



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

EFFECTOS DEBIDOS AL CAMPO CERCANO Y/O LA
PRESENCIA DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS
IMPLANTADAS POR IRRADIACIÓN IÓNICA SOBRE LAS
PROPIEDADES ÓPTICAS DE DOSÍMETROS $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

F Í S I C O

P R E S E N T A :

LUIS CARLOS MÉNDEZ RESÉNDIZ

TUTOR: DR. JORGE ALEJANDRO REYES ESQUEDA

2012





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Hoja de Datos del Jurado

1. Datos del alumno

Méndez
Reséndiz
Luis Carlos
55 23 07 20 39
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
407022807

2. Datos del tutor

Dr
Jorge Alejandro
Reyes
Esqueda

3. Datos del sinodal 1

Dra
María Ester
Brandan
Siqués

4. Datos del sinodal 2

Dr
Jesús
Garduño
Mejía

5. Datos del sinodal 3

Dr
Víctor Manuel
Velázquez
Aguilar

6. Datos del sinodal 4

Dra
Guerda
Massillon
Jacques-Louis

7. Datos del trabajo escrito

Efectos debidos al campo cercano y/o la presencia de nanopartículas metálicas implantadas por irradiación iónica sobre las propiedades ópticas de dosímetros α -Al₂O₃:C
94 p
2011

“La preferí más que las coronas y tronos, considerando que toda riqueza no es nada comparada a ella. La piedra más preciosa no la reemplaza; en su presencia todo el oro del mundo no es más que un puñado de arena, y la plata, barro. La amé más que la salud y hermosura, y la quise más que la luz del día, porque su luz no conoce ocaso.”

Sabiduría, 7, 8-10.

Agradecimientos

Quiero antes que nada, agradecer a mis padres, Luis Abraham y Eloisa, porque me debo a ellos. También a mi hermano Abraham, quien siempre ha estado dispuesto a escuchar mis ideas.

A todos los demás miembros de la familia. Especialmente, a Imelda, mi tía Inés y mi tío Javier, por su ayuda. A mi tío Trini, por ser una inspiración para terminar la carrera. A mi tío Carlos y mi tía Isabel, por todo el apoyo que han brindado a mi familia.

A mi tutor, el Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda, por confiarme este trabajo.

También a todos los que en alguna forma me brindaron su ayuda con las muestras estudiadas: mis compañeros del Laboratorio de Óptica No-Lineal del Instituto de Física, Oswaldo, Roberto, Lis, Bety, y a José Luis, Jhovani y Pablo; al Dr. Roberto Gleason, del Instituto de Física y a la M. en C. Virginia Gómez Vidales, del Instituto de Química, por su ayuda en la toma de los espectros EPR; al Dr. Alejandro Crespo Sosa, a los técnicos del Pelletron y de los hornos, por su ayuda en la implantación y tratamiento térmico de las muestras.

A mis sinodales, Dra. María Ester Brandan Siques, Dr. Jesús Garduño Mejía, Dr. Víctor Manuel Velázquez Aguilar y Dra. Guerda Massillon Jacques-Louis, por tomarse el tiempo de revisar esta Tesis.

Es preciso también recordar aquí a los profesores de la Facultad de Ciencias, los que me adentraron al mundo de la óptica, y los que admiro y me hicieron perseverar en mis esfuerzos: Plutarco González, Pedro Miramontes, Luis Manuel Hernández, Carlos Vargas, Enrique López Moreno, Miguel Alcubierre, Chumin Wang, Eduardo Nahmad, Víctor Velázquez, Alfred U'ren, Julio Martinell, Ismael Rivera, Roberto Ortega, Jesús Garduño y

José Marquina. También agradezco a mi maestra de preparatoria, María Eugenia, pues es en buena medida por ella que decidí estudiar en la UNAM.

Agradezco igualmente a los proyectos del ICyTDF PICCT08-80 y CONACyT 102937 y 123143, mediante los cuales se mantiene funcionando el Pelletron, al proyecto PAPIIT IN10 así como al apoyo económico brindado por CONACyT por medio del proyecto CB-2007/80019, durante una etapa del desarrollo de este trabajo.

Y finalmente, a mis amigos; los que me han apoyado a lo largo de mi carrera, muy en especial a los miembros de *el árbol*, Luis Javier López Villegas *–el toluco–*, Mariana Cerda Zorrilla, Nahum Calderón Chávez, Fernanda Jiménez Otero, Omar Piña Pérez, Ricardo Alberto de Anda Estrada *–el oso–*, Ana Valdés Curiel, Ollin Demian Langle Chimal, Jesús Tonatihu Sánchez Neri, Alejandro Rosado Fuentes, Yunuen Alejandra Cervantes Espinosa y David Arturo Amor Quiroz *–turri–*, cuya amistad valoro tanto más que lo aprendido en todas las horas de clases; y los que siempre me recibieron de vuelta en casa, José Abraham González Miranda y Juan Pablo Morales Landeros, como si apenas hubiera pasado el tiempo desde que me fui.

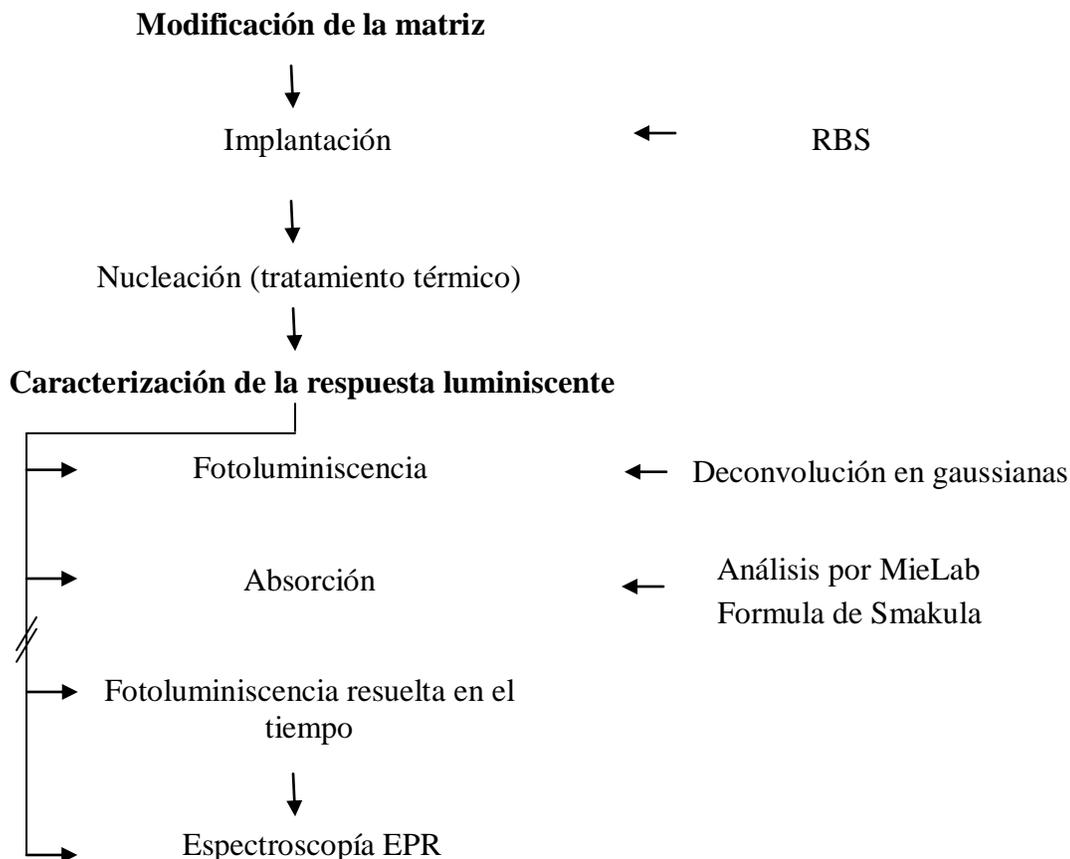
Motivación y objetivos

El presente trabajo se inscribe en la línea de investigación que ha tomado el Grupo de Análisis y Modificación de Materiales con Aceleradores de Iones (GAMMAI). Dicho grupo ha explorado y evaluado la respuesta óptica, tanto en régimen lineal como no-lineal, en toda una gama de materiales para su posible explotación en dispositivos tecnológicos, que hacen uso de conmutadores ópticos, y en el manejo de la información a través de métodos cuánticos.

Al mismo tiempo, busca aplicar el conocimiento fundamental (el *know-how*) que tiene el grupo, para investigar los efectos sobre una matriz que ya tiene un uso comercial como dosímetro ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$).

Esta es una investigación de carácter experimental, cuyo objetivo concreto es estudiar cómo se modifica la respuesta de fotoluminiscencia de los dosímetros, al ser implantados con nanopartículas metálicas. Se tienen los medios para controlar tanto la profundidad de la implantación y la geometría (forma y tamaño) de las nanopartículas. Estudios anteriores del grupo, implantando con Au matrices de Al_2O_3 (refs. [18, 70, 74-76]), muestran que se obtiene una amplificación de la respuesta fotoluminiscente, por efectos de intensificación de campo cercano. Esperamos que podamos reproducir esto en los dosímetros implantados.

Se pueden reconocer entonces, dos vías de acción que tomará la investigación: por un lado, lo relativo a la modificación ‘física’ de la matriz; y por otro, lo concerniente a la caracterización de la respuesta fotoluminiscente de los dosímetros. El siguiente esquema muestra la estructuración conceptual del trabajo.



Respecto de la caracterización, como se verá en el curso de esta tesis, se hace necesario apoyarse en diversas técnicas que permitan decidir cuáles son las causas de los efectos observados. En el grupo se estudian por lo general las propiedades de fotoluminiscencia y absorción. Nosotros hemos incluido los estudios de fotoluminiscencia resuelta en el tiempo y de espectroscopía EPR (resonancia paramagnética electrónica). Estos últimos nos dan información adicional para poder decidir si los efectos observados son debidos o no al campo cercano.

La estructuración de la tesis es como se indica a continuación. En el primer capítulo se hace una revisión de los conceptos generales en los que se asientan los estudios de la investigación realizada, mientras que el capítulo dos presenta una breve explicación teórica de uno de los fenómenos que más se discute en el trabajo ulterior, a saber, el aumento de la fotoluminiscencia en la presencia de una nanopartícula metálica. También se discuten las características básicas del zafiro así como su uso en la ciencia y la investigación. El capítulo tres explica con detalle lo que son los defectos en un material cristalino, y en particular se da cuenta de los defectos de que se tiene conocimiento tanto para el zafiro puro, como para los dosímetros utilizados.

El capítulo cuatro introduce las técnicas experimentales utilizadas en el curso de la investigación. Se discuten los procesos de preparación de las muestras, específicamente para la formación de nanopartículas, y también los diversos estudios a los que fueron sometidas. Éstos incluyen estudios ópticos (absorción, fotoluminiscencia), y magnéticos (espectroscopía EPR). Se especifican los arreglos experimentales, y los métodos usados en el análisis de los datos que arrojan los mismos.

Los resultados experimentales, se presentan en el capítulo cinco, y la discusión e interpretación de éstos se da en el capítulo seis. Los resultados de la respuesta de los dosímetros con NPs contra los dosímetros sin NPs se adjudica a un efecto de campo cercano, y se da una justificación de ello.

Finalmente, en el capítulo siete se dan las conclusiones de este trabajo, y se comentan los posibles estudios que aún quedan por efectuar.

Resumen

En años recientes, el estudio de las propiedades ópticas de sistemas nanoestructurados, con miras a sus aplicaciones tecnológicas, ha sido de vital importancia. En especial, el área de la óptica conocida como plasmónica ha tenido un desarrollo acelerado. La plasmónica estudia los procesos mediante los cuales los campos electromagnéticos pueden ser confinados en dimensiones del orden de, o menores que, la longitud de onda de la radiación empleada, y está fincada en la interacción entre dicha radiación empleada y las propiedades de conducción del plasma de electrones en interfaces de estructuras metalo-dieléctricas en escala nanométrica.

En este trabajo se aprovechó la intensificación del campo cercano que estas estructuras producen, para modificar la respuesta óptica de dosímetros comerciales de α -Al₂O₃:C. En particular, fueron implantadas nanopartículas esféricas de oro, por medio de irradiación iónica y un subsecuente tratamiento térmico, en dichos dosímetros. Los estudios ópticos de absorción y fotoluminiscencia permitieron el estudio de dicha intensificación, y de la consecuente modificación de la respuesta física de estos dosímetros.

Los resultados más importantes encontrados en el trabajo son que las dos principales bandas dosimétricas, atribuidas a centros F y F⁺ en la red cristalina del material, presentan una intensificación en fotoluminiscencia para los dosímetros con nanopartículas, dependiente en la longitud de onda de excitación. Esta intensificación, en el caso de los centros F es de dos veces mayor que la respuesta del dosímetro virgen, y de hasta diez veces para el centro F⁺.

Además, se realizaron estudios de espectroscopía por resonancia paramagnética electrónica y fotoluminiscencia resuelta en el tiempo, los cuales nos permiten afirmar que es en efecto muy probable que esta amplificación en la fotoluminiscencia es debida a un efecto de intensificación de campo cercano.

Contenido

Motivación y objetivos	VI
Resumen	IX
Capítulo 1 Generalidades	1
1.1 Fotónica	1
1.2 Óptica de Campo Cercano	3
1.3 Plasmónica	4
1.3.1 Plasmón Polaritón de Superficie	5
1.3.2 Plasmón de Superficie	5
1.3.3 Plasmón y nanopartículas metálicas. Resonancias del plasmón de superficie localizado ..	5
Capítulo 2 Introducción a los efectos de campo cercano y al uso del zafiro	11
2.1 Descripción Cuántica y Clásica para el Aumento de la Fotoluminiscencia de emisores en la cercanía de una frontera metálica	12
2.1.1 Emisor en la Vecindad de una Nanoesfera Metálica	15
2.1.2 Aumento de la Fotoluminiscencia en presencia de una Nanopartícula Metálica	17
2.2 Uso del Zafiro (Al_2O_3) para Investigación en Ciencia Básica	18
2.2.1 Caracterización del Al_2O_3 y su uso en Dosimetría	19

Capítulo 3	Defectos Cristalinos. Particularidades del Zafiro	22
3.1	Imperfecciones Principales	23
3.1.1	Centros de Color.....	25
3.2	Defectos Puntuales en los Óxidos	25
3.3	Estudios de Defectos en Zafiro	27
3.3.1	Identificación de las Bandas de Absorción Óptica	27
3.3.2	Defectos en el α -Al ₂ O ₃ :C	29
3.3.2.1	Rol del Carbón.....	30
Capítulo 4	Técnicas Experimentales y Método de Análisis	31
4.1	Formación de Nanopartículas Metálicas.....	31
4.1.1	Implantación de Iones	31
4.1.2	Nucleación y Tratamiento Térmico	32
4.2	Absorción Óptica.....	33
4.2.1	Determinación de la Presencia de Nanopartículas Metálicas.....	35
4.2.2	Arreglo Experimental	36
4.3	Luminiscencia: Fotoluminiscencia y Luminiscencia Ópticamente Estimulada	37
4.3.1	PL resuelta en el tiempo.....	41
4.3.2	Arreglo Experimental	43
4.3.3	Método de Análisis para PL.....	44
4.4	Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR).....	45
4.4.1	El Hamiltoniano de Espín Efectivo y el Espectro de EPR.....	46
4.4.2	Información sobre centros de color a partir de mediciones EPR.....	48
Capítulo 5	Resultados Experimentales	50
5.1	Implantación. Caracterización de las nanopartículas.....	50

5.2 Absorción Lineal.....	52
5.3 Fotoluminiscencia, espectros de emisión.....	53
5.3.1 Rango de excitación: 210-270 nm.....	53
5.3.2 Rango de excitación: 270-340 nm.....	59
5.3.3 Rango de excitación: 420-600 nm.....	61
5.4 Fotoluminiscencia, espectros de excitación.....	62
5.4.1 Aumento de la Fotoluminiscencia en las Muestras Implantadas.....	63
5.5 Fotoluminiscencia Resuelta en el Tiempo: Tiempos de Vida.....	64
5.6 Espectroscopía EPR.....	65
Capítulo 6 Discusión de resultados	66
6.1 Absorción Lineal.....	66
6.1.1 Análisis del espectro de absorción. Concentración de defectos en las muestras.....	68
6.2 Fotoluminiscencia.....	69
6.2.1 Tiempos de Vida.....	71
6.3 Espectroscopía EPR.....	71
6.4 Recapitulación.....	74
Capítulo 7 Conclusiones y perspectivas	76
Bibliografía	79
Anexos	86
Anexo 1. Espectros de fotoluminiscencia en el rango de 210-270 nm.....	86
Anexo 2. Espectros de fotoluminiscencia en el rango de 280-340 nm.....	89
Anexo 3. Espectros de fotoluminiscencia en el rango de 420-600 nm.....	92

Lista de Tablas

3.1 Bandas ópticas de centros electrónicos en óxidos binarios	26
3.2 Bandas ópticas para los modelos de defectos del α -Al ₂ O ₃	28
5.1 Especificaciones de la irradiación iónica de las muestras y del tratamiento térmico aplicado posteriormente.....	51
5.2 Bandas utilizadas en el ajuste y el tipo de defecto que las produce	62
5.3 Resultados de los tiempos de vida obtenidos, donde $\delta\tau$ es el error estadístico de la medición, calculado como la desviación estándar	65
6.1 Concentración de defectos F y F ⁺ en la muestra virgen y las muestras implantadas, a partir de la fórmula de Smakula	68
6.2 Picos de luminiscencia y los defectos a los que corresponden	70

