC (“nonbridging oxygen hole center”) o huecos atrapados por un ion O^{2-} ; *radical peroxy*, los cuales son huecos atrapados por un ion de O en una molécula O_2 ; *huecos auto-atrapados* (“self trapped hole” STH) de los que se distinguen dos tipos, los huecos atrapados en un puente de oxígeno (STH_1) y los huecos deslocalizados sobre dos puentes de oxígeno (STH_2); y los centros B_2 (dos electrones atrapados por una vacancia de O) [33, p. 4][34, p. 26]. En la tabla 3-1 se representan simbólicamente algunos de estos defectos, en donde tres de los cuatro posibles enlaces del Si con O se han representado con “≡”, mientras que los enlaces no saturados, por “•”.

Debido a la influencia que tienen los defectos en las propiedades de los cristales, en algunas ocasiones conviene disminuir sus efectos (*pasivarlos*) a través de tratamientos térmicos durante la exposición a ciertas atmósferas, esto hace posible remover impurezas y que los elementos presentes en la atmósfera restauren la red mediante la formación de enlaces.

3. Características del SiO_2

E'	$\equiv \text{Si}\bullet$
NBOHC	$\equiv \text{Si} - \text{O}\bullet$
Radical peroxy	$\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{O}\bullet$
STH ₁	$\equiv \text{Si} - \overset{\bullet}{\text{O}} - \text{Si} \equiv$

Tabla 3-1: Defectos comunes por radiación con iones en SiO_2

3.3. Propiedades ópticas

El dióxido de silicio presenta una banda prohibida muy ancha de 9eV, lo cual le da transparencia en una amplia región del espectro (del infrarrojo al ultravioleta), sin embargo la presencia de defectos modifica la respuesta óptica en longitudes de onda específicas, por lo que es posible asociarlos a bandas de absorción/emisión; en particular los centros E' tienen una correspondencia con una longitud de 214nm (5.8eV), y los centros B_2 , con 248nm (5.0eV) [35, p. 10110].

Otro tipo de modificaciones en la respuesta óptica están relacionadas con defectos generados al irradiar con iones, ya que al ser pasivados se incrementa la intensidad en la luminiscencia. Este incremento no coincide con el expuesto en la sec. 2.1, donde se describe un modelo que explica el incremento de la fotoluminiscencia en presencia de nanopartículas metálicas en términos de un acoplamiento entre dipolos que repercute en el incremento de la tasa de decaimiento mediante procesos radiativos γ_r , lo cual implica una disminución en el tiempo de vida τ_0 según la ec. (2-3), sino al número de pares electrón-hueco que han sido creados que posteriormente contribuirán con un fotón al recombinarse, sin embargo a diferencia del otro caso, el valor de τ_0 no se ve alterado.

Capítulo 4

Procedimiento Experimental

4.1. Descripción general

En los tres capítulos anteriores se describen los procesos que permiten modelar la fotoluminiscencia en nanocristales, así que la fabricación del sistema emisor debe ser tal que respete las hipótesis propuestas en estos capítulos. De acuerdo con el primer objetivo de este trabajo que es obtener las curvas de saturación para un sistema emisor formado por nanocristales de **Si** y nanopartículas de **Au** (ver Introducción), el procedimiento experimental involucra varios pasos: el primero es la construcción del sistema (fabricación de muestras), posteriormente su caracterización a través de la obtención del espectro de absorción (densidad óptica vs longitud de onda) y de fotoluminiscencia (intensidad de luminiscencia vs longitud de onda de emisión), de los cuales finalmente se obtienen parámetros necesarios para la obtención de las curvas de saturación, como son λ_p (ver sec. 1.4) y la longitud de onda de máxima emisión λ_F ; y en base a los resultados cumplir con el segundo objetivo. Las siguientes secciones en este capítulo describen cada uno de los pasos anteriores.

4.2. Implantación de iones y formación de nanopartículas

Dentro de las técnicas utilizadas para la formación de nanocúmulos enfocadas al desarrollo optoelectrónico sobresale una que consiste en implantar iones del material deseado dentro de una matriz en la que, después de realizar tratamientos térmicos se forman los cúmulos. Seguir este método tiene por ventajas el gran control sobre la profundidad y distribución haciendo posible que los nanocúmulos queden protegidos por la matriz que los contiene, además de la posibilidad

4. Procedimiento Experimental

de controlar la profundidad y distribución mediante la afluencia y energía de implantación [36, p. 3138].

Se utilizó el acelerador Pelletrón¹ del IFUNAM para la implantación de iones. La fig. 4-1 muestra un esquema de este acelerador, el cual a grandes rasgos, cuenta con dos fuentes de iones negativos² (a); los iones son acelerados hasta llegar a una terminal (b) donde pierden su carga negativa, los ahora iones positivos son acelerados hasta un selector (c) que separa los iones de la energía deseada del resto, así los iones en el haz que llegan a la línea de implantación donde se coloca la muestra³ (d) son monoenergéticos. El control sobre la implantación permite al haz que incide sobre la muestra irradiarla con iones cuya dispersión de energía es menor a 15keV.

Al momento de la implantación, mientras los iones atraviesan la matriz van perdiendo energía y al mismo tiempo crean defectos [35, p. 10110] que contribuyen a la redistribución de carga; la afluencia y energía son los parámetros cruciales en esta etapa ya que estos valores se eligen dependiendo de la profundidad y concentración en la que se necesiten los nanocúmulos. Pasar de iones implantados a cúmulos es un proceso complejo de difusión, se realiza a través de un tratamiento térmico, para lo cual algunos autores [37, 32] derivan la dependencia de la temperatura en estos tratamientos con la temperatura de fusión del material en bulto; y la aglomeración en estas condiciones, a efectos de densidad causando estrés o relajación de la matriz. En los tratamientos térmicos, la temperatura, tipo de atmósfera y tiempo de exposición a ella son igualmente importantes pues de ellos depende el tamaño y forma de los cúmulos que a su vez determinan la respuesta óptica; en particular la elección del tipo de atmósfera

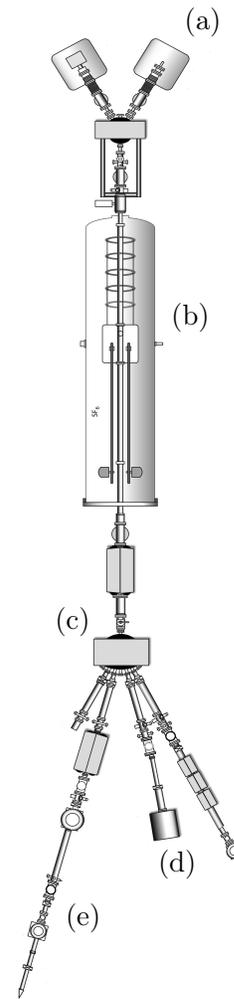


Figura 4-1:
Acelerador Pelletrón.

¹Acelerador Tandem NEC mod. 9SDH-2 de 3MeV.

²Una fuente es de iones gaseosos y otra de iones sólidos, la utilizada fue esta última, (a) en la fig. 4-1.

³La otra línea (e) es utilizada para realizar análisis de materiales.

también influye en la pasivación de algunos defectos. Una segunda implantación puede modificar y crear nuevos defectos [36] dependiendo de su energía y la distribución de iones en la muestra después de la primer implantación, además se modifica la respuesta del sistema dependiendo de la proximidad entre las capas de nanocúmulos.

Para los propósitos de este trabajo, sobre dos placas de **SiO₂** amorfo de alta pureza se implantaron iones de **Si²⁺** a 1.5MeV con una afluencia⁴ de 2.5×10^{17} iones/cm². Durante la implantación algunas sustancias compuestas principalmente por hidrocarburos y provenientes de grasas en piezas del acelerador contaminan la muestra implantada, por esta razón, con el propósito de remover estas impurezas, se realizó un tratamiento térmico de 450°C por 1hr en presencia de *aire*, utilizado como atmósfera oxidante *A.O.*; sin embargo para determinar la influencia de este procedimiento sobre la respuesta óptica, sólo se realizó sobre una de las placas implantadas. Posteriormente ambas placas se sometieron a un tratamiento térmico de 1100°C con la finalidad de formar nanocristales de silicio cuyo tamaño se encuentra entre 3-5nm. Cada una de ellas fue cortada en tres partes iguales, identificando como **M(1)** al conjunto proveniente de la placa con tratamiento a 450°C y con **M(2)** al resto, y por **M(-)1**, **M(-)2** y **M(-)3** al contenido de cada conjunto. Dos muestras de cada terna (**M(-)2**, **M(-)3**) fueron implantadas con iones de **Au** a una energía de 1.9MeV y con una afluencia de 6×10^{16} iones/cm², esta energía permite a los iones de **Au** llegar a la frontera de los ya formados nanocristales de **Si** sin destruirlos y formando una capa adyacente, posteriormente a la muestra **M(-)2** se le dio un tratamiento térmico a 1100°C en *A.O.* por 1hr para la formación de nanopartículas metálicas de un tamaño menor a 10nm, mientras a la muestra **M(-)3**, un tratamiento térmico a 1100°C en atmósfera reductora *A.R.* (50 % **N₂** - 50 % **H₂**) por 1hr con el mismo fin. La muestra **M(2)1** se sometió a un segundo tratamiento térmico a 1100°C por 1hr para observar nuevamente su espectro, compararlo con el primero y determinar si después del primer tratamiento aún hay una cantidad considerable de defectos o si ocurren otro tipo de fenómenos. Las características de los procesos en las seis muestras elaboradas se resumen en la tabla 4-1.

⁴La técnica de formación de nanocúmulos a través de implantación y tratamientos térmicos desarrollada en el IFUNAM permite que a estas afluencias la distribución de nanocúmulos tenga la mayor concentración a una distancia aproximada de 1μ de la superficie de **SiO₂** (las dimensiones de cada una de las dos placas son $2\text{cm} \times 2\text{cm} \times 1\text{mm}$)

4. Procedimiento Experimental

	M(1)1	M(1)2	M(1)3	M(2)1	M(2)2	M(2)3
Implantación 1	Si ²⁺					
Energía (1.5 MeV)						
Afluencia (2.5×10 ¹⁷ iones/cm ²)						
Trat. Térmico 1	450°C	450°C	450°C	-	-	-
Duración (1hr)						
Tipo de atm. (A.O.)						
Trat. Térmico^a 2	1100°C	1100°C	1100°C	1100°C	1100°C	1100°C
Duración (1hr)						
Tipo de atm. (A.R.)						
Implantación 2	-	Au	Au	-	Au	Au
Energía (1.9 MeV)						
Afluencia (6×10 ¹⁶ iones/cm ²)						
Trat. Térmico 3	-	1100°C	1100°C	-	1100°C	1100°C
Duración (1hr)						
Tipo de atm.		A.O.	A.R.		A.O.	A.R.