Lista de Figuras

1.1 Representación de distintas tecnologías y sus limitaciones físicas: tamaño y velocidad de operación	2
1.2 Esquema del campo cercano generado por una apertura	4
1.3 Uso de las nanopartículas en vitrales y cerámica	6
1.4 Espectro de absorción calculado para una película delgada de oro (puntos azules) y para NPs de Au de 30 nm inmersas en agua (puntos rojos) usando la teoría electromagnética clásica. Un espectro de absorción medido experimentalmente para una solución acuosa de coloides de Au de 30 nm (puntos negros), el cual muestra un buen acuerdo con la teoría.	7
1.5 Oscilación de los electrones de conducción de NPs metálicas debido a la radiación electromagnética incidente.....	7
1.6 Espectro de esparcimiento de nanocristales de Au de distintas formas y perfil teórico de campo cercano de nano-prismas de Ag.....	9
2.1 Transiciones ópticas entre dos estados discretos que involucran emisión de fotones hacia un continuo de estados.....	13
2.2 (a) Tasa de decaimiento radiativo de un emisor dipolar, (b) Tasa de decaimiento no-radiativo contra la distancia a la superficie de la esfera, (c) Eficiencia cuántica de luminiscencia contra la distancia a la superficie de la esfera	17
2.3 Características de la celda unitaria de la red del α -Al ₂ O ₃	20

3.1 Un plano de un cristal puro de un halogenuro alcalino, mostrando dos sitios iónicos positivos vacantes, y un par acoplado de sitios vacantes de signo opuesto.....	23
3.2 Defectos Schottky y Frenkel en un cristal iónico.....	25
3.3 Modelos para algunos centros en óxidos de tierras alcalinas.....	27
3.4 Absorción óptica inducida en Al_2O_3 por irradiación con (a) electrones, (b) neutrones y (c) iones pesados. Los datos de absorción polarizada en (b) enfatizan las bandas en 256 y 229 nm.	27
3.5 Espectros de absorción para dosímetros de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ dependiendo de la cantidad de carbón dopante	30
4.1 Diagrama del funcionamiento de la cámara de implantación del Pelletron.....	36
4.2 Calculo del espectro de absorción de nanopartículas metálicas de oro (derecha) y plata (izquierda) con diferentes radios promedio embebidos en una matriz de zafiro ($n=1.76$) utilizando la teoría de Mie	36
4.3 Esquema experimental para la toma de los espectros de absorción lineal.....	36
4.4 Mecanismo de luminiscencia estimulada ópticamente y las diferentes etapas involucradas en el mismo	39
4.5 Mecanismo de fotoluminiscencia	39
4.6 Diagrama de configuraciones representando las curvas de energía potencial del estado base y excitado de un centro luminiscente, como función de la separación R entre dicho centro y sus iones vecinos	40
4.7 Esquema del montaje experimental utilizado para medir espectros de fotoluminiscencia	43
4.8 Señal de fotoluminiscencia para una excitación con luz láser de longitud de onda de 225 nm, y el ajuste teórico propuesto.	45
5.1 Espectros RBS de las muestras implantadas.....	51
5.2 Espectros de absorción de la muestra virgen de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ y de las muestras implantadas, luego de ser sometidas a tratamiento térmico, según el caso	52

5.3. Espectros de emisión de fotoluminiscencia para la muestra virgen excitando con distintas longitudes de onda entre 210-270 nm.....	55
5.4. Otros picos de emisión de fotoluminiscencia para la muestra virgen	55
5.5. Espectros de emisión de fotoluminiscencia para la muestra0 excitando con distintas longitudes de onda entre 210-270 nm	56
5.6. Otros picos de emisión de fotoluminiscencia para la muestra0	57
5.7. Espectros de emisión de fotoluminiscencia para la muestra1, excitando con distintas longitudes de onda entre 210-270 nm	57
5.8. Otros picos de emisión de fotoluminiscencia para la muestra1	58
5.9. Espectros de emisión de fotoluminiscencia para la muestra2 excitando con distintas longitudes de onda entre 210-270 nm	58
5.10. Otros picos de emisión de fotoluminiscencia para la muestra2	58
5.11. Espectros de fotoluminiscencia para la muestra virgen (a) y las muestras implantadas: muestra0 (b), muestra 1 (c) y muestra 2 (d), en longitudes de onda de excitación de 270-280 nm.....	60
5.12. Espectros de fotoluminiscencia para la muestra virgen (a) y las muestras implantadas: muestra0 (b), muestra 1 (c) y muestra 2 (d), en longitudes de onda de excitación de 283-293 nm.....	60
5.13. Espectros de fotoluminiscencia para la muestra virgen en algunas longitudes de onda de excitación entre 420-600 nm.....	61
5.14 a) Espectro de excitación para la banda 328 nm. b) Espectro de excitación para la banda 410 nm	62
5.15 a) Factor de aumento de la fotoluminiscencia de la banda de 328 nm para las distintas muestras implantadas. b) Factor de aumento de la fotoluminiscencia de la banda de 410 nm para las distintas muestras implantadas	63
5.16 Decaimiento de la señal debida a los centros F en la muestra virgen.....	64
5.17 Espectro EPR para el dosímetro virgen y el implantado con oro (muestra1).	65
6.1 Espectros de absorción para las muestras implantadas, normalizadas a 300 nm.....	67

6.2 Espectros EPR de absorción, obtenidos de integrar las curvas experimentales	72
A1.1 Espectros de fotoluminiscencia para la muestra virgen, rango de excitación 210-270 nm.....	86
A1.2 Espectros de fotoluminiscencia de la muestra0, rango de excitación 210-270 nm ..	87
A1.3 Espectros de fotoluminiscencia de la muestra1, rango de excitación 210-270 nm ..	87
A1.4 Espectros de fotoluminiscencia de la muestra2, rango de excitación 210-270 nm ..	88
A2.1 Espectros de fotoluminiscencia para la muestra virgen (a) y las muestras implantadas: muestra0 (b), muestra1 (c), muestra2 (d); en longitudes de onda de excitación de 270-280 nm.....	89
A2.2 Espectros de fotoluminiscencia para la muestra virgen (a) y las muestras implantadas: muestra0 (b), muestra1 (c), muestra2 (d); en longitudes de onda de excitación de 283-293 nm.....	89
A2.3 Espectros de fotoluminiscencia para la muestra virgen (a) y las muestras implantadas: muestra0 (b), muestra1 (c), muestra2 (d); en longitudes de onda de excitación de 295-305 nm	90
A2.4 Espectros de fotoluminiscencia para la muestra virgen (a) y las muestras implantadas: muestra0 (b), muestra1 (c), muestra2 (d); en longitudes de onda de excitación de 308-318 nm	90
A2.5 Espectros de fotoluminiscencia para la muestra virgen (a) y las muestras implantadas: muestra0 (b), muestra1 (c), muestra2 (d); en longitudes de onda de excitación de 320-340 nm	91
A3.1 Espectros de fotoluminiscencia para la muestra virgen, rango de excitación 420-600 nm	92
A3.2 Espectros de fotoluminiscencia de la muestra0, rango de excitación 420-600 nm ..	92
A3.3 Espectros de fotoluminiscencia de la muestra1, rango de excitación 420-600 nm ..	93
A3.4 Espectros de fotoluminiscencia de la muestra2, rango de excitación 420-600 nm ..	93

Capítulo 1

Generalidades

La óptica es hoy día quizás el área que tiene el mayor crecimiento tanto en la física teórica como aplicada. Antes de los años 60's, el único contacto que una persona promedio tenía con la óptica era por medio de una cámara o de anteojos. La óptica geométrica era adecuada para el diseño de estos sistemas. Sin embargo, actualmente estamos expuestos a muchos más sistemas ópticos. Cualquiera puede encontrar en una tienda escáneres, máquinas de copiado, reproductores de discos compactos, hologramas. En el ámbito de la investigación los láseres, moduladores ópticos, interconexiones por fibras ópticas, y la óptica no-lineal se han vuelto herramientas muy importantes.

Así mismo, otro aspecto de gran progreso actual es la miniaturización de dispositivos. Comprender las propiedades de los sistemas físicos a escalas de nanómetros de longitud, es un reto teórico que se acomete por la gran utilidad que han demostrado tener en las aplicaciones tecnológicas, y por las promesas que ofrecen para el futuro. Estando la óptica actual en expansión, e inmersa en un ambiente de desarrollo acelerado en lo referente a nanotecnología, no sorprende que ésta sea una disciplina medular de los estudios en nanociencia.

1.1. Fotónica

A lo largo de las dos décadas anteriores, nuevas técnicas han moldeado el flujo de la luz de manera útil e inusual. Se podría argumentar que el campo de la *fotónica* fue lanzado con la implementación del láser en 1960 [1]; con el advenimiento de esta fuente de luz brillante, monocromática y coherente, nacieron nuevas oportunidades para hacer uso de la luz, de las

cuales quizás la más notable es la adopción de la luz como un portador de información. La implementación hoy muy extendida de las telecomunicaciones por fibra óptica es una muestra de cuán rápido ha sido el desarrollo de la tecnología [2].

Pero los científicos que trabajan en fotónica no están contentos sólo con usar la luz como un portador de información; se exploran también formas de utilizar los fotones –la unidad básica de luz- para procesar y almacenar información. Por ejemplo, un circuito óptico puede, en principio, ser construido con un nuevo tipo de materiales, llamados cristales fotónicos, en los cuales los fotones pueden ser manipulados en una manera semejante a los electrones en un semiconductor. Con la enorme ventaja de que los fotones pueden viajar mucho más rápido que los electrones, haciendo el prospecto de procesar información con fotones extremadamente tentador [3].

Y aún así la fotónica es más que solamente imitar y mejorar la electrónica (Figura 1.1). Se espera que resulten nuevas aplicaciones a partir de los estudios donde el flujo de la luz se controla cuidadosamente sobre escalas muy pequeñas (comparadas con la longitud de onda) o muy rápidas (comparadas con la velocidad de la luz). Existe todavía mucho que aprender acerca de la interacción entre la luz y la materia. Por ejemplo, cómo la luz es confinada dentro de pequeñas cavidades resonantes [4], cómo la luz es utilizada para controlar las fuerzas que ejerce sobre las partículas y atraparlas –las llamadas pinzas ópticas [5] –, y cómo la luz se acopla a estructuras metálicas más pequeñas que su longitud de onda [6].

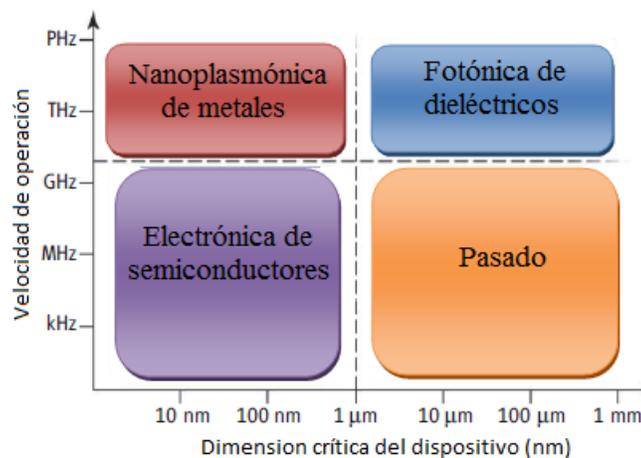


Figura 1.1. Las líneas punteadas indican las limitaciones físicas de las diferentes tecnologías; la electrónica de semiconductores está limitada en velocidad por la generación de calor y por los retrasos temporales en la interconexión cerca de los 10GHz. La fotónica de dieléctricos está limitada en tamaño por las leyes fundamentales de la difracción. La plasmónica puede servir como un puente entre la fotónica y la nanoelectrónica [7].

1.2. Óptica de campo cercano (*Near-field optics*)

El adjetivo *mesoscópico* es usado para definir las situaciones donde el tamaño es del orden de la longitud de onda λ de la luz incidente. Para luz visible, corresponde al rango entre 0.1 y 1 μm . Por *nanoscópico*, generalmente se refiere a estructuras más pequeñas que 100 nm.

Cuando λ es mucho más pequeña que el tamaño de las partículas dispersoras, se habla del régimen macroscópico. La óptica geométrica es una primera aproximación, la cual describe el esparcimiento de la luz por objetos macroscópicos.

La óptica de campo cercano trata con fenómenos que involucran ondas electromagnéticas *evanescentes*, las cuales se vuelven significativas cuando el tamaño de los objetos es del orden de λ o menor. Por objeto también se entienden las estructuras vacías esculpidas en un medio material [8].

Considérese el caso sencillo de la difracción de una onda plana incidente $e^{ik_z z}$ propagándose en la dirección z por una apertura de diámetro a tallada en una pantalla infinitamente delgada que cubre el plano $x-y$ (Figura 1.2). Por el principio de incertidumbre de Heisenberg sabemos que

$$\Delta s \Delta k_s \geq 1 \quad (s = x, y), \quad (1.1)$$

que establece que el paso a través de la rendija implica que el campo transmitido adquiere un espectro angular distinto de cero, y

$$\Delta k_s \geq a^{-1}. \quad (1.2)$$

En el caso de una apertura menor que la longitud de onda, $k \ll a^{-1}$ y entonces

$$k \ll \Delta k_s \quad (1.3)$$

La relación de dispersión

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon \quad (1.4)$$

donde ε es la función dieléctrica del medio de referencia de fondo, muestra que k_z^2 podría ser positiva o negativa. Para valores positivos, el comportamiento de la onda es de la forma $e^{ik_z z}$ que corresponde a las ondas radiativas (o propagantes) a lo largo de z . Estas ondas alcanzan el campo lejano. Para valores negativos, se tiene una forma evanescente $e^{-|k_z|z}$. El

conjunto de valores imaginarios de k_z define las ondas no-radiativas que existen en la zona de campo cercano. Su decaimiento exponencial previene que alcancen el campo lejano.

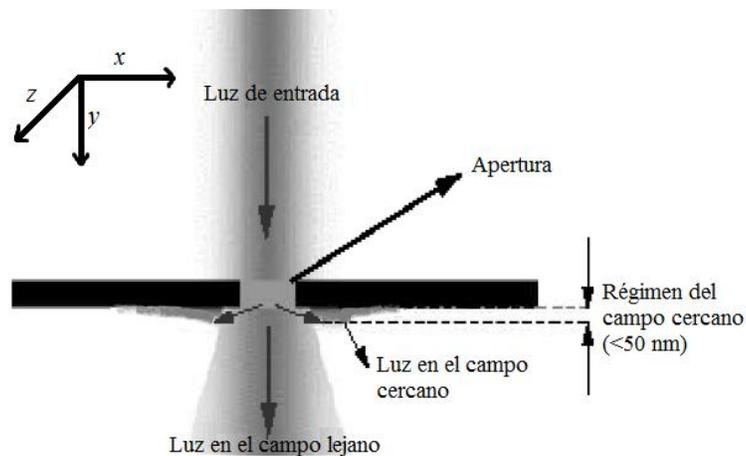


Figura 1.2. Una apertura de longitud menor a la longitud de onda de la luz incidente y el subsecuente campo cercano generado. Tomado de [9].

1.3. Plasmónica

La interacción de la luz con la materia en estructuras metálicas nanoestructuradas ha conllevado el desarrollo de una nueva rama de la fotónica llamada *plasmónica* [10]. La plasmónica explora cómo los campos electromagnéticos pueden ser confinados sobre dimensiones del orden de, o más pequeñas que la longitud de onda. Está basada en los procesos de interacción entre la radiación electromagnética y la conducción de electrones en interfaces metálicas o en pequeñas nanoestructuras metálicas, generando un aumento del campo óptico cercano.

A pesar de que los dos principales componentes de la plasmónica –plasmones polaritones de superficie (SPP) y plasmones de superficie localizados (LSP)- han sido claramente descritos desde 1900, no es trivial apreciar la naturaleza interrelacionada de muchos de estos fenómenos y las aplicaciones de este campo.

La descripción matemática de estas ondas de superficie se estableció alrededor del inicio del siglo XX en el contexto de ondas de radio propagándose a lo largo de la superficie de un conductor de conductividad finita. Sin embargo, no fue sino hasta finales de los años 60's que se consiguió la excitación de estas ondas de superficie con luz visible utilizando un acoplamiento con un prisma, y fue entonces que se estableció una descripción unificada en la forma de SPPs [11].

1.3.1. Plasmón Polaritón de Superficie

En su forma más simple un SPP es una excitación electromagnética que se propaga en una forma ondulatoria a lo largo de la interfaz plana entre un metal y un medio dieléctrico, frecuentemente el vacío, y cuya amplitud decae exponencialmente en cada medio conforme aumenta la distancia entre éstos y la interfaz (Figura 1.3).

Así, un SPP es una onda electromagnética superficial, cuyo campo electromagnético está confinado a una vecindad cercana a la interfaz dieléctrico-metal. Este confinamiento produce un aumento del campo electromagnético en la interfaz, resultando en una extraordinaria sensibilidad de los SPPs a las condiciones de la superficie. Dicho aumento del campo electromagnético es responsable por el aumento en la superficie de fenómenos ópticos tales como [12] dispersión Raman, generación de segundo armónico, fluorescencia, etc.