^a La muestra **M(2)1** fue sometida una segunda vez al Trat. Térmico 2, las razones se mencionan en la discusión (pag. 48).

Tabla 4-1: Características de los procesos realizados sobre cada muestra.

4.3. Obtención de Espectros

De acuerdo con la sec. 1.4, la presencia de partículas metálicas incrementa fuertemente la fotoluminiscencia de los nanocristales en la longitud de onda λ_p de la radiación incidente, y ésta puede determinarse a través de la curva densidad óptica vs λ_{exc} . Este espectro de absorción se obtuvo para las seis muestras elaboradas más una muestra virgen de **SiO₂** mediante un equipo *Varian Cary 5000* controlado por computadora. Este equipo determina la medición de la densidad óptica para cada longitud de onda al enviar, dentro de una cámara oscura parte del equipo, dos haces de la misma intensidad, uno de ellos incide sobre la muestra colocada dentro; al final los dos haces se recuperan y son comparados, resultando un punto de la curva *D.O.* vs λ_{exc} .

Una vez determinada λ_p se tiene la longitud de onda donde las nanopartículas de **Au** tienen un mayor efecto sobre los nanocristales de **Si**, y como se busca estudiar el incremento de la fotoluminiscencia debido a la presencia de las partículas metálicas, los nanocristales fueron excitados alrededor de esta longitud de onda (sec. 5.1).

Para obtener los espectros de fotoluminiscencia se utilizó la salida de 355nm de un *láser pulsado*⁵ Nd:YAG cuyo haz se hizo pasar a través de un *generador paramétrico óptico*⁶ (OPG) cuya salida provee un haz de longitud de onda seleccionable⁷; mediante un *diafragma* y una *lente convergente* ($f. \sim 12\text{cm}$) se controló el tamaño del diámetro del haz. Este último haz se hizo incidir perpendicularmente sobre cada una de las muestras (sec. 4.2) previamente alineadas entre sí y colocadas en un soporte con control de posición lineal en tres ejes.

La excitación en las muestras fue detectada con una *fibra óptica*⁸ colocada formando un ángulo aproximado de 45° respecto la posición de las muestras y conectada en su otro extremo a un *espectrofotómetro*⁹ controlado vía USB por una computadora donde se recolectó la información. En la fig. 4-2 se muestra esta configuración, la cual se siguió debido a que a partir de ella los espectros de luminiscencia se mostraban más definidos. La utilización del espectrofotómetro

⁵Láser de estado sólido mod. PL2143 (serie 2140) EKSPLA con pulsos de duración seleccionable entre 20-30ps, y frecuencia máxima de 10Hz; en este trabajo, siguiendo la sec. 2.2, se utilizaron pulsos de 26ps a 10Hz.

⁶OPG mod. PG401 (serie PG400) EKSPLA compatible con la salida del láser EKSPLA PI2143.

⁷Como se verá en la sec. 5.1 el intervalo de excitación fue de 470-550nm.

⁸Fibra óptica Ocean Optics de 600 μm .

⁹Espectrofotómetro Ocean Optics 2000.

4. Procedimiento Experimental

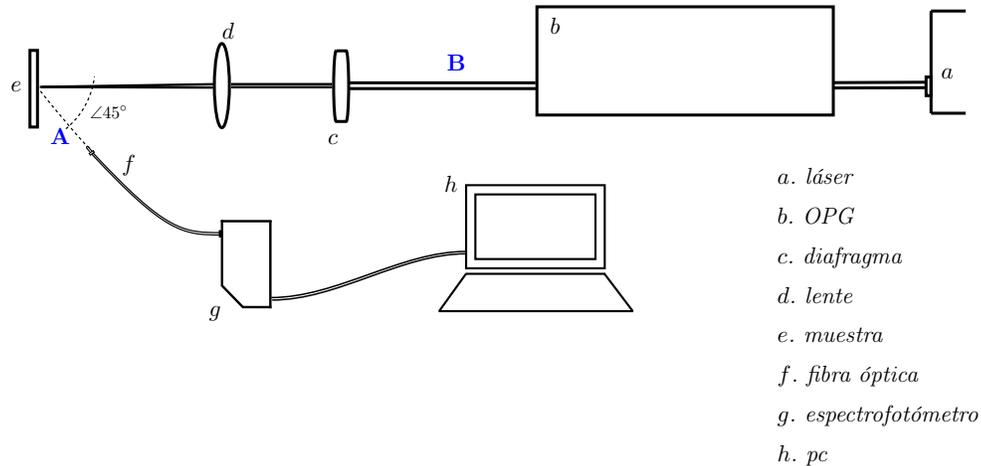


Figura 4-2:

Montaje experimental utilizado para la obtención de espectros de fotoluminiscencia e I_F vs t .

requiere una previa calibración que consiste en tomar el “espectro de fondo”, es decir, el espectro cuando las muestras no han sido excitadas con el láser, y usarlo como referencia al obtener los posteriores espectros; a su vez también debe fijarse el tiempo durante el cual será recolectados y promediados los datos (1s).

Durante la medición se detectan señales que no son de interés para este experimento y provienen de fenómenos como la reflexión del haz o armónicos del láser, razón por la cual se puede utilizar un *filtro pasa alta*¹⁰ (de 550nm) entre la muestra analizada y la fibra óptica (región **A** en la fig. 4-2); la fig. 4-3 compara el espectro obtenido usando el filtro y cuando se ha prescindido de él. Otra fuente de ruido es la posible excitación del resto de las muestras debida al resplandor del haz y la excitación en longitudes de onda provenientes de otros aparatos; esto se evitó cubriendo las muestras sobre las que no incidía el haz y encerrando en una caja el soporte y la fibra.

¹⁰Como su nombre lo indica, este tipo de filtros sólo permiten el paso del haz si su longitud de onda es mayor a cierto valor. Por general para un haz cuya longitud de onda sea muy cercana a este valor de corte, no resultan ser muy eficientes, así que el valor de 550nm se eligió en relación al intervalo de emisión (sec. 5.2). En la fig. 4-3 se ha utilizado este filtro con una excitación de 250nm, valor muy alejado de λ_p , sin embargo se muestra este espectro porque es más evidente la acción del filtro cuando cancela los armónicos del láser.

4.4. Curvas de Saturación

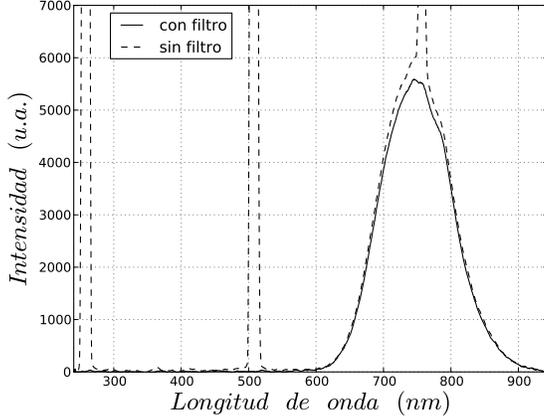


Figura 4-3:
Comparación entre los espectros de fotoluminiscencia de **M(1)1** con y sin filtro pasa alta para $\lambda_{exc}=250\text{nm}$.

4.4. Curvas de Saturación

En la sec. 2.2 se deriva la dependencia de la intensidad en la fotoluminiscencia I_F en función de la afluencia Φ ó número de fotones por unidad de área. El valor de la Φ puede obtenerse a través del área sobre la cual incide el haz y la energía total que llega a la muestra. Siguiendo el montaje de la fig. 4-2 y utilizando un *fotodetector* piroeléctrico^{11,12}, se midió la energía total incidente sobre la muestra; este parámetro fue controlado colocando una serie de *filtros de densidad neutra* en la región **B** de la fig. 4-2, de esta manera sólo se modifica el número de fotones. Utilizando el espectrofotómetro se seleccionó la longitud de onda de máxima emisión λ_F , previamente identificada a través del espectro de fotoluminiscencia, y se realizó un barrido de λ_F sobre Φ , es decir, para diferentes longitudes de onda alrededor de la longitud de resonancia del plasmón (ver sec. 1.4).

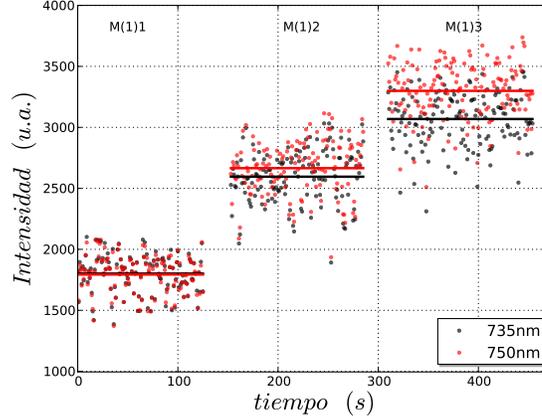
Para medir el área sobre la que incidió el haz se colocó una navaja en el soporte de las muestras de manera tal que al ser desplazada horizontal, y después verticalmente, su filo limitara la transmisión del haz; cada distancia recorrida representa uno de los diámetros en una forma elipsoidal del área transversal del haz. Dentro de los problemas experimentales al medir el valor máximo de intensidad en la fotoluminiscencia I_F se encuentra la inestabilidad de la energía del haz en la salida del OPG; esto causa que, al ser excitadas las muestras, I_F oscile

¹¹Es decir, transforma el calor absorbido a una corriente eléctrica (ver ref. [38, p. 213]).

¹²Fotodetector Newport serie 818E. Es adecuado para las mediciones en este experimento ya que es capaz de detectar pulsos de hasta 300Hz con longitud de onda de 0.19-20 μm .

4. Procedimiento Experimental

Figura 4-4:
Intensidad en la luminiscencia en función del tiempo para tres distintas muestras y $\lambda_{exc} = 550\text{nm}$.



dentro de un intervalo, sin embargo la dispersión de estos valores no excedió el 20% respecto del valor promedio¹³. La fig. 4-4 muestra la gráfica típica de un conjunto de datos (para las muestras **M(1)1**, **M(1)2**, **M(1)3**) extraídos directamente del espectrofotómetro; el valor promedio de I_F (líneas horizontales) en cada muestra representa un punto en su respectiva curva de saturación para esa longitud de onda y para una afluencia igual al cociente de la energía incidente sobre la energía individual de cada fotón por unidad de área (i.e. Φ en unidades de *fotones/cm²*); mediante los colores rojo o negro se ha representado la medición simultánea de I_F para dos longitudes de onda de emisión (735nm y 750nm).