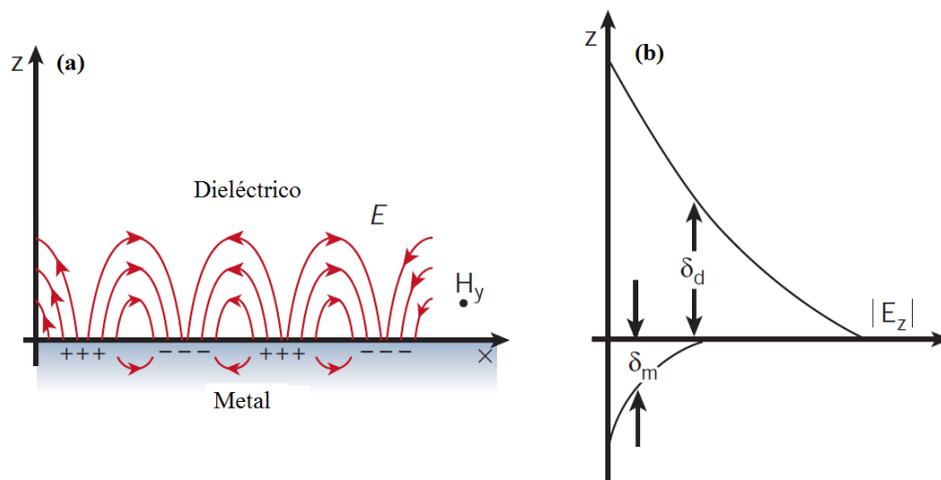


Figura 1.3. Un SPP propagándose a lo largo de una interfaz metal-dieléctrico. Como se muestra en (a), son ondas con un campo magnético transversal, y se requiere de un campo eléctrico normal a la superficie para la generación de carga superficial. (b) El campo eléctrico en la dirección perpendicular aumenta cerca de la superficie, y decae exponencialmente conforme se aleja de ella. Así queda reflejada la naturaleza, a la vez evanescente y ligada a la superficie de los SPPs. Se muestran también las longitudes de decaimiento, que en el dieléctrico suelen ser del orden de la mitad de la longitud de onda de excitación, y en el metal dependen de la profundidad de piel.

1.3.2. Plasmón de Superficie

Los SPPs son soluciones a las ecuaciones de Maxwell para la interfaz dieléctrico-metal, en las cuales los efectos de retardo –la finitud de la velocidad de la luz- se toman en cuenta. Una subclase importante de los SPPs son los plasmones de superficie (SPs). Éstos pueden verse como el caso límite de los SPPs cuando se permite que la velocidad de la luz se vuelva infinitamente grande. Alternativa y equivalentemente, son obtenidos como soluciones de la ecuación de Laplace para un potencial escalar que se propaga en forma ondulatoria a lo largo de una interfaz plana dieléctrico-metal, y cuyas amplitudes decaen exponencialmente conforme se incrementa la distancia de la interfaz a cada medio. Son entonces ondas electrostáticas superficiales. Podemos pensar en ellas como relacionadas a las vibraciones colectivas que no se propagan del plasma de electrones cerca de la superficie del metal [12,13].

1.3.3. Plasmón y nanopartículas metálicas. Resonancias del Plasmón de Superficie Localizado

La fuerte interacción de las partículas metálicas microscópicas de dimensiones menores que un micrómetro con la luz visible, se ha utilizado desde mucho antes de que se estableciera la teoría electromagnética, y por supuesto antes de conocerse los efectos de plasmón de superficie. Históricamente, un uso prominente de las nanopartículas ha sido en la construcción de vitrales y algunas piezas de cerámica (Figura 1.4)

Es un hecho que las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas, especialmente aquellas de los metales nobles Au, Ag, y Cu, muestran importantes diferencias en comparación con sus propiedades ópticas de bulto o de películas delgadas.

Por ejemplo, la figura 1.5 muestra la absorción calculada de una película delgada de oro (puntos azules), así como la de esferas de oro de 30 nm de diámetro, inmersas en agua (puntos rojos), donde las propiedades de dispersión se modelaron usando datos medidos para el oro en bulto.

1.3. PLASMÓNICA

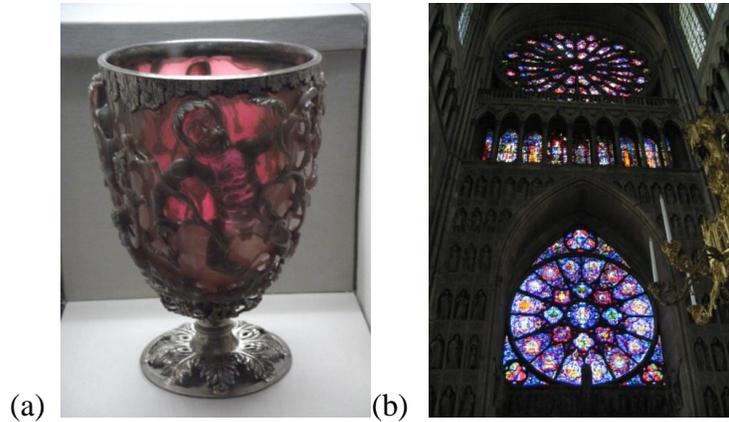


Figura 1.4. La copa de Licurgo (a), una reliquia del Imperio Romano (S. IV a.C.) y uno de los vitrales de la Catedral de Reims (b) en Francia (S. XIII d.C.). Los colores en el vidrio se presentan por la incorporación de partículas metálicas (plata, oro, óxidos de hierro, cobalto, magnesio, cobre y calcio) que formaron coloides y al interactuar con la luz visible dan por resultado tan vistosos colores. La copa muestra un color rojo cuando se ve en luz transmitida, mientras que aparece verde en su reflejo. Este comportamiento es debido a pequeñas partículas de oro embebidas en el cristal.

Para las nanopartículas, el espectro de absorción óptica se obtuvo directamente, mediante la solución de las ecuaciones de Maxwell para la dispersión de ondas electromagnéticas por objetos esféricos, tal como está establecido por la teoría de Mie, y reteniendo solo el término dipolar, el cual es útil para nanopartículas de diámetro $d \ll \lambda$, donde λ es la longitud de onda de la luz en el medio que las rodea [14].

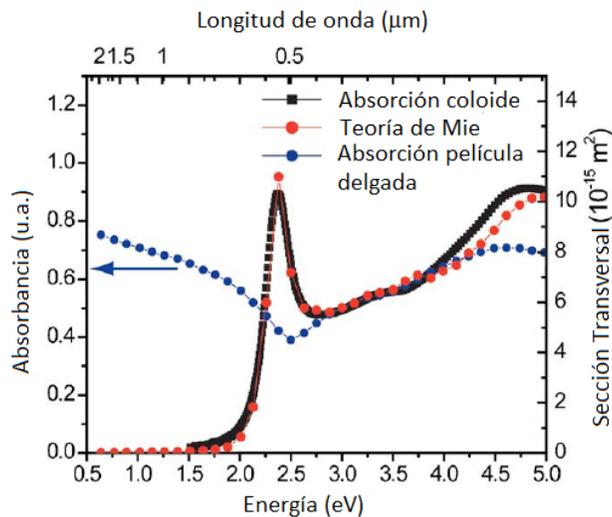


Figura 1.5. Espectro de absorción calculado para una película delgada de oro (puntos azules) y para nanopartículas NPs de Au de 30 nm de diámetro, inmersas en agua (puntos rojos) usando la teoría electromagnética clásica. Un espectro de absorción medido experimentalmente para una solución acuosa de coloides de Au de 30 nm (puntos negros), muestra un buen acuerdo con la teoría.

El comportamiento de resonancia electromagnética de las nanopartículas (NPs) de metales nobles, se debe al confinamiento de la conducción de electrones al pequeño volumen de la partícula. Para partículas con un diámetro $d \ll \lambda$, los electrones de conducción dentro de la partícula se mueven todos en fase, en respuesta a una excitación de una onda plana de radiación electromagnética con una longitud de onda λ , generando una polarización de cargas en la superficie de la partícula. Estas cargas actúan como una fuerza efectiva de restitución, permitiendo que ocurra una resonancia a una frecuencia específica – la frecuencia de plasma- donde la respuesta de los electrones muestra un desfase de $\pi/2$ con respecto al campo [15]. (Figura 1.6)

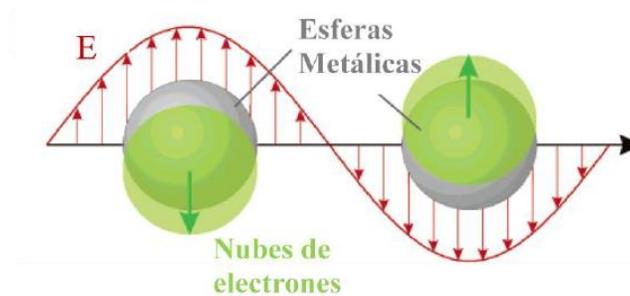


Figura 1.6. Oscilación de los electrones de conducción de NPs metálicas debido a la radiación electromagnética incidente.

Así, un campo resonante amplificado se construye al interior de la partícula, el cual, en el límite en que dicha partícula es muy pequeña, es homogéneo en todo su volumen, y genera a su vez un campo dipolar fuera de la partícula. Esto produce un aumento en las secciones transversales de absorción y esparcimiento del plasma de electrones en presencia de estas ondas electromagnéticas; todo lo cual genera una fuerte amplificación del campo eléctrico en las vecindades inmediatas a la superficie de la partícula. Es este campo cercano amplificado por la resonancia el que es más promisorio para las aplicaciones de sistemas con nanopartículas metálicas.

Cada modo de oscilación colectivo con distinta distribución de carga superficial se conoce como resonancia del plasmón de superficie (SPR). El número de tales modos, así como su frecuencia y su ancho, son determinados por la densidad de electrones, la masa efectiva, la forma y el tamaño de la partícula, su función dieléctrica y el medio que la rodea [16].

La respuesta óptica de las NPs queda caracterizada por su función dieléctrica y como ya se mencionó, se encuentra resolviendo las ecuaciones de Maxwell para un medio material. En 1908, Gustav Mie encontró la solución exacta para la respuesta óptica de una esfera de tamaño arbitrario inmerso en un medio homogéneo, en presencia de una onda plana monocromática. La función dieléctrica de una NP de radio a está dada por [16,17]

1.3. PLASMÓNICA

$$\varepsilon(\omega, a) = \varepsilon_{\text{bulk}} - \varepsilon_{\text{intra}}(\omega) + \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau + i/\tau(a))} \right], \quad (1.5)$$

donde $\varepsilon_{\text{bulk}} = \varepsilon_{\text{inter}} + \varepsilon_{\text{intra}}$ es la función dieléctrica medida para el metal en bulto, $\varepsilon_{\text{intra}}$ es la contribución a la función dieléctrica debido a los “electrones libres”, los cuales pueden ser bien representados en el modelo de Drude. Aquí, ω_p es la frecuencia de plasma, $1/\tau$ es una constante de amortiguamiento debida a la dispersión de los electrones por los iones, y $1/\tau(a)$ es el término de amortiguamiento debido a la dispersión de los electrones debida a la superficie de la partícula [16-18].

Una vez que se tiene la función dieléctrica, se usan distintos métodos, como la aproximación de dipolo discreto (DDA por sus siglas en inglés) [16,18], representación espectral y diferencias finitas [17], por mencionar algunos, para encontrar las SPR. Se debe tener en mente que las transiciones interbanda absorben energía, pero sin contribuir a las SPR. (Figura 1.7)

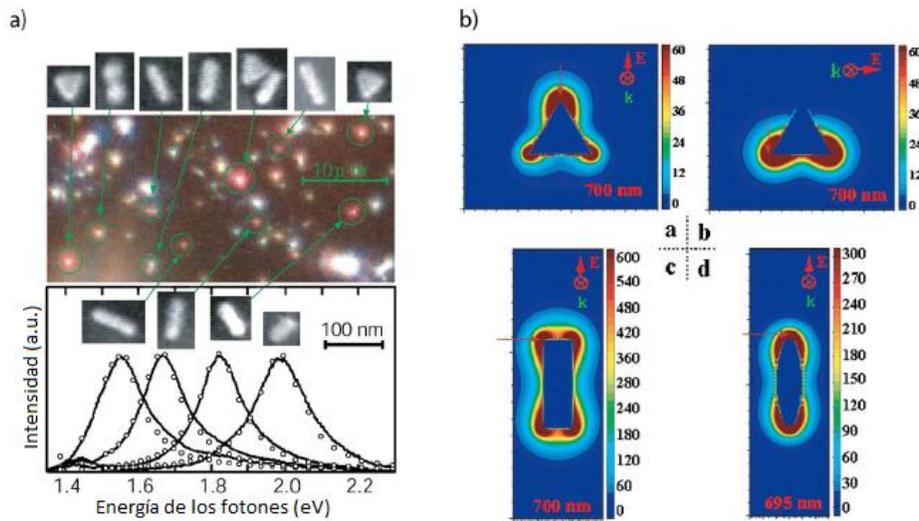


Figura 1.7. (a) Imagen de microscopía de campo-oscuro (arriba) y espectro de esparcimiento (abajo) de nanocristales de Au de diferentes formas. El espectro medido (curvas en negro) muestra un buen acuerdo con las predicciones de la teoría de Mie (círculos). (b) Perfil del campo eléctrico cercano de los modos de menor orden de nano-prismas de Ag calculados utilizando el formalismo de DDA. Imagen tomada de la referencia [14].

La importancia de los procesos de absorción y esparcimiento como función del tamaño de la partícula, puede ser estudiada para partículas esféricas utilizando la teoría de Mie. Se ha encontrado que, en general, para NPs de menos de 40 nm de diámetro los procesos de radiación por esparcimiento son despreciables, y la partícula solamente absorbe energía. Por otro lado, los efectos de esparcimiento dominan la respuesta de las NPs de 100 nm y mayores [17]. Sin embargo, esto debe tratarse con cautela, pues la absorción y el

esparcimiento dependen también de cada material. Así es que, para la plata, por ejemplo, los efectos de esparcimiento aparecen (aunque muy débiles) ya en NPs > 10 nm, y empiezan a ser dominantes para tamaños > 50 nm [19].

1. Partículas pequeñas (≤ 40 nm). Cuando el tamaño de una partícula homogénea es mucho más pequeña que la longitud de onda de la luz incidente, las NPs sienten un campo espacialmente constante, pero con una fase dependiente del tiempo. Las NPs pequeñas absorben energía a través de los siguientes mecanismos: (i) Excitaciones colectivas de los electrones ‘libres’, los cuales dan lugar a las SPR que son determinadas por la forma de la partícula y variaciones de su función dieléctrica. (ii) Transiciones electrónicas de los electrones ligados de las bandas (de bulto) ocupadas a bandas vacías, también llamadas transiciones interbanda. (iii) Dispersión superficial o esparcimiento de los electrones ‘libres’, cuando su camino libre medio es comparable a la dimensión de la NP. En el caso de esferas pequeñas, el desplazamiento de estas cargas se realiza de forma homogénea, generando una distribución de carga dipolar en la superficie. Estas cargas dan lugar sólo a una resonancia propia, la cual queda determinada únicamente por la forma de la NP y su densidad electrónica. Dicha resonancia es independiente de la dirección de la luz incidente, de modo que sólo se encuentra un modo propio, que es independiente del tamaño de la NP. Sin embargo, estas resonancias propias dependen de manera extrema de la forma de la NP. Además, mientras la partícula se vuelve menos simétrica, la distribución de carga inducida en la superficie puede resultar no sólo en modos dipolares con distintas frecuencias de resonancia, sino también en distribuciones de carga multipolares [17, 19]. Las SPR multipolares siempre se localizan a longitudes de onda menores con respecto de la dipolar, la cual, adicionalmente, siempre se corre hacia el rojo por la presencia de un campo eléctrico generado por las distribuciones de carga multipolares.
2. Partículas grandes (> 40 nm). Cuando el tamaño de la partícula se incrementa, los efectos de radiación por esparcimiento comienzan a ser más importantes. El desplazamiento de la nube electrónica ya no es homogéneo incluso para partículas esféricas, y de nuevo, se inducen distribuciones de carga multipolares. Además, los electrones acelerados producen una polarización adicional que depende de la razón entre el tamaño de la partícula y la longitud de onda de la luz incidente. A causa de esta radiación secundaria, los electrones pierden energía por un efecto de amortiguamiento, el cual ensancha las SPRs. Así, la intensidad de los picos de la SPR se reduce por el amortiguamiento, se ensanchan y se corren hacia el rojo [19].

Como se detalla más adelante en la sección 5.1, para el presente trabajo se sintetizaron NPs de tamaño muy pequeño, por lo que sólo se presentan los efectos del caso 1 en la contribución a las propiedades ópticas.

Capítulo 2

Introducción a los efectos de campo cercano y al uso del zafiro

Durante la última década, ha renacido un fuerte esfuerzo experimental por controlar la dinámica de la emisión espontánea por medio de nanoestructuras metálicas [20-24]. En particular, los recientes avances en nano-óptica, los cuales permiten realizar experimentos en moléculas individuales que interactúan con nanoestructuras metálicas bien definidas, comúnmente llamadas nano-antenas [25], sirven como impulso de este desarrollo.

Estos experimentos con moléculas individuales, los cuales se enfocan en el acoplamiento resonante de los emisores con las oscilaciones colectivas de los electrones de conducción en el metal, es decir, con los modos de plasmón, han llevado a la observación de un aumento y *quenching* (amortiguamiento) en la fotoluminiscencia dependiendo de la distancia entre el emisor y el metal [23], con cambios también en el tiempo de vida de los estados excitados [22,24]. En este contexto se ha suscitado también un desarrollo de los estudios teóricos sobre los factores que determinan el funcionamiento de las nano-antenas.

La necesidad de tales investigaciones es enfatizada por el hecho de que, debido a la naturaleza de la absorción de los metales y el confinamiento de los modos plasmónicos, estas nanoestructuras metálicas pueden proveer excepcionales mejoras a las propiedades radiativas de los emisores sólo en una parte limitada del espacio [26].

2.1. Descripción cuántica y clásica para el aumento de la fotoluminiscencia de emisores en la cercanía de una frontera metálica

La fotoluminiscencia es un proceso de emisión espontánea donde el emisor puede ser un átomo, una molécula o un punto cuántico¹, el cual se puede asumir inicialmente en un estado excitado. La emisión espontánea ocurre cuando el emisor decae a un estado menor de energía, emitiendo un fotón con una energía igual a la energía entre ambos niveles, pero sin ningún campo electromagnético aplicado para iniciar el proceso. Como este es un fenómeno cuántico, desde ese punto de vista, los campos nunca son cero ni siquiera en el estado base. Esto es cierto en particular para el campo electromagnético desde el punto de vista de la electrodinámica cuántica. La radiación del “punto cero” funciona como catalizador para la emisión espontánea [27]. Por otra parte, el emisor nunca está aislado completamente, así que entra en juego otro efecto conocido como efecto Purcell, que dice que la emisión espontánea depende de las influencias externas [28,29].

Aunque el tratamiento que demandan emisores como átomos y moléculas es cuántico, emisores sencillos, como un sistema de dos niveles que mayormente reside en el estado base, puede ser representado por un dipolo clásico. Como se verá más adelante, esto permitirá establecer una conexión entre ambos esquemas.

La tasa de decaimiento total de un emisor cuántico de dos niveles situado en \mathbf{r}_0 está dada por la regla de oro de Fermi como [28]

$$\Gamma = \frac{\pi\omega}{3\hbar\epsilon_0} \left| \langle g | \hat{\mathbf{p}} | e \rangle \right|^2 \rho_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_0, \omega), \quad (2.1)$$

donde $\langle g | \hat{\mathbf{p}} | e \rangle$ es el momento dipolar eléctrico de la transición entre el estado excitado del emisor $|e\rangle$ y el estado base $|g\rangle$, ω es la frecuencia de la transición, y $\rho_{\mathbf{p}}$ denota la densidad de estados electromagnéticos (LDOS) parcial. Ésta última puede ser expresada en términos del tensor de la función de Green $\vec{\mathbf{G}}$ que toma en cuenta la disipación de energía en un medio inhomogéneo arbitrario, como

¹ Un punto cuántico representa el caso de un confinamiento tridimensional, de ahí el caso, por ejemplo, de un electrón confinado en un pozo cuántico tridimensional, típicamente de dimensiones que van de unos pocos a algunas decenas de nanómetros. Un punto cuántico asume solamente niveles discretos de energía [9].

$$\rho_p(\mathbf{r}_0, \omega) = \frac{6\omega}{\pi c^2} \left[\mathbf{n}_p \cdot \text{Im} \left\{ \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega) \right\} \cdot \mathbf{n}_p \right], \quad (2.2)$$

con \mathbf{n}_p un vector unitario apuntando en la dirección de \mathbf{p} . La función de Green utilizada en (2.2) está indirectamente definida por el campo eléctrico \mathbf{E} en el punto de observación \mathbf{r} generado por un dipolo \mathbf{p} localizado en \mathbf{r}_0 ,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\omega^2}{c^2} \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{p}. \quad (2.3)$$

La función de Green en (2.2) está evaluada en \mathbf{r}_0 , la cual es la posición misma del emisor. Esto refleja el hecho de que el decaimiento del estado excitado ocurre en respuesta de su propio campo.

La LDOS total $\rho(\mathbf{r}_0, \omega)$ se obtiene asumiendo que el emisor cuántico no tiene un eje preferencial del dipolo, y promediando sobre todas las diferentes orientaciones del dipolo.

Cuando se considera el proceso de emisión espontánea, generalmente se está interesado en el caso en que los fotones se emiten al espacio libre. Sin embargo, en el caso de emisores en la cercanía de una NP metálica, la emisión se hace hacia un continuo de estados, como se ilustra en la figura 2.1 [29]

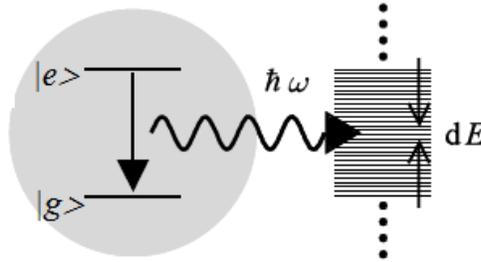


Figura 2.1. Transiciones ópticas entre dos estados discretos que involucran emisión de fotones hacia un continuo de estados.

En el espacio libre, se obtiene que

$$\rho_p = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}, \quad (2.4)$$

y que

$$\Gamma_0 = \omega^3 \left| \langle g | \mathbf{p} | e \rangle \right|^2 / (3\pi\epsilon_0 \hbar c^3). \quad (2.5)$$

Utilizando (2.1) y (2.5) se puede expresar la LDOS como:

$$\rho(\mathbf{r}_0, \omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\Gamma}{\Gamma_0}. \quad (2.6)$$

Esta expresión hace patente la modificación de la densidad de estados en la vecindad del emisor por efecto del campo electromagnético total, lo cual aumenta la tasa de decaimiento radiativo del emisor, y en consecuencia aumenta su luminiscencia.

Si ahora se representa el emisor cuántico por un dipolo clásico \mathbf{p} , entonces de acuerdo al teorema de Poynting la potencia disipada por un sistema armónico ($\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 e^{-i\omega t}$) está dada por [30]

$$P = \frac{1}{2} \int_V \text{Re}\{\mathbf{j}^* \cdot \mathbf{E}\} dV, \quad (2.7)$$

donde V es el volumen de la fuente, \mathbf{j} la densidad de corriente, y \mathbf{E} el campo eléctrico. La densidad de corriente \mathbf{j} puede expandirse en serie de Taylor alrededor del origen \mathbf{r}_0 , y a primera aproximación se escribe como [28]

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -i\omega \mathbf{p} \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_0], \quad (2.8)$$

donde \mathbf{p} es el momento dipolar y δ la función delta de Dirac. Usando (2.8) en (2.7), se obtiene

$$P = \frac{\omega}{2} \text{Im}\{\mathbf{p}^* \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_0)\}. \quad (2.9)$$

El campo eléctrico en esta expresión es el campo generado por el dipolo y evaluado en el origen del dipolo. Expresando el campo en términos de la función de Green de acuerdo a (2.3), se obtiene para la potencia disipada

$$P = \frac{\pi\omega^2}{12\varepsilon_0} |\mathbf{p}|^2 \rho_p(\mathbf{r}_0, \omega), \quad (2.10)$$

en la cual se ha hecho uso de (2.2) para ρ_p . Usando la expresión ya conocida para la radiación de dipolo en el espacio libre [30],

$$P_0 = \frac{|\mathbf{p}|^2 \omega^4}{12\pi\varepsilon_0 c^3}. \quad (2.11)$$

Se puede expresar la LDOS en términos de la potencia de radiación normalizada

$$\rho_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_0, \omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{P}{P_0}. \quad (2.12)$$

Comparando las ecuaciones (2.1) y (2.10) se encuentra que

$$\frac{P}{\Gamma} = \frac{|\mathbf{p}|^2}{\left| \langle g | \mathbf{p} | e \rangle \right|^2} \frac{\hbar \omega}{4}. \quad (2.13)$$

La razón de la disipación de potencia con la tasa de transiciones puede ser expresada en términos de los momentos dipolares. Más aun, si se comparan (2.6) y (2.12) se obtiene que

$$\frac{P}{P_0} = \frac{\Gamma}{\Gamma_0}. \quad (2.14)$$

Ahora se tiene la conexión entre la descripción cuántica y clásica del problema: la potencia normalizada emitida o absorbida por el dipolo eléctrico oscilante en presencia de una frontera (como una esfera metálica) es igual a la tasa normalizada de decaimiento del sistema cuántico.

2.1.1. Emisor en la vecindad de una nanoesfera metálica

La descripción de la dinámica de la emisión espontánea cerca de una nanoesfera metálica fue desarrollada por Ruppin [31] y por Kim et al. [32], en los años 80's. Estas descripciones son una aplicación exacta de la teoría electrodinámica, no obstante, a nuestro parecer es más ilustrativo el modelo de Gersten y Nitzan (GN) [33].

En el modelo GN, las modificaciones de las tasas de decaimiento radiativas y no-radiativas se calculan en dos pasos. En el primero, se analiza la interacción electromagnética entre la fuente dipolar y la esfera utilizando una aproximación cuasi-estática. En esta aproximación, todas las dimensiones se asumen mucho más pequeñas que la longitud de onda de la luz, así que los efectos de retardamiento se ignoran. El análisis se basa entonces en la electrostática. La solución para el potencial electrostático es una superposición del potencial dipolar de la fuente y los multipolares inducidos de la esfera. Es de notarse que para partículas pequeñas, una fuente dipolar a distancias cortas induce multipolos de orden superior a causa de los fuertes gradientes en el campo cercano a la fuente. Esto es distinto para la iluminación de dichas partículas por ondas planas, las cuales sólo pueden excitar modos dipolares.

En el segundo paso, se identifica un momento dipolar efectivo del sistema acoplado. Este momento dipolar efectivo, el cual contiene una superposición vectorial del momento dipolar de la fuente y el momento dipolar inducido, se utiliza para calcular la potencia radiada. Por una normalización a la potencia radiada por una fuente desacoplada con un momento dipolar idéntico, se obtiene la modificación de la tasa de decaimiento radiativo. La tasa de decaimiento no-radiativo se determina calculando la potencia que se disipa en la esfera usando la ley de calentamiento de Joule. Dado que el campo eléctrico en la esfera es una superposición de todos los modos multipolares, todos estos modos contribuyen a la tasa de decaimiento no-radiativa, pero se asume que solamente el modo dipolar afecta la tasa de decaimiento radiativa. Esta última suposición no se hace en el enfoque que se apoya en la teoría electrodinámica exacta.

Mertens et al. [26] consideraron las modificaciones de la tasa de decaimiento radiativa Γ_R , la tasa de decaimiento no-radiativa Γ_{NR} , y la eficiencia cuántica $\eta = \Gamma_R / (\Gamma_R + \Gamma_{NR})$ de un emisor embebido en un dieléctrico homogéneo. Su estudio se enfocó en el aumento de la eficiencia cuántica de un emisor de eficiencia cuántica intrínseca baja, de forma de elucidar aspectos importantes del aumento de luminiscencia por acoplamiento con plasmón.

Ellos mostraron que las características esenciales, como el subsecuente aumento y disminución de la eficiencia cuántica sobre la separación emisor-esfera, pueden describirse enteramente con una respuesta electromagnética local (Figura 2.2). También mostraron que la magnitud del aumento de la eficiencia cuántica depende fuertemente del diámetro de la esfera, sin embargo, el diámetro óptimo para el aumento de la eficiencia cuántica depende tanto del metal como del medio que rodea a la esfera. En particular hallaron que esferas muy pequeñas (<10 nm) son inefectivas para el aumento de la luminiscencia por acoplamiento de plasmón, incluso en metal ideal de Drude. El decrecimiento de la eficiencia cuántica a distancias menores se debe a la excitación de modos plasmónicos diferentes al dipolar (cuadripolar, octupolar, etc.) los cuales no son resonantes con la frecuencia del emisor. Estos modos son llamados modos oscuros del plasmón puesto que no se acoplan eficientemente al campo lejano.

Otro resultado importante que encontraron Mertens et al. [26] es el concerniente a las transiciones interbanda. Para un medio de un índice de refracción de 1.3, el diámetro óptimo que encontraron fue de 55 nm para Ag, 110 nm para Au, y 30 nm para el metal ideal de Drude. Esta dispersión tan grande de dichos parámetros del diámetro la atribuyeron a las diferentes contribuciones interbanda para la Ag y el Au, a longitudes de onda menores a 600 nm. Para un medio de un índice de refracción de 3.5, para el cual las resonancias dipolares se encuentran alejadas de las transiciones interbanda, el diámetro óptimo fue cercano a 30 nm para los tres metales.

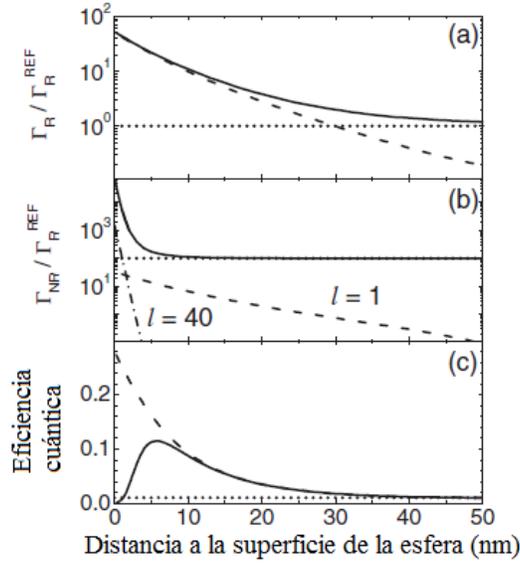


Figura 2.2. (a) Tasa de decaimiento radiativo de un emisor dipolar, la orientación del cual está promediada sobre todo el ángulo sólido, como función de la distancia a la superficie de una esfera de Ag de 60 nm de diámetro (línea sólida), la contribución debida a su acoplamiento con el modo dipolar del plasmón (línea en guiones), y la tasa en ausencia de la esfera (línea punteada). (b) Tasa de decaimiento no-radiativo contra la distancia a la superficie de la esfera cuando se toma en cuenta el acoplamiento de todos los modos hasta $l = 60$ (línea sólida), las contribuciones debidas a $l = 1$ o el modo dipolar (línea en guiones) y debida a $l = 40$ (línea guion-punto), y la tasa en ausencia de la esfera (línea punteada). Las tasas de decaimiento en (a) y (b) están normalizadas a la tasa de decaimiento radiativo en ausencia de la esfera. Si $l \rightarrow \infty$, entonces la tasa no-radiativa es divergente para $d \rightarrow 0$. (c) Eficiencia cuántica de luminiscencia contra la distancia a la superficie de la esfera tomando en cuenta el acoplamiento a todos los modos hasta $l = 60$ (línea sólida) y cuando se toma en cuenta sólo el acoplamiento al momento dipolar (línea en guiones), y la eficiencia cuántica en ausencia de la esfera (línea punteada). La longitud de onda de emisión es 433 nm, el índice de refracción del medio es 1.3, y la eficiencia cuántica del emisor en ausencia de la esfera es 1%. Método de cálculo: teoría electrodinámica exacta [26].

2.1.2. Aumento de la fotoluminiscencia en presencia de una nanopartícula metálica

Hasta ahora se ha discutido como las nanoestructuras metálicas mejoran las propiedades radiativas de un emisor previamente excitado. Sin embargo, los efectos de las NPs metálicas sobre las propiedades de emisión de la materia no se restringen solamente a esto. Las NPs presentan una sección eficaz efectiva que puede ser mayor que su tamaño físico. Esta propiedad puede ser utilizada para incrementar la interacción de cualquier objeto localizado en su vecindad con la radiación del espacio libre.

En el caso de la fotoluminiscencia de átomos o moléculas cercanos a una nano-antena, se sabe que su intensidad de emisión está dada por el producto de dos factores diferentes [34]: (i) la eficiencia cuántica del emisor, η , la cual mide su habilidad de radiar una vez excitado, y (ii) la energía electromagnética que es capaz de absorber del campo eléctrico en el proceso de excitación, la cual es proporcional a $|\mu\mathbf{E}|^2$ (donde μ es el momento dipolar de la transición, y \mathbf{E} es el campo eléctrico evaluado en la posición del emisor). Así, se puede escribir el aumento de la fotoluminiscencia, S , debido a una nano-antena como

$$S = \frac{\eta}{\eta_0} \frac{|\mu\mathbf{E}|^2}{|\mu\mathbf{E}_0|^2}. \quad (2.15)$$

Dos propiedades diferentes de las SPRs localizadas contribuyen a este aumento. El incremento en la razón $|\mu\mathbf{E}|^2 / |\mu\mathbf{E}_0|^2$ (donde \mathbf{E}_0 es el campo eléctrico del espacio libre que ilumina la nano-antena) está relacionado con la capacidad de los modos plasmónicos de “apretar” y concentrar la energía electromagnética en volúmenes de dimensiones menores a la longitud de onda. El aumento de la eficiencia cuántica, η/η_0 , está relacionado a la modificación de las resonancias localizadas inducidas en la densidad de estados en la posición del emisor. Estos dos factores pueden ser simultáneamente mucho más grandes que la unidad, lo que genera un aumento de la intensidad. De manera rigurosa, $|\mu\mathbf{E}|^2 / |\mu\mathbf{E}_0|^2$ está evaluada a la frecuencia de excitación, mientras que η/η_0 está determinada a la frecuencia de emisión [35].

2.2. Uso del zafiro (Al_2O_3) para investigación en ciencia básica

En el siglo X a.C., el zafiro y los rubíes eran valuados como gemas al nivel de los diamantes. Los primeros zafiros artificiales se usaron en la joyería y en el arte, pero a partir del inicio del siglo XX el zafiro ha jugado un papel importante y creciente en la ingeniería. Actualmente es difícil encontrar una rama de la ciencia o la tecnología donde este cristal no sea utilizado. La demanda por el zafiro aumenta año con año, casi exponencialmente.