¹³Además esta dispersión nos permite ignorar los efectos de difracción causados por el filo de la navaja

Capítulo 5

Resultados y Análisis

5.1. Espectro de Absorción

El espectro de absorción (densidad óptica vs λ , ver sec. 1.4) de las seis muestras elaboradas (tabla 4-1) más una muestra virgen de **SiO₂** se observa en la fig. 5-1, y a partir de las curvas asociadas a las muestras con implantación de **Au** se obtuvieron las longitudes de onda en donde se presenta la resonancia del plasmón (λ_p), estos valores se exhiben en la tabla 5-1.

	λ_p (nm)
M(1)2	520
M(2)2	
M(1)3	490
M(2)3	

Tabla 5-1:
Longitudes de onda donde se presenta la resonancia de plasmón.

Además de λ_p es posible obtener más información de la fig. 5-1: las curvas que pertenecen a muestras del conjunto **M(2)** están por encima de la curva de su correspondiente del conjunto **M(1)**, lo cual significa que el tratamiento térmico a 450°C en *A.O.*, característico del conjunto **M(1)**, remueve los depósitos de carbón que aumentan la densidad óptica de las muestras; también se observa que el pico asociado con la resonancia de plasmón es más definido en las muestras con tratamiento térmico en atmósfera oxidante, por lo que en este tipo

de atmósfera se tiene una mejor nucleación de **Au**; mientras que el espectro correspondiente a la placa virgen de **SiO₂** muestra la transparencia del sustrato.

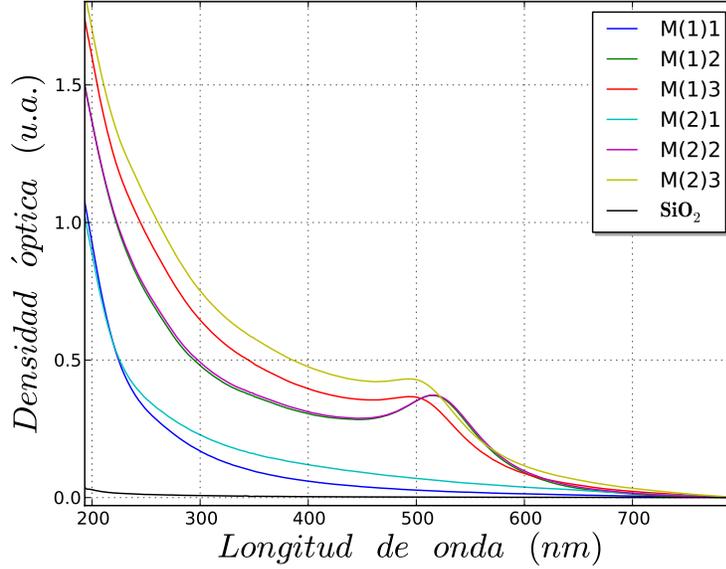


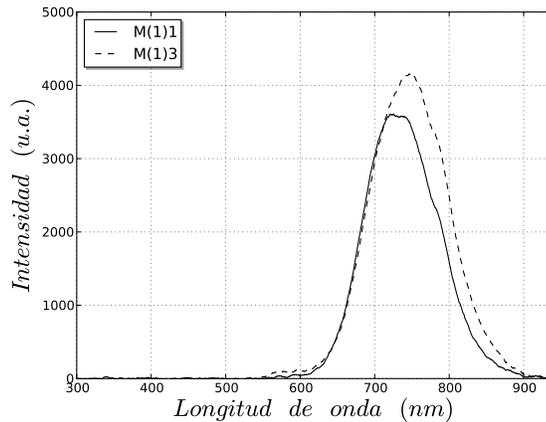
Figura 5-1:
Espectro de absorción para las seis muestras elaboradas (tabla 4-1) más una muestra virgen de **SiO₂**.

5.2. Espectros de Fotoluminiscencia

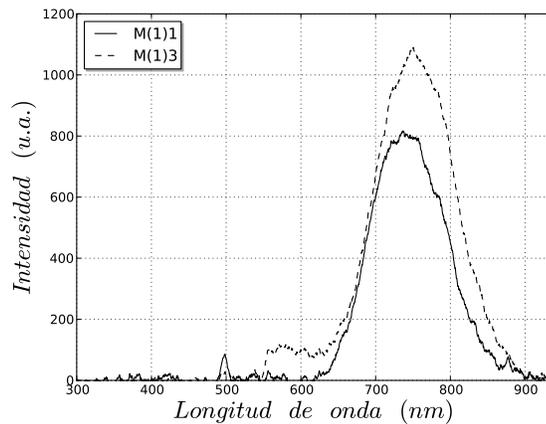
El registro de los espectros de fotoluminiscencia permite identificar dos parámetros: la longitud de onda donde se presenta la máxima emisión λ_F y el valor de ésta, I_F . Tras los resultados obtenidos en la sec. 5.1, específicamente los valores de λ_p se propone un intervalo en el cual excitar los nanocristales obteniendo el mayor efecto debido a la presencia de las nanopartículas metálicas (sec. 2.1), por esta razón se propusieron las siguientes longitudes de onda: 470nm, 490nm, 520nm y 550nm. En las muestras elaboradas se reprodujo la descripción anterior a través de comparar el espectro de fotoluminiscencia en dos longitudes de onda, una cerca y otra alejada al valor de λ_p , esto es ilustrado¹ en la fig. 5-2 para las muestras **M(1)1** y **M(1)3**.

¹Aunque el incremento en la fotoluminiscencia es mostrado en la fig. 5-2b, este mismo incremento puede observarse a través de las curvas de saturación; más aún, –de acuerdo a la sec. 4.4– al ser I_F dependiente de Φ , cada máximo en los espectros de la fig. 5-2b representa sólo un punto en su respectiva curva de saturación.

5.2. Espectros de Fotoluminiscencia



(a)



(b)

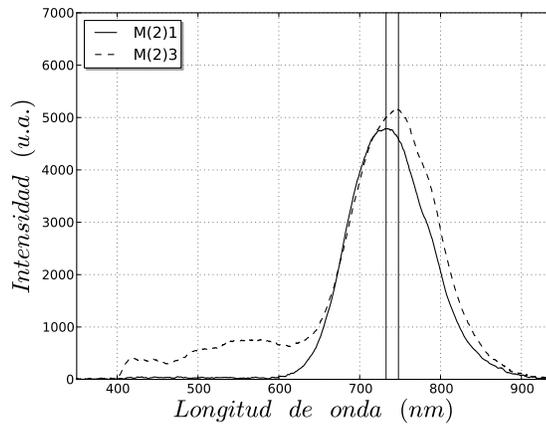
Figura 5-2:

Comparación del espectro de fotoluminiscencia de las muestras **M(1)1** y **M(1)3** para una excitación de (a) 250nm y (b) 490nm. Se observa un incremento más significativo ($\sim 30\%$) en (b) respecto el de (a) ($\sim 20\%$).

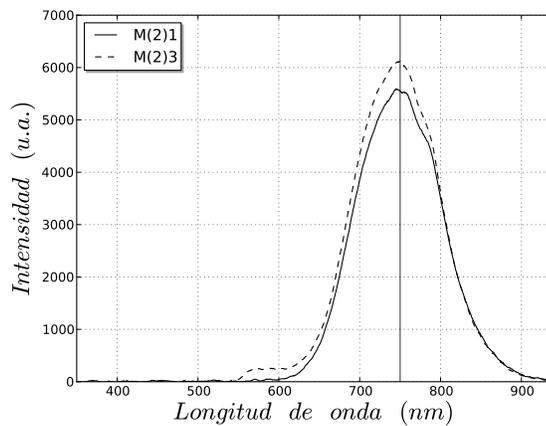
En la sec. 4.2 se menciona que la muestra **M(2)1** fue sometida a un segundo tratamiento térmico a 1100°C por 1hr en atmósfera reductora (a diferencia de **M(1)1**), las gráficas de las fig. 5-3 muestran el espectro de fotoluminiscencia antes y después del segundo tratamiento térmico. A través de comparar las fig. 5-3a y 5-3b, se observa que el valor de λ_F se recorrió hacia el rojo, mientras que el espectro de referencia (espectro de **M(2)3**) permite afirmar que la intensidad permaneció constante. La razón de por qué se realizó por segunda vez un tratamiento térmico a 1100°C se mencionan en la discusión (pag. 48), así como

5. Resultados y Análisis

también del por qué se muestra este espectro con una excitación de 250nm (alejado del valor de resonancia).



(a)



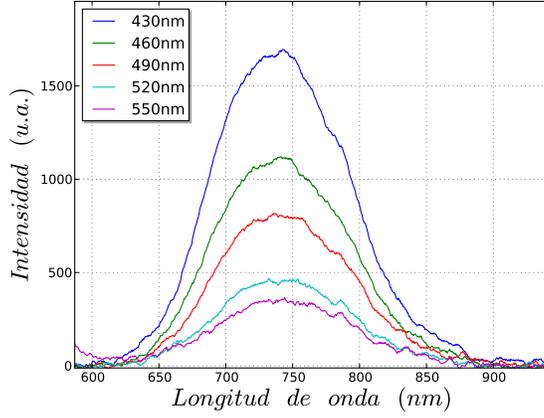
(b)

Figura 5-3:

Espectros de luminiscencia de **M(2)1** y **M(2)3** antes (a) y después (b) del segundo tratamiento térmico con $\lambda_{exc} = 250\text{nm}$. Las líneas verticales identifican a λ_F en cada caso: 735nm y 750nm en (a), y 750nm para ambas muestras en (b).

Aunque el incremento de la fotoluminiscencia, producto de situar nanopartículas metálicas, también puede ser observado a través de las curvas de saturación, es a partir de él que se designa en qué longitud de onda de emisión se determinará la saturación, ya que ésta se elige en función de su intensidad. En la fig. 5-4 se muestra como ejemplo el espectro de fotoluminiscencia para dife-

5.2. Espectros de Fotoluminiscencia



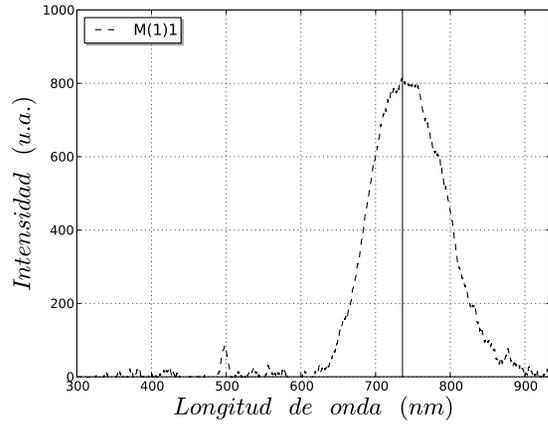
	λ_F (nm)
M(1)1	735
M(1)2	750
M(1)3	750
M(2)1	750
M(2)2	740
M(2)3	750

Tabla 5-2:
Longitudes de onda de máxima fotoluminiscencia.