Dispositivos y sus componentes aplicados en la aviación y la industria espacial, en procesos químicos, y en muchos otros campos, son sometidos simultáneamente a la acción de medios agresivos, radiación, altas temperaturas, presión, y esfuerzos mecánicos. Bajo tan extremas condiciones cualquier material es propenso a sufrir una intensa corrosión y erosión. Las estructuras de materiales policristalinos, y consecuentemente sus propiedades

mecánicas cambian esencialmente bajo estas condiciones extremas, debido a la recristalización, corrosión de sus bordes granulares, etc. La tasa de difusión vía los bordes granulares se incrementa conforme lo hace la temperatura, la dosis de radiación², y el tiempo de operación. Como resultado, el material se rompe. Las aleaciones de alta resistencia han alcanzado los límites prácticos de sus capacidades. En componentes de zafiro dichos inconvenientes están presentes en un grado considerablemente menor [36].

Dos de los usos más frecuentes del zafiro es en la construcción de piezas resistentes al desgaste, y como sustratos para la construcción de películas semiconductoras de Si, GaN, AlGaIn, y para hacer circuitos integrados. En óptica, su uso es muy variado; se fabrican fibras ópticas, conos de enfocamiento, centelladores, elementos para láseres (se utiliza, por ejemplo, como matriz del medio activo en el láser de $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ de fs), etc. Un uso en medicina (y más específicamente, en la protección radiológica), que ha ganado popularidad es como dosímetros, tanto por termoluminiscencia (TL) como por luminiscencia estimulada ópticamente (OSL) [36].

2.2.1. Caracterización del Al_2O_3 y su uso en dosimetría

El zafiro es un material altamente aislante, caracterizado por enlaces mixtos iónicos y covalentes, una brecha de energía grande (8.8 eV), y bajas concentraciones de defectos iónicos y portadores de carga. Estas bajas concentraciones de defectos iónicos y electrónicos compiten en determinar sus propiedades químicas [37]. Existen algunas fases del zafiro, conocidas como ‘alúminas de transición’, y que son denotadas por $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, por mencionar algunas. La fase más estable es $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [38]. Es esta fase, dopada con carbono la que se utiliza en el presente trabajo.

Los cristales puros de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pertenecen al sistema trigonal con el grupo de simetría espacial $R\bar{3}C (D_{3d}^6)$. Esta estructura, con el grupo de simetría espacial $R\bar{3}C (D_{3d}^6)$, puede considerarse como un empaquetamiento hexagonal (*hcp*) de una capa de iones de oxígeno con una capa de iones de aluminio, en los cuales solo dos de los tres sitios del empaquetamiento se encuentran ocupados. Los iones de aluminio causan una distorsión en la red y por ello en realidad su celda primitiva es romboédrica, y contiene dos unidades [39] (10 átomos; los números coordinados en este caso para el Al^{3+} y el O^{-2} son 6 y 4 respectivamente). (Figura 2.3)

² La expresión “dosis de radiación” se usa en dos sentidos. En este caso, el término hace más bien referencia al cambio en la “afluencia” de partículas sobre el material. Sobre este término (“afluencia”), se habla en la sección 4.1.1 de este trabajo. El otro uso de la expresión –en el ámbito de la protección radiológica y de la medicina–, se define en la siguiente nota.

La neutralidad eléctrica de la red es provista por medio de dos vacancias estequiométricas $\text{Al}^{3+} (\text{V}_{\text{Al}}^{3-})$ y tres de $\text{O}^{2-} (\text{V}_{\text{O}}^{2+})$. La energía de formación de defectos Schottky es $E_{Sh} = 20.5$ o 4.1 eV por defecto, respectivamente. Esto explica por qué las vacancias de oxígeno son dominantes.

La localización de la densidad electrónica en el centro de una vacancia es del orden de 90% para centros F^+ –un electron atrapado en una vacancia de oxígeno- y 80% para centros F^- –dos electrones atrapados en una vacancia de oxígeno- en su estado base [40].

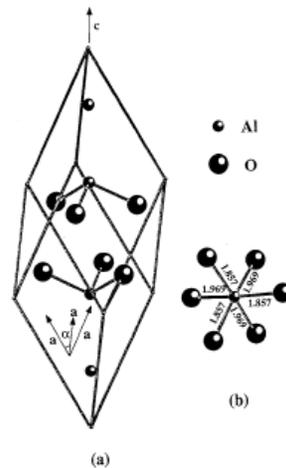


Figura 2.3. a) Unidad de ensamble de los iones asociados con cada punto en la red de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que constituyen la celda primitiva. Aunque pareciera que consta de dos ‘moléculas’, las dos moléculas están separadas por un intersticio desocupado de la estructura *hcp* el cual forma un vacío natural en el cristal. b) coordinación Al-O6 y longitudes de ligaduras Al-O en Å.

La luminiscencia debida a los defectos estructurales del zafiro (tanto sus bandas de absorción como de emisión) han sido estudiadas desde los años 70’s [41,42]. Sin embargo, el uso de la técnica de OSL como técnica dosimétrica, surgió en el contexto de la datación arqueológica y geológica. Huntley et al [43] usaron la señal de OSL del cuarzo natural para estimar la dosis de radiación ionizante³ absorbida por este mineral en la naturaleza. A través de una estimación de la tasa natural de radiación (de cantidades naturales de uranio, torio y potasio, así como de radiación cósmica), se podía estimar la edad del depósito mineral. Este estudio demostró que la OSL podía ser usada con dieléctricos estables y de una brecha de energía grande para determinar dosis de radiación acumulada durante milenios.

³ El término “dosis de radiación”, o simplemente, dosis, se define en términos de la energía por unidad de masa, depositada en un medio, la cual es la “dosis absorbida” (existen otros términos derivados de este último), y tiene unidades de grays ($1\text{Gy} = 1\text{ J/Kg}$) [48].

2.2 USO DEL ZAFIRO (Al_2O_3) PARA INVESTIGACIÓN EN CIENCIA BÁSICA

Un segundo desarrollo mayor fue el establecimiento de la OSL como una herramienta dosimétrica de uso común, permitido por un avance en la tecnología de materiales. El $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, dopado con carbón, fue desarrollado en el Instituto Politécnico de los Urales en Rusia, para su uso como un material termoluminiscente para dosimetría muy sensible [44-46]. Sin embargo, aunque el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ probó ser un detector extremadamente sensible ante la TL también probó ser muy sensible a la luz, de modo que la exposición a la luz del sol o de un cuarto, causaba una disminución de la señal principal de TL. Esto derivó en un estudio de un grupo de la Universidad Estatal de Oklahoma acerca de los efectos de la estimulación con luz, en vez de la estimulación térmica, y en las propiedades de luminiscencia de muestras irradiadas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ [47]. Realizar la estimulación óptica a temperatura ambiente significaba que la muestra no tenía que ser calentada (como en la TL) y así los efectos de amortiguamiento térmico, los cuales limitaban la sensibilidad en TL del material, podían evitarse. A la fecha, según Yukihiro [48] éste es el material más popular para aplicaciones de dosimetría por OSL y el único en ser comercializado con éxito.

Capítulo 3

Defectos Cristalinos. Particularidades del Zafiro

Las imperfecciones puntuales más comunes en los cristales son impurezas químicas, vacancias en la red, y átomos extras en lugares irregulares en la red. Algunas propiedades importantes de los cristales son controladas por medio de las imperfecciones así como de la composición del cristal huésped, el cual puede actuar como un solvente, una matriz o un vehículo para las imperfecciones. La conductividad de algunos semiconductores es debida enteramente a las trazas de impurezas químicas presentes en el material. El color y la luminiscencia de muchos cristales se originan también por estas impurezas o imperfecciones. La difusión atómica puede ser enormemente acelerada por ellas, y las propiedades mecánicas y plásticas son usualmente controladas por medio de las imperfecciones [49].

La noción más simple de un defecto en un sólido era la idea de una imperfección como un átomo perdido (una vacancia), o una impureza situada en el lugar normal de un átomo. Estos defectos estructuralmente simples son llamados defectos puntuales. No mucho después del reconocimiento de los defectos puntuales, el concepto de defectos estructurales más complejos, tales como defectos lineales llamados dislocaciones, era usado para explicar las propiedades mecánicas de los metales. En el mismo periodo se hizo aparente que defectos planares, incluyendo superficies y bordes granulares, y los defectos de volumen como barras, tubos o precipitados, tenían importantes roles en la influencia de las propiedades químicas y físicas de un sólido.

3.1. IMPERFECCIONES PRINCIPALES

Los defectos pueden ser clasificados según una jerarquía dimensional [50]:

1. Defectos de dimensión-cero –defectos puntuales
2. Defectos unidimensionales (lineales) –dislocaciones
3. Defectos bidimensionales (planares) –superficies internas y externas
4. Defectos tridimensionales (de volumen) –*clusters* de defectos puntuales, vacancias, precipitados.

Además de los defectos listados, los cuales pueden ser llamados defectos estructurales, existen también los defectos electrónicos. Los primeros de éstos son la existencia de un exceso de electrones respecto de aquellos que son requeridos para el enlace químico y que, en ciertas circunstancias, constituyen defectos cargados que pueden generar una corriente. Adicionalmente, la corriente en algunos materiales es transportada por partículas que se comportan como electrones positivos, y éstos forman un segundo tipo de defecto electrónico. Éstos son llamados huecos electrónicos, huecos positivos o, de manera más común, solamente huecos [49].

3.1 Imperfecciones principales

La imperfección más simple es una vacancia en la red, la cual es un átomo faltante o un ion, también conocido como defecto Schottky (Figura 3.1). Se crea un defecto Schottky en un cristal perfecto por la transferencia de un átomo de un sitio en el interior de la red a un sitio en la superficie del cristal. En equilibrio térmico siempre están presentes un cierto número de vacancias, puesto que la entropía se incrementa por la presencia del desorden en la estructura.

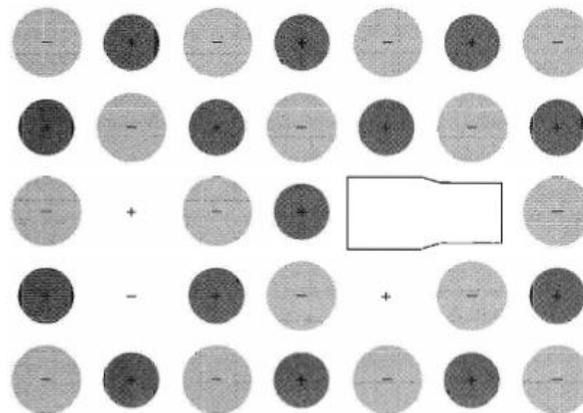


Figura 3.1. Un plano de un cristal puro de un halogenuro alcalino, mostrando dos sitios iónicos positivos vacantes, y un par acoplado de sitios vacantes de signo opuesto.

La probabilidad de que un sitio dado esté vacante es proporcional al factor de Boltzmann para el equilibrio térmico, $P = \exp(-E_v / k_B T)$, donde E_v es la energía requerida para llevar un átomo de un sitio interior en la red cristalina a un sitio en la red en la superficie del mismo. Si hay N átomos, el número en equilibrio de vacancias n está dado por el factor de Boltzmann

$$\frac{n}{N-n} = \exp(-E_v / k_B T). \quad (3.1)$$

Si $n \ll N$, entonces

$$n / N \cong \exp(-E_v / k_B T). \quad (3.2)$$

Y si $E_v \approx 1 \text{ eV}$ y $T \approx 1000 \text{ K}$, entonces $n / N \approx e^{-12} \approx 10^{-5}$.

La concentración en equilibrio de dichas vacancias disminuye conforme la temperatura lo hace. La concentración real de vacancias será mayor que el valor en equilibrio si el cristal se crece a una temperatura elevada y luego es enfriado súbitamente, y así se logre ‘congelar’ las vacancias.

En los cristales iónicos, por lo general es energéticamente favorable formar un número aproximadamente igual de vacancias iónicas positivas y negativas. La formación de pares de vacancias mantiene el cristal electrostáticamente neutro en una escala local. Por medio de un cálculo estadístico se puede obtener que [49]

$$n \cong N \exp(-E_p / 2k_B T), \quad (3.3)$$

para el número de pares, donde E_p es la energía de formación del par.

Otro defecto constituido por una vacancia es el llamado defecto de Frenkel (Figura 3.2) en el cual un átomo es transferido desde un sitio en la red a una posición intersticial, una posición normalmente no ocupada por un átomo. En halogenuros alcalinos puros las vacancias más comunes son los defectos Schottky; en halogenuros de plata las más comunes son los defectos Frenkel. Si el número de defectos Frenkel n es mucho más pequeño que el número de sitios en la red N y el número de sitios intersticiales N' , el resultado es [49]

$$n \cong (NN')^{1/2} \exp(-E_i / 2k_B T), \quad (3.4)$$

donde E_i es la energía necesaria para remover un átomo de un sitio en la red a una posición intersticial.

3.1. IMPERFECCIONES PRINCIPALES

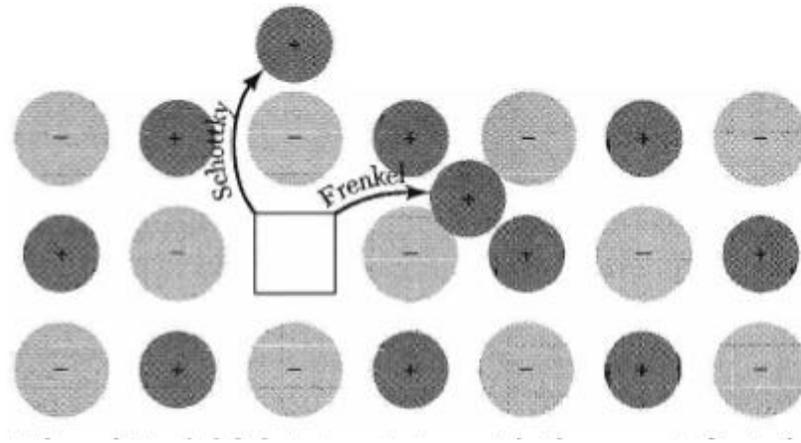


Figura 3.2. Defectos Schottky y Frenkel en un cristal iónico. Las flechas indican el desplazamiento de los iones. En un defecto Schottky el ion termina en la superficie del cristal; en un defecto Frenkel el ion es removido hacia una posición intersticial.

3.1.1. Centros de color

Los cristales de halogenuros alcalinos puros son transparentes en la región visible del espectro. Un centro de color es un defecto en la red que absorbe luz visible. Una vacancia ordinaria en la red no produce ningún color en estos cristales, aunque sí afecta la absorción en la región del ultravioleta. Los cristales pueden adquirir color de varias maneras: por la introducción de impurezas químicas, por la introducción de un exceso de iones metálicos, por bombardeo con rayos-X, rayos- γ , neutrones y electrones, y por electrólisis.

3.2. Defectos puntuales en los óxidos

Desde el punto de vista de la física de los defectos puntuales, los óxidos presentan problemas asociados a la alta polarizabilidad de los iones de oxígeno. Para la mayor parte de los óxidos, los efectos de impurezas complican los estudios de los defectos.

Con respecto a los centros de color los datos para algunas tierras alcalinas y otros óxidos binarios (p. ej. ZnO y BeO) con la misma estructura de red cúbica centrada en cara (*fcc*) han permitido la identificación de un número importante de centros por medio de resonancia paramagnética y espectroscopía óptica. Los centros electrónicos más sencillos son los que se forman por uno o dos electrones atrapados en una vacancia de oxígeno. En el primer caso, se obtiene el centro paramagnético F^+ , el cual es el análogo de los centros F en

los halogenuros alcalinos, aunque posee una carga efectiva de $+e$ en los óxidos. La vacancia con dos electrones constituye el llamado centro F y es diamagnético y de carga neutra [48, 51,52].

Los centros F y F^+ presentan bandas de absorción y luminiscencia características, cuyas longitudes de onda características se presentan en la tabla 3.1. La emisión en ~ 413 nm proviene de la relajación $^3P \rightarrow ^1S$ de los estados excitados del centro F, cuya máxima emisión ocurre para una estimulación en ~ 203 - 206 nm, correspondiente a una absorción $^1S \rightarrow ^1P^*$ dentro de los centros F [101]. Existe emisión en un rango de 220-280 nm para los centros F^+ , debido a la relajación de sus estados excitados $^2P \rightarrow ^1S$. El pico de emisión ocurre en ~ 330 nm, y se observan máximos de emisión a longitudes de onda de estimulación de ~ 205 , 230 y 256 nm, correspondientes a la absorción dada por $^1A \rightarrow ^2B$, $^1A \rightarrow ^2A$ y $^1A \rightarrow ^1B$ dentro de los centros F^+ , respectivamente [42, 101].

Tabla 3.1. Bandas ópticas de centros electrónicos en óxidos binarios. Aquí λ_A quiere decir longitud de onda de absorción, y λ_E longitud de onda de emisión. Siguiendo [51]

Material	F^+		F	
	λ_A (nm)	λ_E (nm)	λ_A (nm)	λ_E (nm)
MgO	250.44	396.06	247.44	516.53
CaO	335.05	375.65	399.89	619.83
SrO	414.60	512.26	497.86	
BaO	619.83			
α - Al_2O_3	205.58, 256.26; 229.57,	330.58	203.22	~ 413.22

Adicionalmente a los centros electrónicos F y F^+ , otros centros de huecos han sido investigados. El llamado centro V^- ha sido caracterizado por medio de espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR). Éste consiste de un hueco atrapado en una vacancia de un catión, es decir, un ion O^- en un sitio de primeros vecinos junto a la vacancia. En algunos óxidos, este centro tiene una banda de absorción óptica en el ultravioleta (539 nm, para el MgO). La vacancia de un catión con dos huecos atrapados constituye un centro V^0 . Existen también algunos centros relacionados como los V_{OH^-} , V_{F^-} y V_a , los cuales corresponden respectivamente a un centro V^- asociado con un ion OH^- , F^- , M^{3+} (tal como Al^{3+}) localizados en una posición de primeros vecinos en el cristal. Otros centros relacionados con éstos son los centros Li^0 o Na^0 , consistentes de un hueco atrapado en un ion O^{2-} localizado como un primer vecino a una impureza sustitucional de Li^+ o Na^+ . Un modelo esquemático para estos centros V se presenta en la figura 3.3 [51].

3.3. ESTUDIOS DE DEFECTOS EN ZAFIRO

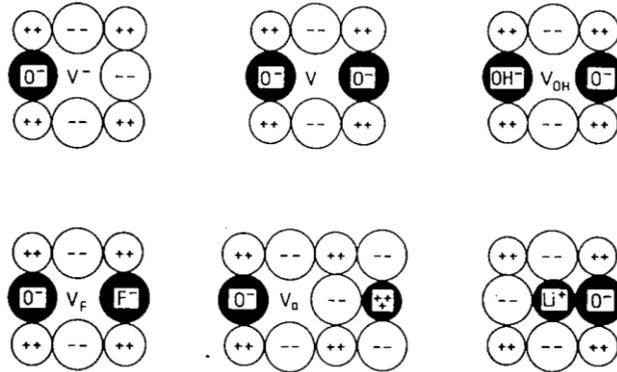


Figura 3.3. Modelos para algunos centros en óxidos de tierras alcalinas. Tomado de [51].

3.3. Estudios de defectos en zafiro

El zafiro ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) posee una brecha de energía muy ancha, es químicamente estable y puede ser coloreado por la adición de impurezas, por reducción térmica y por irradiación de electrones, neutrones o haces de iones energéticos. A causa de su estructura romboédrica, muchas de sus características de emisión o absorción son anisotrópicas.

3.3.1. Identificación de las bandas de absorción óptica

Sobre la región del visible y del ultravioleta cercano el centro de color dominante tiene un pico de absorción cercano a los 206 nm (6eV). Este pico característico no constituye una sola banda de absorción, sino que es una composición la cual nunca ha sido completamente resuelta (Figura 3.4)

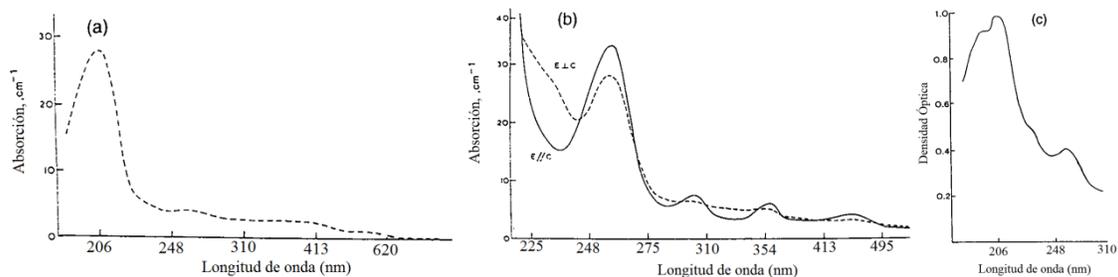


Figura 3.4. Absorción óptica inducida en Al_2O_3 por irradiación con (a) electrones, (b) neutrones y (c) iones pesados. Los datos de absorción polarizada en (b) enfatizan las bandas en 256 y 229 nm. [51].

Actualmente se tiene la plena confianza de que existen bandas de absorción cercanas a 258, 229, 203 y 197 nm respectivamente, pero las características de las componentes de las curvas no crecen a tasas idénticas conforme se incrementa la dosis de radiación y existe evidencia de otras bandas en 210-214 nm y mas allá de 197 nm. Muchas de estas características fueron reconocidas en los 50's y los 60's [53,54], y el progreso en identificar los centros de color fue realizada por Crawford [55]. La absorción óptica asociada con iones de impurezas como el cromo y el titanio o metales de transición han sido identificadas en estudios como el de Tippins [56]. La tabla 3.2 lista las asignaciones de las bandas de absorción y su correspondencia con defectos estructurales específicos.

Tabla 3.2. Bandas ópticas para los modelos de defectos del α -Al₂O₃

	Absorción (nm)	Emisión (nm)
Excitón	134.01	
F	203.22	413.22
F ⁺	205.58, 229.14, 256.13	326.23
A	177.09	
F ₂	357.25, 367.85	379.10, 831.99
F ₂	331.46 o 302.35	
F ₂ ⁺	442.74, 563.49	991.74
F ₃ ⁺	354.19	

Es aparente que estas características en la absorción están casi todas asociadas con defectos en la subred del oxígeno. El centro F y el F⁺ siempre están presentes. Pueden distinguirse pues la banda F parece ser isotrópica mientras que el centro F⁺ es anisotrópico, es decir, las excitaciones para el centro F⁺ son sensibles a la polarización de la luz utilizada [42].

La separación entre las bandas F y F⁺ puede lograrse por estudios de luminiscencia, pues la emisión del centro F tiene un pico en 413 nm y la del F⁺ tiene una emisión en 326 nm [42,57].

Mientras que las asignaciones de las dos bandas más prominentes a centros F y F⁺ no están en duda, muchas de las bandas de menor energía están todavía a discusión. Algunos estudios [58] adjudican un centro F₂ como el responsable de la banda de 302 nm, una transición de un F₂⁺ para las bandas de 442 y 563 nm y una banda F₃⁺ para la banda de 354 nm.

Aunque existen potenciales desacuerdos en los modelos de algunas de las bandas, es claro que todos los modelos son de vacancias de oxígeno. Asociados con esto deben existir algunos defectos intersticiales de oxígeno. Estos pueden detectarse indirectamente por

variaciones en la eficiencia de la luminiscencia entre zafiro termoquímicamente coloreado, y muestras irradiadas por neutrones [59]. Cuando los centros F están aislados, su eficiencia de luminiscencia es alta. En contraste, el rastro de daños producido por irradiación con neutrones o de haces de iones contienen, ambos, centros F e intersticiales muy próximos. Esto produce un efecto de amortiguamiento en la luminiscencia de los centros F. Para probar esta idea, los cristales pueden ser calentados; los pares cercanos centros F-intersticiales se recombinan y la menor densidad de centros F resulta en una eficiencia de luminiscencia aumentada. Crawford [55] ha señalado que dichos efectos de amortiguamiento por concentración no son notables para los centros F^+ pues su función de onda es mucho más compacta.

La dificultad mayor es que, aunque se puede tomar ventaja de la simetría del cristal para interpretar la absorción polarizada o las mediciones de luminiscencia, existe un exceso de componentes que se superponen en energía. Por ejemplo, la “simple” luminiscencia en azul proviene de varios centros de color distintos. Aunque algunas de las complejidades pueden resolverse por excitación en las diferentes bandas de absorción, se debe recurrir a determinar los tiempos de vida para hacer una separación correcta de las componentes.

3.3.2 Defectos en el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$

La cristalización del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ toma lugar bajo fuertes condiciones reductoras, en presencia del carbón. Como resultado, se presentan impurezas de carbón que actúan como catalizadores para la formación de vacancias de oxígeno. Otras impurezas comunes incluyen Ca, Cr, Ti, Ni, Si, Cu, Mg y Fe, cuya cantidad varía dependiendo de las condiciones de crecimiento del cristal y del método utilizado [46,60]. En el espectro de absorción óptica se pueden observar bandas muy intensas, en 203 nm condicionadas por las transiciones de los centros F, y bandas en 230 y 256 nm típicas de la absorción de los centros F^+ [44] (Figura 3.5). Sin embargo, algunos estudios, como el de Zorenko et al. [61] muestran que los máximos de emisión de las bandas F y F^+ en cristales de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ se encuentran corridos cerca de unos 5 nm, en comparación de las posiciones de las mismas bandas en cristales de Al_2O_3 .

Las impurezas de Cr y de Ti deben mantenerse a un mínimo pues proveen eficientes medios de recombinación para portadores de carga. La emisión de algunas impurezas de Ti se traslapa con la de la banda F [62]. Se encuentra también que existe una banda de emisión aproximadamente en 500 nm, con una estimulación cercana a los 300 nm. Esta banda ha sido adjudicada a iones intersticiales de Al, pero también podría ser causada por *clusters* de centros F [63]. Erfurt et al. [64] también observaron emisión infrarroja cerca de los 700 y

790 nm. Estas últimas probablemente debida a la línea-R de impurezas de Cr^{3+} (debido al relajamiento del estado 2E del Cr^{3+} en 695 nm) y *clusters* de Cr, respectivamente [65].

3.3.2.1 Rol del Carbón

Se supone que iones di-valentes de impurezas de carbón reemplazarán los cationes tri-valentes de Al en la red del óxido, lo que conlleva a la formación de centros atrapa-huecos. Akselrod et al. [44] observaron que la intensidad de la banda de absorción del centro F^+ se incrementaba con el incremento del contenido de carbón en el cristal, lo cual asumieron como una prueba de que los centros F^+ se forman como compensadores de carga de impurezas hetero-valentes de iones C^{2+} .

Sin embargo, Yang et al. [66] observaron un aumento tanto en las bandas F y F^+ conforme se incrementaba la cantidad de carbón en los cristales. Yang et al. encontraron que la cantidad de dopante de carbón debería ser del orden de 5000 ppm para un óptimo desempeño de los cristales en pruebas de TL y OSL. Y proponen otro método para explicar la influencia del carbón en las propiedades de TL y OSL del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, es decir, en la formación de vacancias de oxígeno. Sugieren un mecanismo en el cual aniones tetra-valentes de carbón reemplazan los aniones di-valentes de oxígeno (C en O) durante el crecimiento del cristal, y que se forman una gran cantidad de vacancias de oxígeno como compensadores de carga a los aniones C^{4-} en el cristal. Por supuesto, un volumen pequeño del carbón puede existir en los sitios intersticiales del cristal.

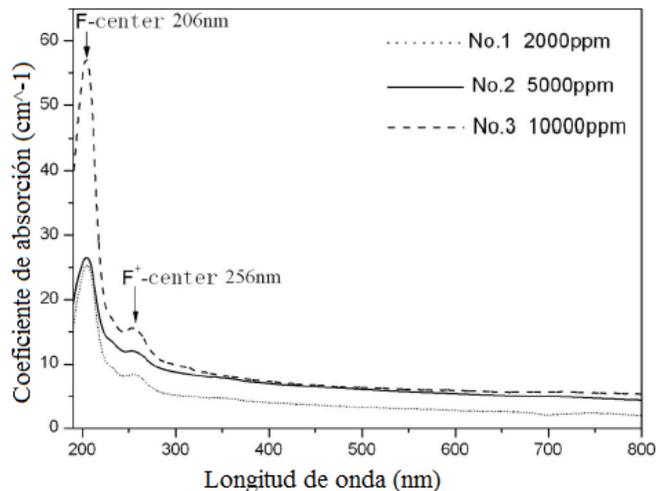


Figura 3.5. Espectros de absorción para dosímetros de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, dependiendo de la cantidad de carbón dopante. Siguiendo [66].

Capítulo 4

Técnicas Experimentales y Método de Análisis

Los procesos de implantación de iones y el subsecuente tratamiento térmico son necesarios para la obtención de las nanopartículas metálicas. La absorción óptica indica en donde se encuentran las longitudes de onda asociadas a las resonancias del plasmón, con lo cual también se puede determinar la forma y el tamaño de la nanoestructura estudiada, mediante un análisis de Mie, por ejemplo.

El estudio de la fotoluminiscencia (PL) de las muestras se utiliza para determinar si existe un acoplamiento de la luz con las nanopartículas. La espectroscopía por resonancia paramagnética electrónica (EPR), se usa para explorar la concentración de defectos paramagnéticos presentes en las muestras, al inicio (muestra virgen) o producidos por el proceso de implantación de iones.

4.1. Formación de Nanopartículas Metálicas

4.1.1. Implantación de iones

Consiste en introducir átomos de un material dentro de las capas superficiales de un sustrato sólido (llamado matriz) por medio del bombardeo de dicho sólido con iones en el rango de energía desde los eV hasta los MeV [67]. La implantación de iones es una manera

efectiva de introducir una sola impureza en la región sub-superficial de un material a una profundidad de algunas micras [68]. Tiene como principales ventajas el poder dopar un material fuera del equilibrio termodinámico, trabajar a bajas temperaturas, superar el límite de solubilidad de impurezas en casi cualquier matriz sólida, además de ser una técnica muy limpia, ya que sólo los iones deseados se depositan dentro de la matriz [69].

El equipo necesario para la implantación consiste en una fuente que produce los iones del elemento a implantar, un acelerador electrostático que hace alcanzar altas energías a los iones y una cámara donde los iones impactan al objetivo o blanco, en nuestro caso la matriz. Las energías de implantación en el orden de los MeV tienen la ventaja de que la gran mayoría de los iones penetran dentro de la matriz y no yacen en la superficie, quedando de esta manera protegidos contra la intemperie. A energías menores los iones son inofensivos para la matriz puesto que no causan ningún daño en su superficie [52].

La *dosis de iones* se define como el número de iones/cm² implantados en la muestra. Alternativamente, el término *afluencia* es utilizado en vez de dosis. La densidad de corriente del haz de iones se expresa en unidades de A/cm². La tasa de dosis o flujo está dada en unidades de iones s⁻¹ cm⁻² [67].

Las muestras utilizadas en el presente trabajo son dosímetros comerciales de α -Al₂O₃:C, que posteriormente han sido implantados y sometidos a un tratamiento térmico. Son *pellets* cilíndricos, de 5 mm de diámetro \times 1 mm de espesor.

Se implantaron iones de Au²⁺ a una energía de implantación de 1.5 MeV. La implantación se realizó por irradiación iónica por medio del acelerador Pelletron de 3MV, tipo tándem del Instituto de Física de la UNAM (*National Electrostatic Corp.*, modelo 9SDH-2), contando con el apoyo del Dr. Alejandro Crespo Sosa para dicho proceso.

En la línea de implantación del Pelletron, el haz pasa a través del *Ion Beam Raster Scanner*, dispositivo que se encarga de generar una implantación homogénea en las muestras por medio de un arreglo de dos placas electrostáticas verticales y dos horizontales, según se muestra en la figura 4.1. Las frecuencias de escaneado de estas placas son de 64 y 517 Hz para las placas horizontales y verticales, respectivamente. Con esto, se puede alcanzar un ángulo de escaneado máximo de $\pm 3^\circ$.

Las muestras se colocan dentro de la cámara de implantación, la cual se encuentra a una presión típica de 1×10^{-6} mbar. Las muestras se colocan sobre un portamuestras, y la normal a la superficie a ser implantada hace un ángulo de 8° con respecto del haz iónico. Esto se hace así para evitar efectos de canalización, y poder calcular la afluencia de iones sobre el sustrato⁴.

⁴ La influencia de la orientación del cristal (la muestra) sobre la penetración de los iones se llama *canalización*. Cuando la trayectoria de los iones está alineada con alguna línea atómica en el cristal, la

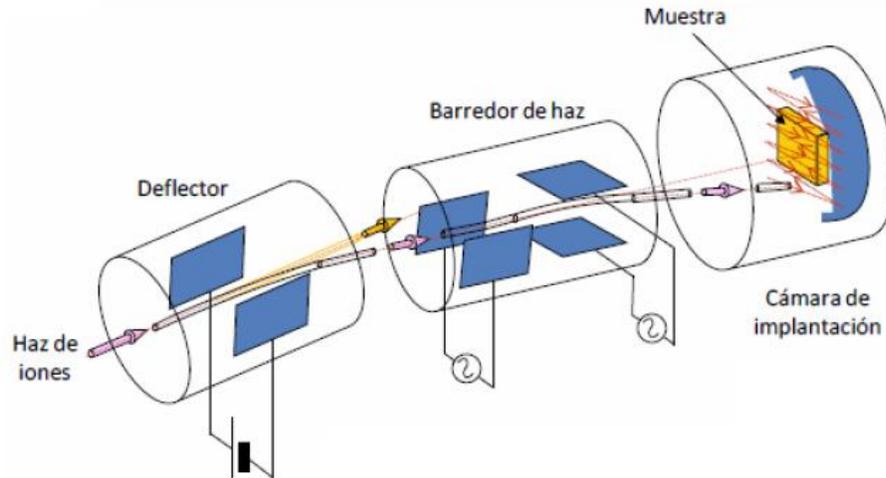


Figura 4.1. Diagrama del funcionamiento de la cámara de implantación del Pelletron. (Imagen tomada de la ref. [70]).

La profundidad de implantación y el espesor (el FWHM de una distribución gaussiana) se caracterizó por medio de la técnica de retrodispersión de iones (RBS, por “*Rutherford Backscattering Spectroscopy*”), con iones de ^4He en un rango de energías de 2-3 MeV.