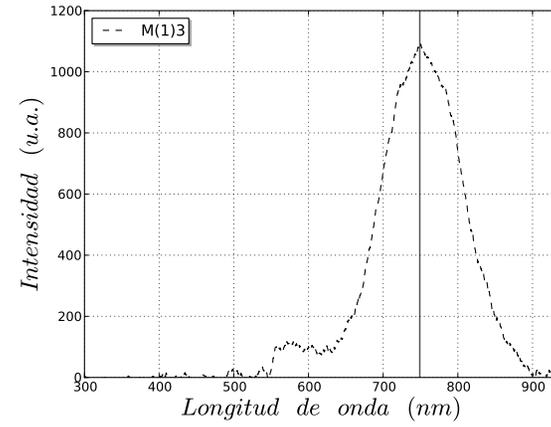
Figura 5-4:
Espectro de fotoluminiscencia de M(1)1 para diferentes longitudes de onda de excitación.

rentes longitudes de onda de **M(1)1**, se observa que el valor de I_F disminuye notablemente al aumentar la longitud de onda de excitación, mientras que λ_F tiene un desplazamiento menor a una decena de nanómetros en los casos más extremos; sin embargo, a pesar de que la resolución del espectrofotómetro es $\sim 0.5\text{nm}$, comparando con la dispersión del OPG (ver 4-4), esto no tiene un peso significativo, así que λ_F se puede identificar directamente de la gráfica.

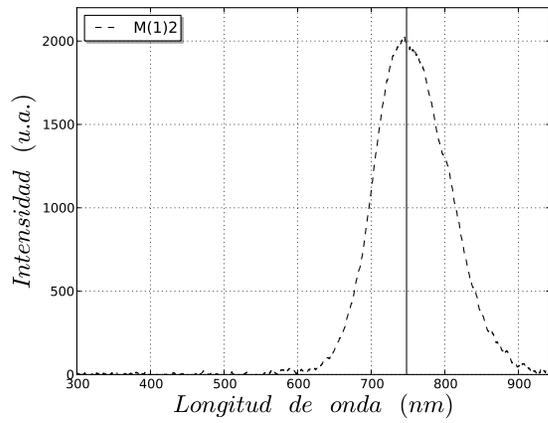
Las fig. 5-5 y 5-6 muestran el espectro de fotoluminiscencia para las seis muestras estudiadas, ellas conducen a la tabla 5-2.



(a)

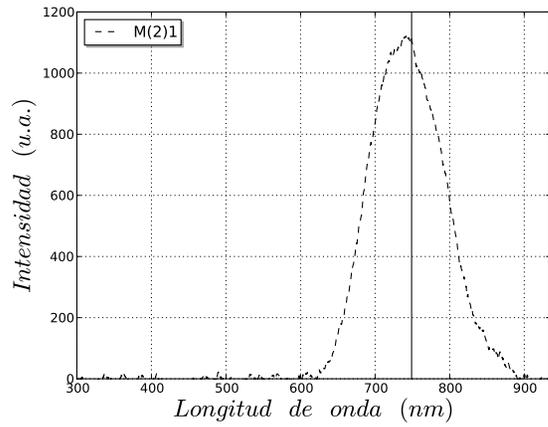


(c)

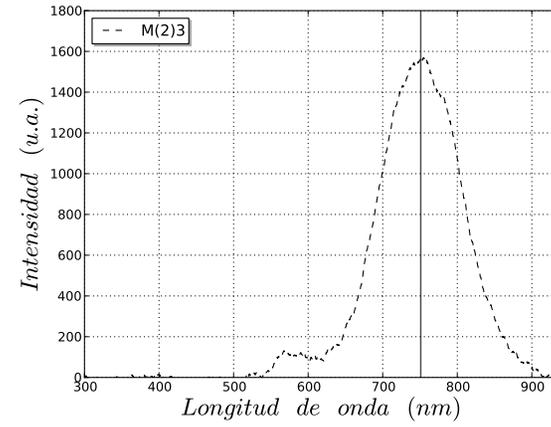


(b)

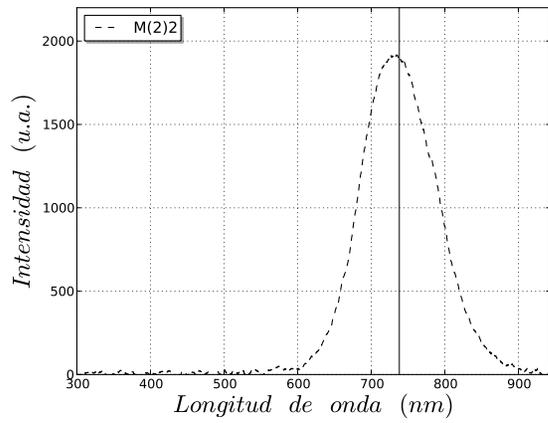
Figura 5-5: Espectros de fotoluminiscencia para el conjunto $\mathbf{M(1)}$. Las líneas verticales identifican a λ_F en cada caso: (a) $\mathbf{M(1)1}$ en 735nm; mientras que (b) $\mathbf{M(1)2}$ y (c) $\mathbf{M(1)3}$, ambas en 750nm.



(a)



(c)



(b)

Figura 5-6: Espectros de fotoluminiscencia para el conjunto **M(2)**. Las líneas verticales identifican a λ_F en cada caso: (a) **M(2)1** en 750nm, (b) **M(2)2** en 740nm y (c) **M(2)3** en 750nm.

5.3. Curvas de Saturación

Las gráficas de la figura 5-7 corresponden a las curvas de saturación para las muestras **M(1)1**, **M(1)2** y **M(1)3** para las longitudes de onda de excitación de 470-520nm; y de manera similar la figura 5-8, a las gráficas de saturación para las muestras **M(2)1**, **M(2)2** y **M(2)3**. En la tabla 5-3 aparecen los parámetros de ajuste ($N_G\eta$, σ) de acuerdo con la ec. (2-10) para las muestras del conjunto **M(1)**; análogamente la tabla 5-4, para las muestras del conjunto **M(2)**.

	470nm		490nm	
	$N_G\eta$	$\sigma(\times 10^{-16}\text{cm}^2)$	$N_G\eta$	$\sigma(\times 10^{-16}\text{cm}^2)$
M(1)1	7004±174	5.43±0.27	6341±259	4.06±0.31
M(1)2	9023±140	6.12±0.22	8401±203	4.32±0.19
M(1)3	10444±137	6.47±0.20	9792±204	4.64±0.19
	520nm		550nm	
	$N_G\eta$	$\sigma(\times 10^{-16}\text{cm}^2)$	$N_G\eta$	$\sigma(\times 10^{-16}\text{cm}^2)$
M(1)1	9896±3496	2.04±0.81	9195±2036	1.47±0.35
M(1)2	13588±3072	2.22±0.58	13124±4979	1.57±0.64
M(1)3	11912±1603	3.36±0.57	16748±5851	1.55±0.58

Tabla 5-3: Parámetros de ajuste para las muestras M(1)

	470nm		490nm	
	$N_G\eta$	$\sigma(\times 10^{-16}\text{cm}^2)$	$N_G\eta$	$\sigma(\times 10^{-16}\text{cm}^2)$
M(2)1	285±22	9.48±1.50	9092±2289	5.08±1.61
M(2)2	991±95	7.03±1.17	10197±2755	3.98±1.29
M(2)3	3236±256	6.26±0.86	10604±2950	4.83±1.66
	520nm		550nm	
	$N_G\eta$	$\sigma(\times 10^{-16}\text{cm}^2)$	$N_G\eta$	$\sigma(\times 10^{-16}\text{cm}^2)$
M(2)1	538±33	3.36±0.38	895±122	3.38±0.84
M(2)2	695±33	3.04±0.26	2365±409	1.27±0.28
M(2)3	1571±75	2.96±0.23	4686±579	1.41±0.22

Tabla 5-4: Parámetros de ajuste para las muestras M(2)

Existen dos diferencias entre los conjuntos de muestras **M(1)** y **M(2)**, una de ellas es que el conjunto **M(1)** se sometió a un tratamiento térmico de 450°C en *A.O.* con el propósito de retirar parte del carbón depositado; la segunda, es

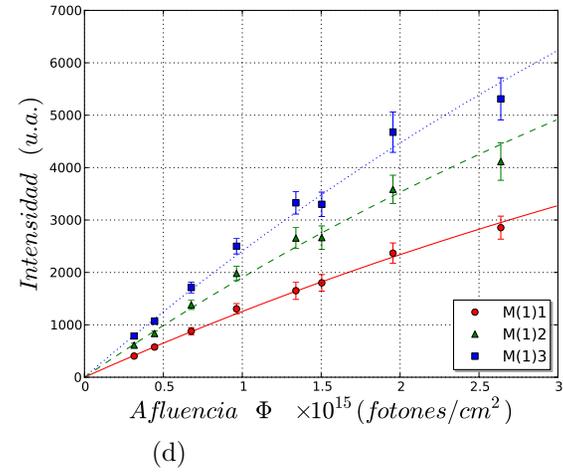
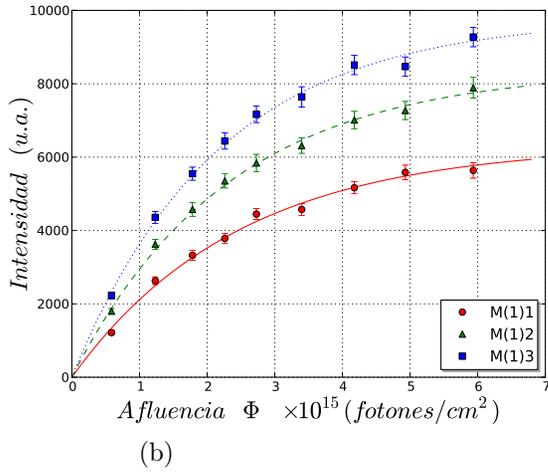
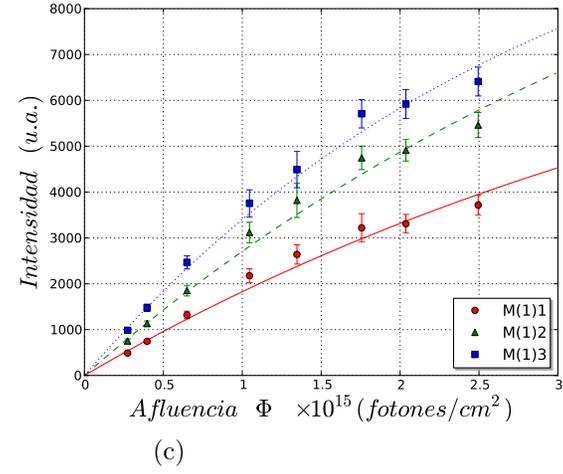
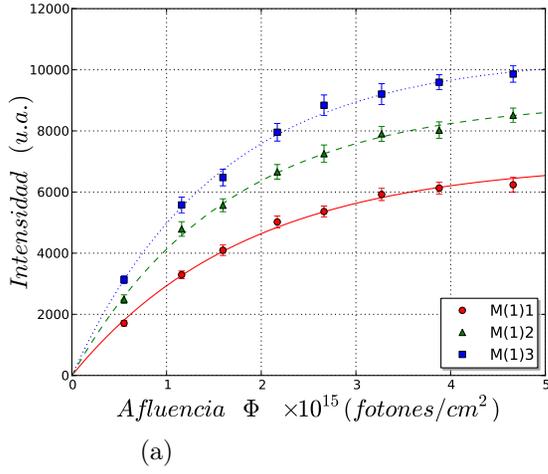


Figura 5-7: Curvas de saturación para M(1) con λ_{exc} = (a) 470nm, (b) 490nm, (c) 520nm, (d) 550nm.