El RBS es una técnica basada en la dispersión clásica de una partícula en un campo central de fuerzas. Partículas monoenergéticas en el haz incidente colisionan contra los átomos ‘blanco’, y son dispersadas hacia el sistema de detección, el cual mide la energía de estas partículas. En la colisión, se transfiere energía de la partícula que viaja hacia el blanco, que es un átomo estacionario; la reducción en la energía de la partícula depende de las masas de los átomos incidentes y de los átomos blanco, de ahí que provee una ‘firma’ de éstos últimos. Los detectores de partículas tienen un voltaje de salida proporcional a la energía de las partículas dispersadas por la muestra, y hacia el detector. Se cuenta usualmente también con un analizador de dichos pulsos, el cual almacena la información de los pulsos de una altura dada en un cierto canal. El número de canales está calibrado en términos de la altura de los pulsos, por lo cual existe una relación directa entre el número de canal y la energía. Dado que para el objeto de nuestro estudio no es central conocer a fondo las características de la técnica RBS, una explicación más detallada se da en las refs. [105, 106].

Cuando un haz de iones penetra a través de un material, pierde energía debido a las colisiones con electrones (frenamiento electrónico) y el núcleo ‘blanco’ (frenamiento nuclear).

distribución de la profundidad pierde su forma gaussiana, debido a que muchos iones pueden llegar más profundo en el material [67].

Si se atraviesa una distancia Δx en un material, el haz de iones pierde una energía ΔE , donde Δx se mide en 10^{15} átomos/cm². El poder de frenamiento dE/dx está dado por $\Delta E/\Delta x \rightarrow dE/dx$, cuando $\Delta x \rightarrow 0$. A bajas energías (<100 KeV) el frenamiento nuclear debido a la colisión con los núcleos del blanco es despreciable, pero se hace importante a energías más altas. El frenamiento electrónico debido a colisiones con los electrones del blanco es pequeño a energías bajas, y se incrementa conforme lo hace la energía hasta que alcanza un máximo. A energías más altas este poder de frenamiento disminuye nuevamente. La posición del poder de frenamiento depende del ion incidente y de los blancos.

La física de los fenómenos de pérdida de energía es complicada, y puede encontrarse en las refs. [67,106] y la literatura ahí citada. Basta aquí con apuntar que la precisión del RBS depende fuertemente del cálculo preciso del poder de frenamiento. A la fecha, existen diversos modelos para el poder de frenamiento, pero generalmente se obtiene una precisión del 5% para iones incidentes de protones y ⁴He, y de cerca del 10% para iones más pesados [106]. Es de notar que dicha incertidumbre se transfiere prácticamente de manera lineal a las medidas que se pueden realizar del análisis de un espectro RBS, es decir, afluencia, profundidad de implantación y FWHM de la distribución.

4.1.2. Nucleación y Tratamiento Térmico

La nucleación y el crecimiento de las partículas, se describen usualmente por medio del parámetro llamado supersaturación $S(t)$, definido como: $S(t) = [C(t) - C_{\infty}] / C_{\infty}$, donde $C(t)$, es la concentración del soluto a un cierto tiempo t , y C_{∞} es la solubilidad de bulo. La implantación de iones es un proceso fuera de equilibrio, por lo que es posible introducir al sustrato un número de iones por arriba de la solubilidad de equilibrio.

Tan pronto como el soluto es introducido en el sustrato, $S(t)$ aumenta linealmente en función de la cantidad de monómeros depositados. Este valor aumenta hasta alcanzar un valor crítico S_c , tras el cual la nucleación espontánea es capaz de suceder. Cuando la concentración de la solución $S(t)$ excede este valor crítico, se comienzan a formar núcleos estables.

La formación de una nanopartícula comienza con un pequeño núcleo, el cual crece a partir de átomos que llegan y se alejan del mismo. Al estudiar el proceso de nucleación, se debe tener en cuenta la existencia de dos tipos de nucleación: homogénea y heterogénea. La primera se caracteriza por la formación espontánea y subsecuente crecimiento de partículas

4.2. ABSORCIÓN ÓPTICA

pequeñas en una nueva fase, mientras que la segunda es iniciada sobre un material ajeno, por lo que presenta una menor barrera a la formación inicial de una nueva fase.

Debido a que los núcleos son formados por concentraciones de fluctuaciones termodinámicas (nucleación homogénea), sólo los núcleos cuyos radios sobrepasen cierto valor crítico crecerán. El proceso de crecimiento es posible verlo entonces como una nucleación heterogénea.

Se tiene definida una energía necesaria para formar un núcleo crítico, a partir del cual crecerán las nanopartículas. Por supuesto, también es relevante para el proceso la concentración en el sustrato que rodea a la nanopartícula. Así, la formación de las nanopartículas, también dependerá de la difusión que exista del sustrato hacia el núcleo o la nanopartícula recién formada.

El tratamiento térmico es el proceso por medio del cual se busca controlar estas variables, de energía dada a la nanopartícula, por medio de introducción de calor (la muestra se somete a un horneado), y que permite a su vez, controlar el tiempo y la atmósfera dentro de la cual se realiza el proceso. Una discusión más profunda de estos procesos se da en la ref. [70], y en la literatura ahí citada. Para efectos de nuestro trabajo, utilizamos algunos de los parámetros ahí indicados, y que aseguran una formación de nanopartículas esféricas.

4.2. Absorción Óptica

A nivel microscópico cualquier obstáculo material está constituido por cargas eléctricas, las cuales se ponen en movimiento al ser excitadas por el campo variable de la onda electromagnética incidente. Obviamente, la energía que transporta la onda disminuye en una cantidad igual a la que adquieren las cargas en su movimiento. Desde el punto de vista cuántico, esta disminución de energía significa un menor número de fotones presentes una vez que se ha superado el obstáculo (exactamente el mismo número que ha sido absorbido).

La energía obtenida por las cargas que han sido excitadas en el obstáculo puede dar origen a dos procesos diferentes. Por el proceso llamado *esparcimiento*, las cargas reemiten esa energía en forma de radiación electromagnética en direcciones diferentes de la que lleva la onda incidente. En términos corpusculares, el proceso, tal como se ha definido, incluye tanto las colisiones elásticas e inelásticas entre los fotones incidentes y el medio, como la aniquilación del fotón y creación subsiguiente de otro (*fluorescencia* y *fosforescencia*). En las colisiones elásticas no cambia la frecuencia de la radiación (*esparcimiento de Rayleigh*),

mientras que en las inelásticas el cambio de frecuencia se debe a que el estado final del obstáculo no coincide con el inicial (*esparcimientos Raman y Brillouin*).

Por el proceso llamado *absorción*, la energía de la onda se transforma en energía potencial dentro del obstáculo y finalmente se disipa en forma de agitación térmica o calentamiento del mismo. En última instancia, esta energía disipada también es reemitida en forma de “radiación térmica” durante el proceso de enfriamiento del obstáculo, pero por el retardo con que aparece y por poseer una frecuencia tan diferente de la onda incidente, es más adecuado el nombre de absorción [71].

En general, el esparcimiento y la absorción ocurren simultáneamente, aunque en ciertos casos puede predominar uno sobre otro de forma clara. La *extinción* engloba las pérdidas energéticas debidas al esparcimiento y a la absorción. Es decir [71,72],

$$\text{extinción} = \text{esparcimiento} + \text{absorción}$$

Las pérdidas de energía de la onda incidente se pueden caracterizar por medio de parámetros microscópicos o macroscópicos adecuados. A lo largo de este trabajo, la palabra absorción se utiliza en el sentido de la extinción definida anteriormente. La absorción propiamente dicha se designa como “absorción pura”.

Cuando se hace incidir luz monocromática de intensidad I_i sobre una muestra de grosor h , parte de la radiación incidente, como ya se mencionó, se absorbe o se esparce, por lo que la intensidad I_t de salida, en general, es distinta a la de entrada y menor que ésta en magnitud. Si el esparcimiento es despreciable la intensidad del haz luminoso es atenuada exponencialmente [72,73]:

$$\frac{I_t}{I_i} = \exp(-\alpha_{\text{ext}} h), \quad (4.1)$$

en donde α_{ext} es el llamado coeficiente de extinción que depende de los procesos de interacción entre el haz y la muestra, es decir, depende de la longitud de onda de la luz incidente así como de la estructura interior microscópica de la muestra. A la relación (4.1) se le conoce como ley de Lambert-Beer.

Cuando se considera un medio compuesto de NPs dispersas en un medio homogéneo, de modo que las interacciones entre las partículas son despreciables, el coeficiente de extinción, α_{ext} , puede ser modelado como la respuesta óptica de una NP inmersa por la concentración de dichas partículas [72]:

$$\alpha_{\text{ext}} = \mathcal{N}(C_{\text{abs}} + C_{\text{sca}}), \quad (4.2)$$

4.2. ABSORCIÓN ÓPTICA

donde \mathcal{N} es el numero de partículas por unidad de volumen; C_{abs} y C_{sca} son las secciones eficaces de absorción y esparcimiento respectivamente. Aunque ambos procesos ocurren simultáneamente, hay casos en los cuales uno u otro es dominante.

De esta manera, se tiene que la cantidad de luz que se pierde al atravesar el dieléctrico es [74]

$$\Delta I_{\text{ext}} = I_i(1 - e^{-\mathcal{N}(C_{\text{abs}} + C_{\text{sca}})h}). \quad (4.3)$$

La cantidad que se mide experimentalmente es la densidad óptica, la cual se define por [74]

$$DO = \log\left(\frac{I_i}{I_t}\right) = \alpha_{\text{ext}} h \log(e), \quad (4.4)$$

que, como se observa, es una cantidad adimensional. Los experimentos de absorción en el presente trabajo fueron realizados con la finalidad de corroborar la existencia de nanopartículas en los dosímetros. Hasta donde conocemos, no existen experimentos previos que muestren el comportamiento de las NPs en muestras de (α -Al₂O₃:C). Sin embargo, experimentos semejantes se han realizado, incluyendo en nuestro grupo, para muestras de zafiro puro (α -Al₂O₃), para implantaciones de NPs de Au y Ag, esféricas y deformadas [14, 70, 75-77].

4.2.1. Determinación de la presencia de nanopartículas metálicas

Existen varios métodos experimentales de síntesis de NPs metálicas en una matriz de vidrio, pero la implantación de iones seguida de un tratamiento térmico adicional ha probado ser un método bastante útil para obtener una gran fracción de NPs a una profundidad promedio de la superficie, la cual puede ser controlada por medio de la energía del ion [76].

Una forma de determinar la presencia de NPs e incluso su distribución de tamaños y forma es por medio del estudio de su espectro de absorción [12, 14, 77]. (Figura 4.2)

El análisis de los espectros de absorción fue realizado con el programa de análisis MieLab [70,77], el cual hace un ajuste utilizando el espectro de absorción y acoplado la teoría de Mie para conocer el radio de las nanopartículas en la muestra (suponiendo que son esféricas). La obtención del radio de las nanopartículas por este método es sólo una aproximación. Otra técnica utilizada para conocer el radio es la caracterización directa a

partir de imágenes de TEM (microscopía de transmisión electrónica) de las nanopartículas. Sin embargo, las imágenes obtenidas con esta técnica son muy locales y no representan el comportamiento de la distribución de tamaños de nanopartículas desde un punto de vista estadístico. Se hace necesario tomar muchas imágenes para obtener un dato significativo respecto de la muestra. Además ésta es una técnica destructiva. Por estas razones, utilizamos la primera opción, y por eso mismo, deben tomarse con una nota de precaución los radios aquí reportados.

El presente trabajo basa algunos de los parámetros elegidos para la investigación en la tesis de Pablo Mota [70]. En particular, elegimos el material de implantación (Au) más adecuado para nuestra matriz, así como las afluencias de iones utilizadas. También se utilizaron algunos de los parámetros para el tratamiento térmico realizado a las muestras.

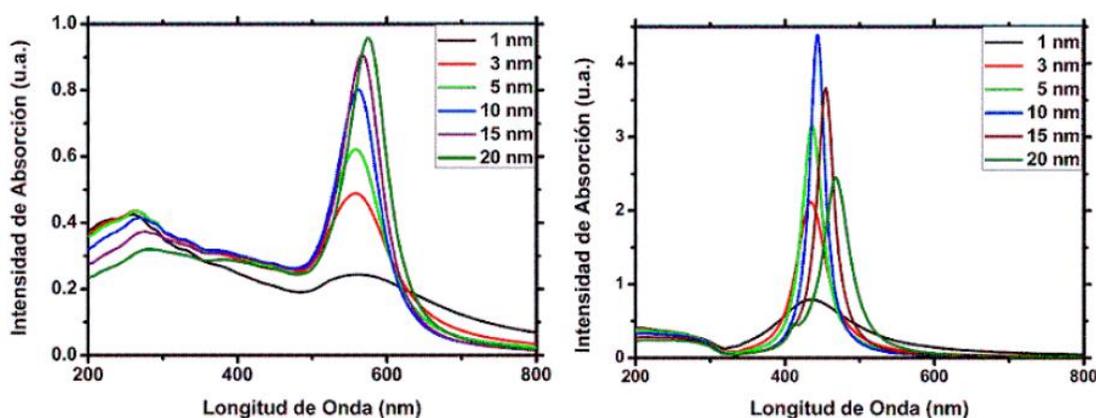


Figura 4.2. Cálculo del espectro de absorción de nanopartículas metálicas de oro (derecha) y plata (izquierda) con diferentes radios promedio embebidos en una matriz de zafiro ($n=1.76$) utilizando la teoría de Mie. (Imagen tomada de la ref. [70]).

4.2.2. Arreglo Experimental

El arreglo para la toma de los espectros de absorción se esquematiza en la Figura 4.3. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro Varian, modelo Cary 5000, en un rango de 190 a 800 nm. La muestra se coloca con la cara perpendicular a la dirección del haz luminoso, y para seguir un mismo estándar, se coloca de frente al haz la cara del dosímetro que ha sido implantada. Los espectros de absorción fueron obtenidos en el Laboratorio de Propiedades Ópticas, del IFUNAM.

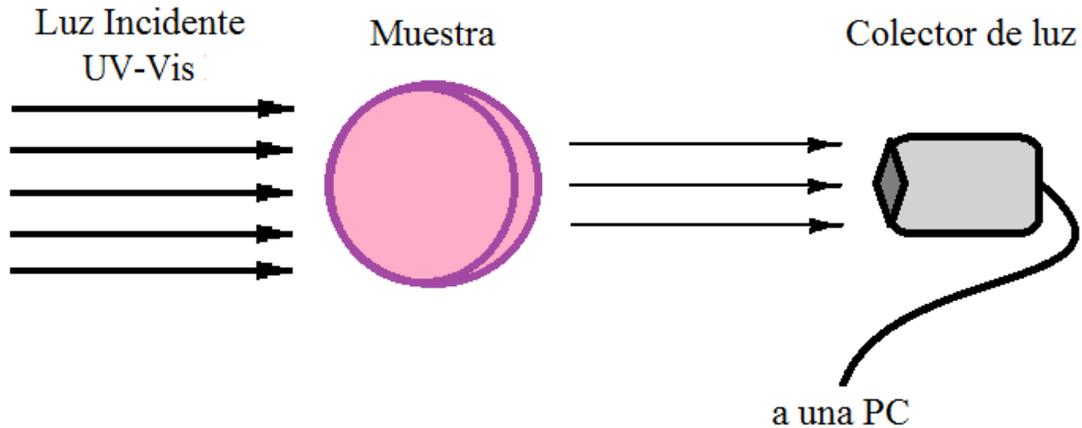


Figura 4.3. Esquema experimental para la toma de los espectros de absorción lineal.

4.3. Luminiscencia. Fotoluminiscencia y luminiscencia estimulada ópticamente

Cualquier emisión de luz está condicionada a una excitación previa de átomos o moléculas de un nivel de energía más bajo a uno más alto; la energía de excitación puede ser térmica, como un filamento incandescente o no-térmica como en el caso de un tubo fluorescente. Los diferentes procesos mediante los cuales energía no-térmica se transforma en luz se agrupan bajo el término “luminiscencia”.

En un sólido, donde los átomos están ligados muy cercanos unos de otros, los electrones llenan las bandas de estados permitidos, separados por bandas “prohibidas”. La “brecha entre bandas” (“*band gap*”, en inglés) está definida como la banda de energía prohibida entre las dos bandas permitidas más externas en un sólido, siendo éstas la banda de conducción y la banda de valencia [49].

La banda de valencia es la banda de más bajos estados de energía permitida, y está generalmente llena con electrones. En una estructura cristalina, si se da suficiente energía a un electrón para saltar de la banda de valencia por sobre la brecha entre bandas, este electrón se moverá a la banda de conducción, donde será libre de moverse por el cristal. El déficit de cargas negativas en la banda de valencia crea un “hueco”. El ancho de la brecha entre bandas depende del material considerado: los materiales luminiscentes poseen una brecha muy grande (p.ej., de 8.8 eV para el $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$). Una vez en la banda de conducción, el electrón rápidamente pierde su energía de excitación y puede (i) regresar a la banda de valencia inmediatamente y recombinarse con un hueco, o (ii) quedar atrapado en los defectos de la estructura cristalina.

Las trampas se definen como defectos cristalinos, los cuales son capaces de capturar un portador de carga (un electrón o un hueco) y liberarlo a su banda original. Un tipo particular de defectos que puede atrapar ambos, electrones y huecos, es referido como un “centro de recombinación” (RC, por sus siglas en inglés). Un electrón atrapado permanecerá así hasta que se le entregue suficiente energía para superar la trampa y eventualmente recombinarse con un hueco en un RC. Son estas recombinaciones las que pueden resultar en emisión de luz, es decir, luminiscencia. Muchos factores compiten con dichos procesos de producción: algunas trampas de huecos están clasificadas como RCs no-radiativos (una recombinación hueco-electrón en estas trampas no conllevará la emisión de luz). Similarmente algunas trampas electrónicas no responden a la estimulación a través de la luz y no liberarán fácilmente sus electrones atrapados: estas trampas son referidas como “trampas ópticamente profundas”. Las “trampas poco profundas” por otro lado, son inestables a temperatura ambiente, y pueden liberar los electrones atrapados en ellas, incluso sin estimulación externa [78].