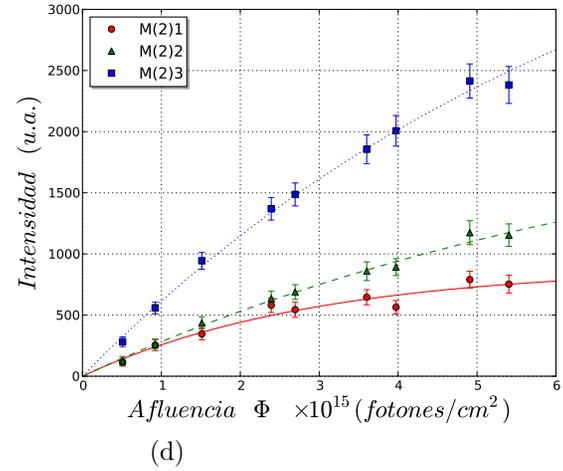
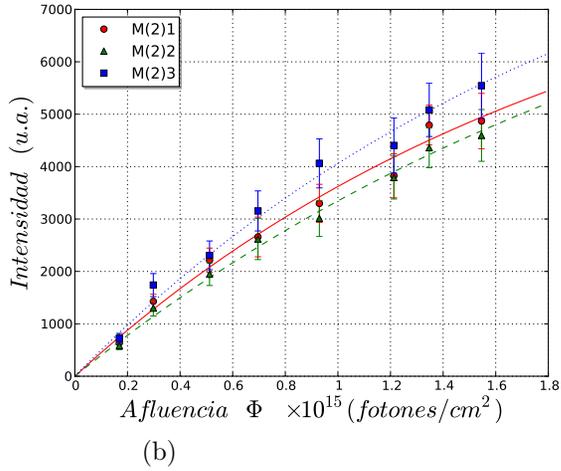
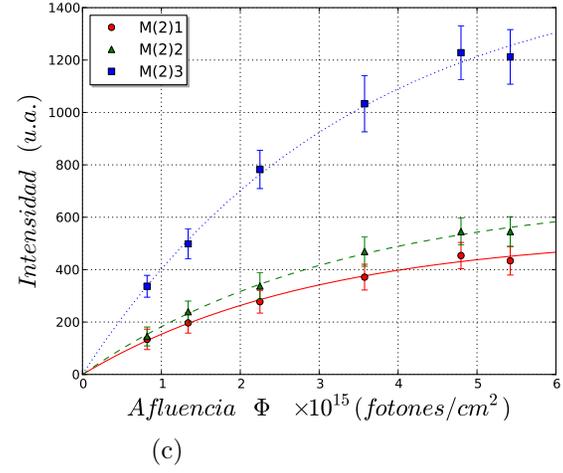
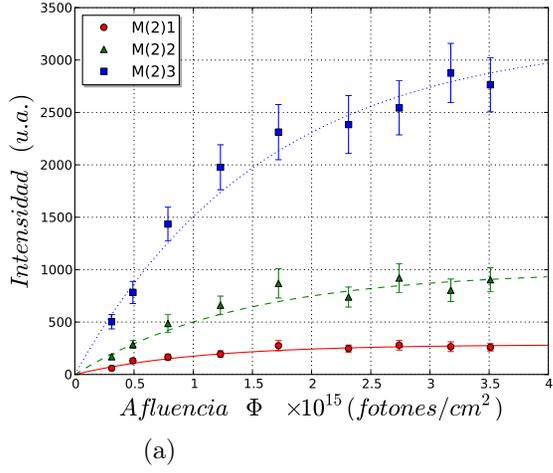


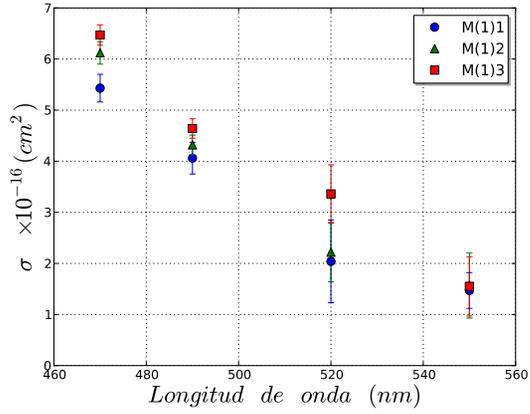
Figura 5-8: Curvas de saturación para las muestras M(2) con $\lambda_{exc} =$ (a) 470nm, (b) 490nm, (c) 520nm, (d) 550nm.

que la muestra que sólo contiene **Si** con tratamiento térmico en *A.R.* para el conjunto **M(2)** tiene un segundo tratamiento térmico a 1100°C en *A.R.* Por lo anterior, el análisis completo de las curvas de saturación debe hacerse en dos partes: comparando los resultados para las muestras en un mismo conjunto i.e. **M(1)** y **M(2)** de forma separada (con el fin de determinar el efecto del tipo de atmósfera en cada caso), y comparando las curvas entre ambos conjuntos (con lo cual se puede establecer si hay cambios significativos cuando se realiza el proceso de retirar carbono).

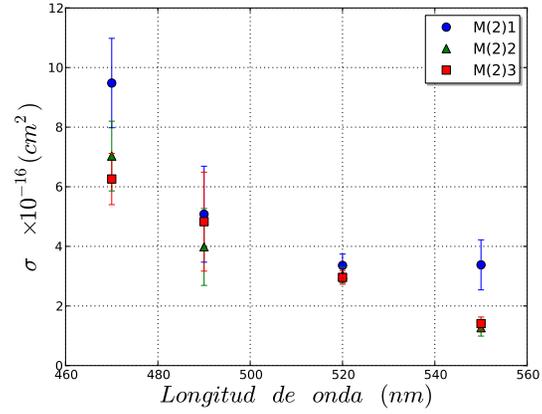
Las propiedades de las cuatro gráficas en las fig. 5-7 y 5-8 pueden resumirse gráficamente a través de las fig. 5-9 y 5-10, las cuales muestran de forma comparativa el valor de los parámetros σ y $\mathbf{N}_G\eta$ de las muestras 1, 2 y 3 (de los conjuntos **M(1)** y **M(2)** en forma separada) para cada longitud de onda de excitación. Antes de realizar las medidas de intensidad para cada longitud de onda se calibró el montaje (sec. 4.3, 4.4), asegurando que la fibra óptica captara, a través de su posición, la mayor emisión posible². Como consecuencia a esta recurrente calibración, los puntos de las gráficas en las fig. 5-9 y 5-10 son comparables a través de los valores de σ y $\mathbf{N}_G\eta$ relativos entre cada terna **M(-)1**, **M(-)2** y **M(-)3** y no continuamente entre las longitudes de onda.

A partir de la gráfica 5-9a se identifica que el valor de σ para **M(1)3** siempre se encuentra por arriba del correspondiente para **M(1)1** y **M(1)2**, mientras que para el conjunto de muestras **M(2)** (fig. 5-9b), el valor superior de σ pertenece a **M(2)1**. Por otra parte, tanto en las fig. 5-9a como en 5-9b, los valores de la sección transversal de excitación que no corresponden al máximo tienden a coincidir conforme aumenta la longitud de onda de excitación. De acuerdo con el comportamiento de la ec. (2-10), el parámetro σ nos dice “qué tanta” afluencia se requiere para saturar el sistema, o dicho de otra forma “qué tan amplio” es el margen en el que se obtiene un comportamiento casi lineal de la intensidad respecto la afluencia (ver fig. 2-3). Un ejemplo de esto se observa en la fig. 5-7, para una afluencia menor a $3 \times 10^{15} \text{ fotones/cm}^2$ y una excitación de 520nm y 550nm, en las gráficas predomina un comportamiento lineal; mientras que para 470nm y 490nm, en $\Phi = 3 \times 10^{15} \text{ fotones/cm}^2$ se marca una curvatura; a su vez, en la fig. 5-8 el predominio lineal está limitado a afluencias todavía menores. Sin embargo, en términos físicos, σ está relacionada con la probabilidad de que los fotones incidentes participen en procesos radiativos, de manera que entre mayor sea el valor de σ , más alta será probabilidad de que ocurra un proceso radiati-

²No en todas las ocasiones se obtuvo la misma energía y estabilidad en la salida del OPG, esto repercute directamente en el valor máximo de afluencia alcanzado para cada longitud de onda.

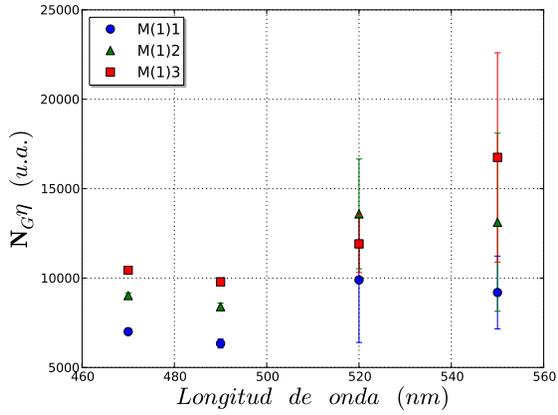


(a)

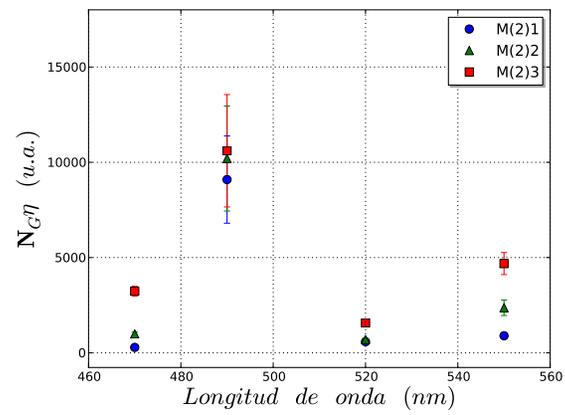


(b)

Figura 5-9: Variación de σ respecto la longitud de onda para (a) M(1) y (b) M(2).



(a)



(b)

Figura 5-10: Variación de $N_G \eta$ respecto la longitud de onda para (a) M(1) y (b) M(2).

vo; por tanto, en consistencia con la fig. 5-9a, la muestra que contiene **Si + Au** sometida a un tratamiento térmico en *A.R.* (**M(1)3**) se satura primero respecto **M(1)1** y **M(1)2**, es decir, para el conjunto de muestras **M(1)**, el tratamiento térmico en atmósfera reductora favorece los procesos radiativos. Siguiendo la gráfica de la figura 5-9b, el valor máximo de σ corresponde a la muestra que sólo contiene nanocristales de **Si**, contrastando con el conjunto **M(1)**, las diferencias entre los valores de $N_G\eta$ en cada terna para las longitudes de onda 470nm, 520nm y 550nm son más apreciables, por esta razón en la fig. 5-8 las curvas de saturación que corresponden a **M(2)1** y **M(2)2** aparecen muy por debajo de la correspondiente a **M(2)3** para una afluencia de 1.8×10^{15} fotones/cm²; mientras que para $\lambda_{exc} = 490$ nm las tres curvas tienen parámetros similares a esta misma afluencia. Lo anterior significa que, para las longitudes de onda diferentes a 490nm, en el conjunto **M(2)** el tratamiento térmico en atmósfera reductora incrementa el nivel de saturación aunque la probabilidad de que los fotones participen en procesos radiativos es mayor en la muestra que sólo contiene **Si**.

De las diferencias en los procesos de fabricación entre los conjunto de muestras **M(1)** y **M(2)** es posible obtener mayor información sobre el fenómeno en $\lambda_{exc} = 490$ nm para **M(2)** a saber, una de sus características más evidentes es que ocurre en menor medida para el conjunto **M(1)**, es decir, el tratamiento térmico a 450°C en *A.O.*, merma su intensidad ya que, de acuerdo con la fig. 5-7, las curvas que pertenecen a **M(1)2** y **M(1)3** difieren menos entre sí que el par **M(1)1**, **M(1)2**. Para entender el origen de esta “peculiaridad” de **M(2)** primero hay que recordar que las longitudes de onda de excitación se eligieron alrededor de λ_p , esto quiere decir que los fenómenos causados por una resonancia de plasmón deberán mostrar, en su respectiva curva a λ_p , características similares. Para el caso de **M(2)**, las curvas de saturación para 470nm y 550nm (fuera de la resonancia) muestran similitudes³, así como lo indica la tabla 5-4; sin embargo el comportamiento entre las curvas a 490nm y 550nm es dispar, así que no es una resonancia plasmónica; antes de seguir con esta descripción es posible establecer algunos resultados generales.

Inspeccionando los valores de σ de la tabla 5-4 se encuentra que **M(2)3** en ninguno de los casos tiene el valor más alto de σ , por lo que la probabilidad de que los fotones participen en procesos radiativos tampoco es la más alta respecto a las otras dos muestras; sin embargo, de acuerdo a la fig. 5-8, I_F siempre es mayor para **M(2)3**, que por supuesto es consecuencia de la magnitud de $N_G\eta$,

³Estas similitudes son: un valor muy grande de $N_G\eta$ para **M(2)3** comparado con las otras dos muestras y mayor probabilidad de absorción σ para **M(2)1**.

pero considerando el proceso de fabricación de las muestras (sec. 4.2) y el control sobre la energía y profundidad de los iones implantados, se puede suponer que las diferencias en el número de nanocristales \mathbf{N}_G así como su distribución para las tres muestras de $\mathbf{M}(2)$ son, en promedio, mínimas; por lo que el parámetro que más contribuye a estas diferencias entre las curvas de saturación para $\mathbf{M}(2)3$ y el resto del conjunto es la eficiencia η . Se puede dar un argumento similar para el conjunto $\mathbf{M}(1)$ (fig. 5-7, tabla 5-3) ya que en éste también se observa que la muestra con tratamiento en atmósfera reductora $\mathbf{M}(1)3$ está por encima de las otras, aunque el incremento de I_F es menor. Esto hace posible establecer que en ambas atmósferas ocurre una pasivación de defectos, sin embargo la más efectiva es en atmósfera reductora *A.R.* El aumento en la eficiencia η de los nanocristales de **Si** puede deberse a dos razones: la resonancia con las nanopartículas metálicas o una mejor pasivación de defectos debido a que los desplazamientos generados con la segunda implantación permiten al **H** o al **O** según la atmósfera llegar más profundo en la capa de nanocristales; la característica que las distingue es la disminución en el tiempo de vida τ_0 para el primer caso (sec. 2.1). De acuerdo con las curvas de saturación para ambos conjuntos de muestras, una vez que se retiran contaminantes con el tratamiento térmico a 450°C, las curvas de saturación correspondientes a muestras con implantación metálica son más parecidas entre sí, de manera que el incremento en la fotoluminiscencia sí está directamente asociado con la presencia de implantación de **Au**, como es descrito en el capítulo 2, mientras que la elección de atmósfera influye en menor proporción; la manera en como se presenta este incremento es a través del aumento en η y en σ , ya que de acuerdo a la tabla 5-3 aunque se observa un incremento en $\mathbf{N}_G\eta$ siguiendo este criterio⁴, también los presenta σ en un grado similar. Por el contrario, el parecido entre las curvas $\mathbf{M}(2)1$ y $\mathbf{M}(2)2$ respecto $\mathbf{M}(2)3$ indica que el incremento se relaciona principalmente a la elección de atmósfera.

La temperatura en la que se realiza el tratamiento térmico para la formación de nanopartículas metálicas coincide con la temperatura de nucleación de los nanocristales de **Si**, por lo que también podría pensarse que el incremento de la luminiscencia se debe a la creación de nuevos (y demasiados) nanocristales de silicio, sin embargo si esto ocurriera también debería incrementarse la luminiscencia en un porcentaje similar para la muestra $\mathbf{M}(2)1$ al ser sometida a un segundo tratamiento térmico, resultado que no ocurrió, ya que al realizar

⁴Es decir, tanto los valores de $\mathbf{N}_G\eta$ como los de σ ordenan las muestras de la siguiente forma: $\mathbf{M}(1)1$, $\mathbf{M}(1)2$ y $\mathbf{M}(1)3$ y los valores entre cualesquiera dos de ellas son más parecidos si ambas tienen implantación en **Au**, por esta razón, para el conjunto $\mathbf{M}(1)$, el valor de I_F depende primero de la presencia de partículas metálicas y después de la elección de atmósfera.

este segundo tratamiento a 1100°C (ver tabla 4-1) se esperaría una luminiscencia similar en las muestras **M(2)1** y **M(2)3** al tener ambas dos tratamientos a 1100°C por 1hr en *A.R.*, lo que no se observa de acuerdo a la fig. 5-3 donde se muestra la misma intensidad relativa entre **M(2)1** y **M(2)3** en ambas gráficas antes y después del tratamiento; además las curvas de saturación para estas muestras (fig. 5-8) exhiben valores de luminiscencia completamente distintos para ambas. De acuerdo con la gráfica 5-1, para 250nm no hay ningún tipo de resonancia, esto significa que los espectros de la fig. 5-3b, cuya excitación fue en esta longitud de onda, provienen exclusivamente del número de nanocristales N_G ya que el aumento de luminiscencia entre **M(2)1** y **M(2)3** es mínimo, del orden de 0.08 %, mientras que para longitudes de onda cercanas a la resonancia⁵ (fig. 5-8) la luminiscencia de **M(2)3** es alrededor de 3 veces mayor, hecho que de acuerdo con la sec. 2.1, nos dice que la presencia de nanopartículas metálicas aumenta la eficiencia entre más parecidas sean la longitud de onda de excitación y la longitud de onda de resonancia.

Retomando el análisis de la fig. 5-8b, En esta longitud de onda se encuentra la resonancia con el plasmón para las muestras con **Au** y tratamiento térmico en *A.R.*, sin embargo la convergencia de las curvas de saturación para el conjunto **M(2)** a esta excitación no se puede asociar con la resonancia de plasmón, ya que si esto fuera cierto se esperaría que las únicas curvas con características similares fueran las que tienen implantación de oro, por lo que el comportamiento en la fig. 5-8b se interpreta como si no importara la presencia de nanopartículas metálicas ya que la luminiscencia es similar a la de una muestra que sólo tiene nanocristales de **Si**. La fig. 5-1 muestra que el número de defectos en las muestras no es significativo ya que han sido pasivados y no se observa ningún pico ajeno al que corresponde la resonancia de plasmón, entonces la similitud en las curvas de la fig. 5-8b se debe a aquello que la hace diferente a su contraparte en el conjunto **M(1)**, y es la presencia de compuestos contaminantes introducidos durante la implantación (ver sec. 4.2), los cuales disipan la energía mediante procesos no radiativos.

Por último, la diferencia tan significativa entre las curvas que corresponden a **M(2)3** y **M(2)1-2** también se deben a los compuestos contaminantes y a su reacción a la atmósfera en la que están expuestos (en consistencia con lo mencionado anteriormente acerca de una menor diferencia entre las curvas de muestras con implantación de oro en conjunto **M(1)**), esta reacción consiste

⁵Excepto 490nm.

5. Resultados y Análisis

principalmente en la formación de nuevos compuestos dependiendo de la atmósfera presente y deriva en distintas respuestas ópticas.

Conclusiones

El desarrollo de emisores de luz basados en nanocristales de **Si** promete sentar las bases para una nueva generación de componentes que replacen a los dispositivos electrónicos actuales. En este trabajo se reportan por primera vez las curvas de saturación de la fotoluminiscencia de un emisor basado en nanocristales de **Si** y nanopartículas de oro, estos resultados se comparan respecto a otros sin nanopartículas metálicas y en diferentes atmósferas, las gráficas corresponden a las fig. 5-7 y 5-8. Esta comparación llevó a los siguientes resultados:

- La pasivación de defectos ocurre en ambas atmósferas, ya que no se observan picos en el espectro de densidad óptica que puedan asociarse a ellos.
- Se observa una mejor nucleación en atmósfera oxidante.
- El tratamiento térmico a 450°C en *A.O.*, realizado con la finalidad de remover residuos que contaminaron la implantación, tiene un peso significativo en la saturación. La hipótesis previa a este trabajo era que dicho tratamiento sólo definía mejor el espectro con un cambio de parámetros $\mathbf{N}_{G\eta}$ y σ mínimo, sin embargo las diferencias entre las curvas correspondientes a la saturación de **M(2)2** y **M(2)3** indican que los compuestos presentes en los contaminantes reaccionan de forma muy distinta al tipo de atmósfera.
- Una vez retirados los residuos contaminantes (fig. 5-7), las curvas de saturación muestran valores de σ más uniformes para las tres muestras en cada longitud de onda de excitación, por lo que los cambios en la luminiscencia de las tres muestras (del conjunto **M(1)**) se deben a diferentes eficiencias asociadas más directamente con la presencia de implantación de **Au**; mientras

en el conjunto $\mathbf{M}(2)$, el parámetro σ difiere considerablemente para las tres muestras, así que la presencia de \mathbf{Au} , si bien incrementa la luminiscencia en *A.R.*, no es determinante.

- Debido a que la preparación de nanocristales de \mathbf{Si} se hace por implantación no convencional (se realiza a altas energías), los nanocristales tienen una profundidad mayor a una micra, por tanto el aumento en la fotoluminiscencia por pasivación de enlaces no saturados no es tan directo como en las implantaciones convencionales a bajas energías, en las cuales los nanocristales están prácticamente en la superficie, donde la pasivación de los enlaces es más sencilla.
- Para determinar qué tanto ha influido la pasivación de defectos y qué tanto la presencia de nanopartículas metálicas, sería necesaria una medición de los tiempos de vida, de acuerdo con la sec. 2.1.

Con este último resultado se propone como trabajo futuro medir los tiempos de vida τ_0 , si se obtiene una reducción de τ_0 entonces, de acuerdo a la sec. 2.1, el incremento en la fotoluminiscencia se debe a un acoplamiento resonante entre dipolos; mientras que en caso contrario, el incremento es consecuencia de una mejor pasivación de defectos debido a los desplazamientos causados por la segunda implantación. La medición del tiempo de vida τ_0 puede realizarse con un montaje similar al de la fig. 4-2 pero en lugar de utilizar un espectrofotómetro se utilizaría un monocromador para seleccionar la longitud de onda de emisión (valores de la tabla 5-2), y conectado a él un fotomultiplicador cuya salida (voltaje), al ser conectada a un osciloscopio, podría ser comparada con la salida de señal del láser, obteniendo una gráfica similar a la fig. 2-2. Para conocer τ_0 es necesario realizar un ajuste sobre la curva de decaimiento, la cual de acuerdo con [39], obedece

$$I_F = I_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^\beta} \quad (5-1)$$

La intensidad de emisión I_F al tiempo t depende del número de emisores desexcitados un instante antes y en consecuencia I_0 , en la ec. (5-1), corresponde al valor máximo de intensidad en la luminiscencia cuando el conjunto de emisores comienza a desexcitarse; mientras β es un parámetro de contracción de la curva exponencial [40] cuyo valor se encuentra entre 0 y 1. La interpretación de β tienen un significado físico: si β es un coeficiente que modifica la rapidez con

5.3. Curvas de Saturación

la que se desexcita el sistema (tiempo de recombinación), entonces diferentes valores de β para dos sistemas formados por el mismo número de emisores con la misma eficiencia, representan diferentes tasas radiativas; si el tiempo total que tarda el sistema en regresar a su estado base aumenta, se puede deber a que el número de electrones y huecos ha disminuido⁶, o la distancia electrón-hueco (b_0) se ha incrementado mayor [41].

⁶Este caso puede descartarse si se supone que ambos sistemas tienen emisores con las mismas características como tamaño y número de nanocristales, tipo de defectos con la misma distribución y por supuesto elaborados a base del mismo elemento (**Si** en este caso).

Apéndices

A. Eigenvalores en el Teorema de Bloch

Como consecuencia de la periodicidad en cristales, la invarianza traslacional permite elegir tres vectores $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ base es decir, cualquier otro vector de la red puede expresarse como combinación lineal de ellos. Si se definen tres vectores

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j \times \vec{a}_k} \quad (\text{A-1})$$

a través de permutaciones cíclicas en i, j, k , se encuentra que $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$. De acuerdo el cálculo de la sec. 1.1, los eigenvalores del operador $\hat{T}_{\mathbf{a}}$ se pueden escribir de la forma e^{ip} ó $e^{i2\pi x}$ para alguna x . Si se define un operador de traslación espacial $\hat{T}_{\mathbf{x}}$ en una dirección $\mathbf{x} = (n_1, n_2, n_3)$ en la base $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$ i.e. $\mathbf{x} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ entonces el operador $\hat{T}_{\mathbf{x}}$ puede descomponerse en la acción consecutiva de tres operadores de traslación un número n_i de veces cada uno, a saber:

$$\hat{T}_{\mathbf{x}} = (\hat{T}_{\vec{a}_1})^{n_1} (\hat{T}_{\vec{a}_2})^{n_2} (\hat{T}_{\vec{a}_3})^{n_3}$$

como los eigenvalores de un operador de traslación se pueden escribir como una exponencial compleja, se sigue que los eigenvalores de $\hat{T}_{\mathbf{x}}$ son:

$$\begin{aligned} \exp(2\pi i(x_1 n_1 + x_2 n_2 + x_3 n_3)) &= \exp\left(2\pi i \sum_{i,j}^3 x_i n_j \delta_{ij}\right) \\ &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \end{aligned} \quad (\text{A-2})$$

donde la ec. (A-2) se obtuvo al definir $\mathbf{k} = x_1\vec{b}_1 + x_2\vec{b}_2 + x_3\vec{b}_3$ y usar $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$. En particular, en la sec. 1.1 se utiliza un vector en la dirección \mathbf{a} , por lo que para este caso: $\lambda_n = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}}$

B. Zonas de Brillouin

En el apéndice A se definió un vector \mathbf{k} en términos de la base \vec{b}_i , llámese *base recíproca* a la base \vec{b}_i y a su espacio generado¹, *espacio recíproco*. Se observa que el vector \mathbf{k} de las funciones $\phi_n(\mathbf{x})$ no es único:

Si tenemos

$$\phi_n(\mathbf{x}) = u_n(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$$

entonces al sustituir $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{K}$, con \mathbf{K} en el espacio recíproco, se tiene

$$\begin{aligned} \phi_n(\mathbf{x}) &= u_n(\mathbf{x}) e^{i(\mathbf{k}+2\pi\mathbf{K})\cdot\mathbf{x}} & (\text{B-1}) \\ &= u_n(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} e^{i2\pi\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} \end{aligned}$$

$$= u_n(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} e^{i2\pi \sum_{i=1}^3 h_i a_i} \quad (\text{B-2})$$

$$\begin{aligned} &= u_n(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} e^{i2\pi m} \\ &= u_n(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} & (\text{B-3}) \end{aligned}$$

donde se ha utilizado $\mathbf{K} = (h_1, h_2, h_3)$ y $\mathbf{x} = (a_1, a_2, a_3)$ en la ec. (B-2); y la identidad $e^{i2\pi m} = 1$ para un entero $m = \sum_{i=1}^3 h_i a_i$ en la ec. (B-3). \square

La igualdad entre (B-1) y (B-3) establece una equivalencia entre el vector \mathbf{k} y un vector $\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{K}$ por lo que es posible dividir el espacio en zonas con estados equivalentes llamadas *zonas de Brillouin*, en particular se distingue la *primera zona* como aquella que rodea al origen ($\mathbf{k} = 0$) y contiene a todos los posibles estados.

C. Absorción dependiente de la intensidad: Efecto no lineal

El efecto de un campo eléctrico sobre un material dieléctrico es la *polarización* o momento dipolar por unidad de volumen \mathbf{P} , cantidad vectorial que para muchos materiales es proporcional a \mathcal{E} , esto es

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \mathcal{E} \quad (\text{C-1})$$

¹Es decir el conjunto de todas las combinaciones lineales de $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$, con escalares enteros para este caso.

donde \mathcal{E} es el campo eléctrico total¹, ϵ_0 es la *permitividad del vacío*, mientras que χ_e , la *susceptibilidad eléctrica del medio*; de manera que se introduce un vector de desplazamiento \mathbf{D} definido por

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathcal{E} + \mathbf{P} \quad (\text{C-2})$$

y si el material es tal que se satisface la ec. (C-1), entonces

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathcal{E} \quad (\text{C-3})$$

donde $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi_e)$; a la constante $\epsilon_r = (1 + \chi_e)$ se le llama *constante dieléctrica*. Si la ec. (C-1), que es una relación lineal, no fuera válida para el material en cuestión, tendría que proponerse otra más general, a través de un desarrollo con contribuciones a distintos órdenes [21, p. 227]

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots \quad (\text{C-4})$$

donde

$$\mathbf{P}_i^{(n)} = \epsilon_0 \sum_{j_1 \dots j_n = x, y, z} \chi_{ij_1 \dots j_n}^{(n)} \mathcal{E}_{j_1} \mathcal{E}_{j_2} \dots \mathcal{E}_{j_n} \quad (\text{C-5})$$

de manera que ϵ_r también tiene contribuciones a distintos órdenes. La ec. (C-5) establece que la relación lineal entre \mathbf{P} y \mathcal{E} no es lineal, sin embargo a primer orden se recupera la relación lineal C-1; a los fenómenos provenientes del resto de los términos se les considera como *efectos no lineales* [21]; además la dependencia de estos fenómenos con la intensidad se observa en la ec. (C-5) al identificar \mathcal{E}^2 asociando algunos términos a partir del segundo orden ($n=2$), ya que \mathcal{E}^2 es proporcional a la intensidad, y como es de esperarse, si la intensidad es pequeña (bajas afuencias) entonces estos términos contribuyen muy poco, y a muy altas afuencias se vuelven predominantes.

Por otra parte, la absorción² es dependiente de la constante dieléctrica [43, p. 55], así que a altas afuencias puede presentarse un efecto no lineal. De acuerdo con la sec. 2.2, bastó un análisis en la población del estado base para predecir una saturación en la luminiscencia, así que llega un punto en el que sin importar el valor de la afuencia no hay más excitaciones, dicho de otra forma, la absorción debe disminuir conforme aumenta la afuencia y esto causa la saturación; sin embargo, el hecho de que no pueda haber más excitaciones sólo puede deberse a

¹Es decir, tiene dos contribuciones, el campo eléctrico aplicado y el campo eléctrico causado por la polarización [42, p. 179]

²O más específicamente el *coeficiente de absorción*, cantidad que es proporcional a la densidad óptica.

C. Absorción dependiente de la intensidad: Efecto no lineal

dos motivos: no hay más electrones que puedan ser promovidos, o la densidad de excitones es tal que comienzan a interactuar entre sí, impidiendo la formación de nuevos excitones a través de un apantallamiento en la fuerza que mantiene ligado al par electrón-hueco [21, p. 249].

Bibliografía

- [1] David A. Miller. Nanostructured optics and optoelectronics for dense optical interconnects. In *Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference and Photonic Applications Systems Technologies*, page JMC1. Optical Society of America, 2007.
- [2] L Pavesi. Will silicon be the photonic material of the third millenium? *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(26):R1169, 2003.
- [3] Hong-Da Chen, Hai-Jun Liu, Bei-Ju Huang, Ming Gu, and Jin-Bin Liu. Silicon optical emitter in cmos technology. In *Solid-State and Integrated Circuit Technology, 2006. ICSICT '06. 8th International Conference on*, pages 278 –280, oct. 2006.
- [4] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics, 7th Ed.* Wiley, 1996.
- [5] A. G. Cullis and L. T. Canham. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon. *Nature*, 353(6342):335–338, Sep 1991.
- [6] L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, 57(10):1046–1048, 1990.
- [7] H. Haken. *Quantum field theory of solids: an introduction.* North-Holland Pub. Co., 1976.
- [8] O. Madelung. *Introduction to Solid-State Theory.* Springer Series in Solid-State Sciences. Springer, 1996.
- [9] J.G. Solé, L.E. Bausá, and D. Jaque. *An Introduction To The Optical Spectroscopy Of Inorganic Solids.* J. Wiley, 2005.
- [10] A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott. The structural and luminescence properties of porous silicon. *Journal of Applied Physics*, 82(3):909–965, 1997.
- [11] A. P. Alivisatos. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*, 271(5251):933–937, 1996.

BIBLIOGRAFÍA

- [12] H. A. Atwater. The Promise of Plasmonics. *Scientific American*, 296(4):040000–62, April 2007.
- [13] D. B. Harden and Jocelyn M. C. Toynbee. The rothschild lycurgus cup. *Archaeologia (Second Series)*, 97:179–212, 1959.
- [14] D.L. Fedlheim and C.A. Foss. *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications*. Taylor & Francis, 2001.
- [15] Michael Faraday. The bakerian lecture: Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 147:pp. 145–181, 1857.
- [16] J. C. Maxwell. Colours in metal glasses and in metallic films. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, 203(359-371):385–420, 1904.
- [17] Gustav Mie. Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions. pages 377–445, February 1976. *Ann. Phys. (Leipzig)*, v. 25, no. 3, 1908 pp. 377-445.
- [18] Vincenzo Giannini, Antonio I. Fernández-Domínguez, Yannick Sonnefraud, Tyler Roschuk, Roberto Fernández-García, and Stefan A. Maier. Controlling light localization and light-matter interactions with nanoplasmonics. *Small*, 6(22):2498–2507, 2010.
- [19] P.W. Milonni and J.H. Eberly. *Lasers*. Wiley Series in Pure and Applied Optics. Wiley, 1988.
- [20] K. Vahala. *Optical Microcavities*. Advanced Series in Applied Physics. World Scientific, 2004.
- [21] M. Fox. *Optical Properties of Solids*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics. Oxford University Press, USA, 2002.
- [22] D. Kovalev, J. Diener, H. Heckler, G. Polisski, N. Künzner, and F. Koch. Optical absorption cross sections of si nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 61:4485–4487, Feb 2000.
- [23] Taras Plakhotnik and Robert Chapman. Nitrogen-vacancy centers in nano-diamond reversibly decrease the luminescence quantum yield under strong pulsed-laser irradiation. *New Journal of Physics*, 13(4):045001.
- [24] M. Wojdak, M. Klik, M. Forcales, O. B. Gusev, T. Gregorkiewicz, D. Pacifici, G. Franzò, F. Priolo, and F. Iacona. Sensitization of er luminescence by si nanoclusters. *Phys. Rev. B*, 69:233315, Jun 2004.
- [25] M. G. Bawendi, P. J. Carroll, William L. Wilson, and L. E. Brus. Luminescence properties of cdse quantum crystallites: Resonance between interior and surface localized states. *The Journal of Chemical Physics*, 96(2):946–954, 1992.

BIBLIOGRAFÍA

- [26] Manoj Nirmal and Louis Brus. Luminescence Photophysics in Semiconductor Nanocrystals. *Accounts of Chemical Research*, 32:407–414, 1999.
- [27] C. Garcia, B. Garrido, P. Pellegrino, R. Ferre, J. A. Moreno, J. R. Morante, L. Pavesi, and M. Cazzanelli. Size dependence of lifetime and absorption cross section of si nanocrystals embedded in sio₂. *Applied Physics Letters*, 82(10):1595–1597, mar 2003.
- [28] E S Kadantsev and P Hawrylak. Effective theory of electron-hole exchange in semiconductor quantum dots. *Journal of Physics: Conference Series*, 248(1):012018, 2010.
- [29] H.E. Bergna and W.O. Roberts. *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*. Surfactant Science Series. Taylor & Francis, 2005.
- [30] S.R. Elliott. *Physics of amorphous materials*. Longman Scientific & Technical, 1990.
- [31] P.V. Pavlov and A.F. Jojlov. *Física del estado sólido*. Mir, 1987.
- [32] J. M. Roiz Wilson. *Formación de nanocúmulos por implantación de metales nobles en sílica*. PhD thesis, UNAM, 2003.
- [33] Arthur H. Edwards and W. Beall Fowler. Theory of the peroxy-radical defect in *a*-sio₂. *Phys. Rev. B*, 26:6649–6660, Dec 1982.
- [34] David L. Griscom. Optical properties and structure of defects in silica glass : Optical materials. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 99(1154):923–942, 1991-10-01.
- [35] C. Barthou, P. H. Duong, A. Oliver, J. C. Cheang-Wong, L. Rodríguez-Fernández, A. Crespo-Sosa, T. Itoh, and P. Lavallard. Silicon nanocrystals and defects produced by silicon and silicon-and-gold implantation in silica. *Journal of Applied Physics*, 93(12):10110–10113, 2003.
- [36] V. Rodríguez-Iglesias, H.G. Silva-Pereyra, J.C. Cheang-Wong, J.A. Reyes-Esqueda, L. Rodríguez-Fernández, A. Crespo-Sosa, G. Kellerman, and A. Oliver. Mev si ion irradiation effects on the optical absorption properties of metallic nanoparticles embedded in silica. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(12-13):3138 – 3142, 2008.
- [37] T. Castro, R. Reifenberger, E. Choi, and R. P. Andres. Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters. *Phys. Rev. B*, 42:8548–8556, Nov 1990.
- [38] K.C. Kao. *Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes*. Referex Engineering. Academic Press, 2004.

BIBLIOGRAFÍA

- [39] R. Lockwood, S. McFarlane, J.R. Rodríguez Nájera, X.Y. Wang, J.G.C. Veinot, and A. Meldrum. Photoactivation of silicon quantum dots. *Journal of Luminescence*, 131(7):1530 – 1535, 2011.
- [40] M.N. Berberan-Santos, E.N. Bodunov, and B. Valeur. Mathematical functions for the analysis of luminescence decays with underlying distributions 1. Kohlrausch decay function (stretched exponential). *Chemical Physics*, 315(1-2):171 – 182, 2005.
- [41] Reuven Chen. Apparent stretched-exponential luminescence decay in crystalline solids. *Journal of Luminescence*, 102-103(0):510 – 518, 2003. Proceedings of the 2002 International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter.
- [42] D.J. Griffiths. *Introduction to electrodynamics*. Prentice Hall, 1999.
- [43] M. Fukuda. *Optical Semiconductor Devices*. Wiley Series in Microwave and Optical Engineering. Wiley, 1998.
- [44] Taras Plakhotnik and Robert Chapman. Quantitative luminescence microscopy on nitrogen-vacancy centres in diamond: Saturation effects under pulsed excitation. *Chemical Physics Letters*, 507(1-3):190 – 194, 2011.
- [45] H. Ibach and H. Lüth. *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*. Advanced Texts in Physics. Springer, 2010.
- [46] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, and F. Priolo. Optical gain in silicon nanocrystals. *Nature*, 408(6811):440–444, Nov 2000.
- [47] C. Kittel. *Quantum Theory of Solids*. Wiley, 1987.
- [48] A.O.E. Animalu. *Intermediate quantum theory of crystalline solids*. Prentice-Hall physics series. Prentice-Hall, 1977.
- [49] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid state physics*. Holt-Saunders International Editions: Science : Physics. Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [50] S.V. Gaponenko. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. Cambridge Studies in Modern Optics. Cambridge University Press, 1998.
- [51] W. Jaskólski, G. W. Bryant, J. Planelles, and M. Zielinski. Artificial molecules. *International Journal of Quantum Chemistry*, 90(3):1075–1082, 2002.
- [52] J.Y. Fan, X.L. Wu, and Paul K. Chu. Low-dimensional sic nanostructures: Fabrication, luminescence, and electrical properties. *Progress in Materials Science*, 51(8):983 – 1031, 2006.

BIBLIOGRAFÍA

- [53] Tsutomu Shimizu-Iwayama, Takayuki Hama, David E Hole, and Ian W Boyd. Characteristic photoluminescence properties of si nanocrystals in SiO_2 fabricated by ion implantation and annealing. *Solid-State Electronics*, 45(8):1487 – 1494, 2001.
- [54] K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang, Harry A. Atwater, M. L. Brongersma, and A. Polman. Defect-related versus excitonic visible light emission from ion beam synthesized si nanocrystals in SiO_2 . *Applied Physics Letters*, 69(14):2033–2035, 1996.
- [55] A. R. Wilkinson and R. G. Elliman. The effect of annealing environment on the luminescence of silicon nanocrystals in silica. *Journal of Applied Physics*, 96(7):4018–4020, 2004.
- [56] S. Cheylan and R. G. Elliman. Effect of hydrogen on the photoluminescence of si nanocrystals embedded in a SiO_2 matrix. *Applied Physics Letters*, 78(9):1225–1227, 2001.
- [57] C. Klein and C.S. Hurlbut. *Manual de mineralogía v. 2*. Manual de mineralogía. Reverté, 1997.
- [58] Andrea Sacchetti. Electrical current in nanoelectronic devices. *Physics Letters A*, 374(39):4057 – 4060, 2010.