Luminiscencia estimulada ópticamente (OSL, por sus siglas en inglés) es la luminiscencia emitida de un material aislante o semiconductor irradiado previamente con radiación ionizante (partículas α , partículas β ; rayos X, rayos γ), durante su exposición a la luz. La intensidad de la OSL es una función de la dosis de la radiación absorbida por la muestra, y así es que puede ser utilizado como la base de un método de dosimetría de la radiación. El proceso comienza con la irradiación, causando la ionización de los electrones de valencia y la creación de pares electrón/hueco. Defectos preexistentes dentro del material localizan entonces los electrones libres y los huecos a través de transiciones a trampas de manera no-radiativa. Iluminación subsecuente de la muestra irradiada conlleva a la absorción de la energía por los electrones atrapados y las transiciones de las trampas localizadas a la banda de conducción. Una recombinación de los electrones liberados con los huecos resulta en emisión radiativa y luminiscencia (Figura 4.4). Esta es la señal de OSL, la intensidad de la cual es proporcional a la dosis de radiación absorbida [48]. Las señales de OSL son generalmente acompañadas por fenómenos de fotoconductividad [48,79].

La OSL no debe ser confundida con el fenómeno relacionado de fotoluminiscencia (PL), que puede ser estimulada en materiales similares, pero la cual es generalmente no dependiente de la irradiación de la muestra. La PL es la excitación, vía la absorción de luz, de un electrón en un defecto cristalino dentro del material, resultando en la excitación del electrón del estado base del defecto a un estado excitado. El relajamiento de vuelta al estado base resulta en la emisión de luminiscencia, la intensidad de la cual es proporcional a la concentración de defectos excitados (Figura 4.5). La ionización de los electrones en los defectos (es decir, la transición de un estado localizado a uno no-localizado) generalmente no ocurre, y no existe fotoconductividad asociada. Como consecuencia del mecanismo descrito, la longitud de onda de la luminiscencia emitida es mayor que la de la luz de

4.3. LUMINISCENCIA. FOTOLUMINISCENCIA Y LUMINISCENCIA ESTIMULADA ÓPTICAMENTE

excitación, efecto conocido como corrimiento de Stokes (Figura 4.6). Pueden ser encontradas excepciones a esta regla en los cuales dominan mecanismos de transferencia de energía. Si el defecto que se excita es el mismo creado por la irradiación de la muestra, se puede obtener una señal de PL que es dependiente de la dosis absorbida. Esto se denomina radiofotoluminiscencia (RPL) y la señal de RPL puede ser utilizada en dosimetría, pero el mecanismo es PL, no OSL [79].

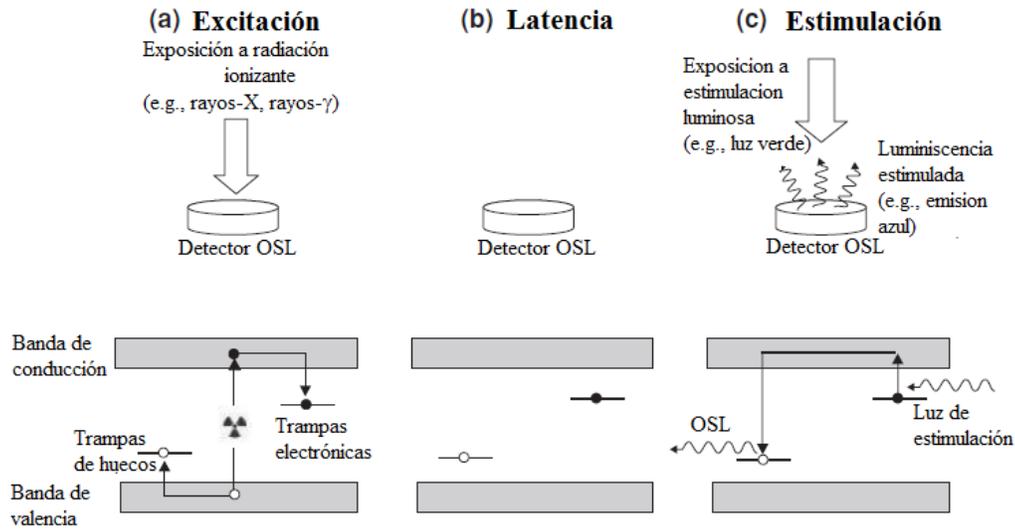


Figura 4.4. Mecanismo de OSL y las diferentes etapas involucradas en el mismo. La mitad superior representa la interacción del detector con el campo de radiación ionizante y la luz de estimulación; la mitad inferior representa el diagrama de bandas de energía para el cristal, con los niveles disponibles y las transiciones electrónicas correspondientes durante cada etapa.

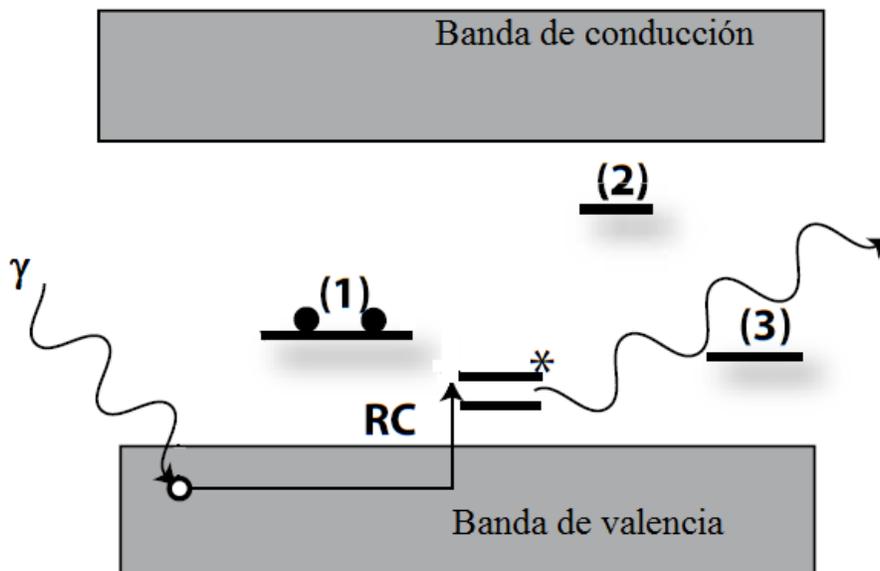


Figura 4.5. Mecanismo de PL. (RC: centro de recombinación; *: estado excitado del RC; (1) trampa de OSL, (2) Trampa poco profunda, (3) Trampa ópticamente profunda)

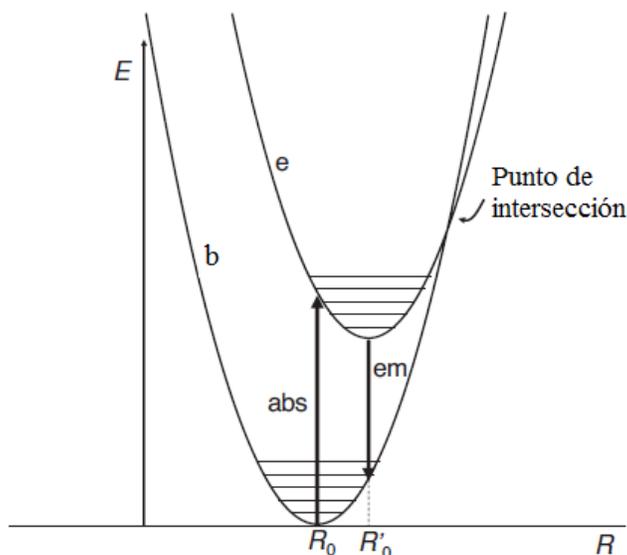


Figura 4.6. Diagrama de configuraciones representando las curvas de energía potencial del estado base (b) y excitado (e) de un centro luminiscente, como función de la separación R entre dicho centro y sus iones vecinos. R_0 representa la posición de equilibrio del centro en su estado base, y R_0' la posición de equilibrio en el estado excitado. Las energías para un proceso de absorción (abs) y emisión (em) de un fotón se representan por flechas verticales⁵.

En un experimento de fotoluminiscencia (PL) la muestra es iluminada con luz láser de cierta longitud de onda (λ_{exc}) y la luz emitida por la muestra es detectada a diferentes longitudes de onda (λ_{em}). La PL puede medirse en función de varios parámetros, por ejemplo, registrar todo el espectro de longitudes de onda emitida por la muestra (λ_{em})

⁵ Si se supone el defecto a una distancia R_0 de sus iones vecinos, y se aproximan las vibraciones en el cristal por una oscilación armónica de los iones alrededor de la posición de equilibrio, la curva de energía potencial para el estado base es una parábola y los estados vibracionales del oscilador armónico están representados por las líneas horizontales dentro de la parábola. El estado excitado se representa de la misma forma, con excepción de que puede tener una posición de equilibrio a una distancia R_0' distinta de R_0 .

Las transiciones ópticas se representan por flechas verticales, ya que las transiciones electrónicas ocurren mucho más rápido que la relajación del cristal alrededor de su nueva posición de equilibrio. La transición mostrada es una transición por absorción (“abs”) a un estado vibracional de energía mayor al estado base (“em”), después del cual regresa al estado base por emisión fonónica.

Este diagrama explica el por qué la diferencia en la energía o la longitud de onda de las bandas de absorción y emisión de un centro luminiscente. Como se observa, el fotón emitido tiene una energía menor que el fotón absorbido y de ahí que la banda de emisión esté corrida hacia longitudes de onda mayores comparadas con la banda de absorción. El grado de este corrimiento de Stokes está relacionado con cuan fuertemente los electrones están acoplados a la red en vibración.

variando la longitud de onda de excitación (λ_{exc}) o se puede mantener fija λ_{exc} y variar la potencia de excitación. En este trabajo se escogió la primera opción.

4.3.1. Fotoluminiscencia resuelta en el tiempo

Las mediciones resueltas en el tiempo son ampliamente utilizadas en espectroscopía, particularmente en el estudio de macromoléculas biológicas. Estas medidas contienen más información de la que se dispone a partir de los datos tomados en estado estacionario. Por ejemplo, la transferencia de energía por resonancia (*resonance energy transfer*, RET) revela la proximidad de donantes y aceptores por cambios en el tiempo de vida del donante.

Este proceso ocurre cuando el espectro de emisión de una especie luminiscente, llamada donante, se traslapa con el espectro de absorción de otra especie, llamado el aceptor. El proceso de RET no involucra emisión de luz por el donante y que es absorbida por el aceptor: éstos están acoplados por una interacción dipolo-dipolo. La cantidad de energía transferida está determinada por la distancia entre el donante y el aceptor, y por el traslape en los espectros.

La tasa de energía transferida está dada por

$$k_T(r) = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6, \quad (4.5)$$

en donde r es la distancia entre el donante (D) y el aceptor (A) y τ_D es el tiempo de vida del donante en ausencia de transferencia de energía.

Para entender el significado de los tiempos de vida, supóngase que una muestra contiene una especie luminiscente que es excitada con un pulso de luz extremadamente angosto (función- δ). Esto resulta en una población inicial n_0 de estados excitados. La población de estados excitados decae con una tasa $\Gamma_R + \Gamma_{NR}$ de acuerdo a

$$-\frac{dn(t)}{dt} = (\Gamma_R + \Gamma_{NR}) n(t), \quad (4.6)$$

donde $n(t)$ es el número de moléculas o átomos en estados excitados al tiempo t después de la excitación, Γ_R es la tasa de emisión radiativa y Γ_{NR} la tasa de emisión no-radiativa. La emisión es un evento aleatorio, y cada estado excitado tiene la misma probabilidad de

emitir en un periodo de tiempo dado. Esto resulta en un decaimiento exponencial de la población de estados excitados, y se tiene como solución de la ecuación (4.6) que $n(t) = n_0 \exp(-t/\tau)$.

En un experimento de fotoluminiscencia no observamos el número de estados excitados, sino las intensidades de emisión, las cuales son proporcionales a $n(t)$. De aquí que la ecuación (4.6) puede escribirse también en términos de la intensidad $I(t)$. Integrando (4.6) con la intensidad sustituyendo el número de moléculas en estados excitados, se obtiene la expresión usual para un simple decaimiento exponencial:

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau), \quad (4.7)$$

donde I_0 es la intensidad al tiempo 0. El tiempo de vida τ es el inverso de la tasa total de decaimiento, $\tau = (\Gamma_R + \Gamma_{NR})^{-1}$. En general, el inverso del tiempo de vida es la suma de las tasas que disminuyen la población del estado excitado.

El tiempo de vida es el tiempo promedio que un cierto material luminiscente permanece en el estado excitado después de la excitación inicial. Esto puede verse calculando el tiempo promedio en el estado excitado $\langle t \rangle$. Este valor se obtiene promediando t sobre el decaimiento de la intensidad del material luminiscente:

$$\langle t \rangle = \frac{\int_0^{\infty} tI(t)dt}{\int_0^{\infty} I(t)dt} = \frac{\int_0^{\infty} t \exp(-t/\tau)dt}{\int_0^{\infty} \exp(-t/\tau)dt}. \quad (4.8)$$

El denominador es igual a τ . Siguiendo una integración por partes, se encuentra que el numerador es igual a τ^2 . De aquí que para un decaimiento exponencial simple el tiempo promedio que un material luminiscente permanece en el estado excitado es igual a su tiempo de vida:

$$\langle t \rangle = \tau \quad (4.9)$$

Es importante notar que la ecuación (4.9) no es completamente cierta para leyes de decaimiento más complejas. Utilizando una cierta ley de decaimiento, un tiempo de vida promedio siempre puede calcularse utilizando (4.8). Sin embargo, este tiempo de vida promedio puede ser una función compleja de los parámetros que describen el decaimiento en intensidad. Por esta razón, se debe tener precaución al interpretar el tiempo de vida promedio [80].

4.3.2. Arreglo experimental

El arreglo experimental utilizado para medir la PL en las muestras se representa en la figura 4.7. Para la excitación de las muestras se utilizó el tercer armónico (355 nm) de un láser pulsado Nd:YAG con pulsos de 26 ps de duración y una frecuencia de 10 Hz modelo PL2143A de EKSPLA. Este haz en particular funciona como el bombeo que se suministra a un OPG (*Oscilator Parametric Generator*, PG401/SH de EKSPLA) con el cual se pueden obtener longitudes de onda de excitación de 210-340 nm, 370-419.9 nm, en una primera ventana de salida, y de 420-680 nm y 740-2300 nm, en una segunda. De todas ellas, aquí se hace un barrido de excitación en algunas longitudes de onda en los rangos desde 210-340 nm, 370-419.9 nm y 420-600 nm.

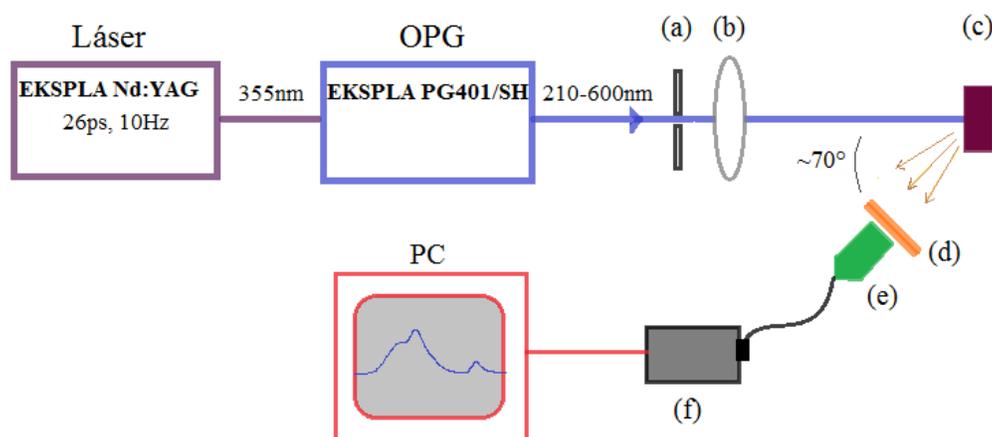


Figura 4.7. Esquema del montaje experimental utilizado para medir espectros de PL. (a) diafragma, (b) lente condensadora (para controlar el tamaño del spot sobre la muestra), (c) muestra, (d) filtro neutro (cuando es necesario), (e) fibra óptica, (f) espectrofotómetro.

La muestra se coloca en un soporte de manera que la superficie de ésta sea perpendicular al haz incidente. La luz emitida por la muestra se colecta por una fibra óptica (Ocean Optics de 1000 μm), colocada de forma tal que esté a aproximadamente 70° con respecto a la perpendicular a la superficie de la muestra. La fibra óptica se conecta a un espectrómetro Ocean Optics usb2000+, el cual está conectado a su vez a una computadora que registra las longitudes de onda emitidas por la muestra en un rango de 240-950 nm. La energía por pulso que incide sobre la muestra se mide con un medidor de energía. Se trabajó con una energía promedio de 30 μJ .

El arreglo experimental para realizar medidas de luminiscencia resuelta en el tiempo es similar al de la figura 4.7, con la salvedad de que el detector debe estar conectado a un sistema sensible al tiempo, como un osciloscopio, y también es necesario el uso de un monocromador que permita monitorear una longitud de onda de emisión en particular.

Los experimentos para determinar los tiempos de vida en el caso de los centros F se realizaron utilizando un osciloscopio marca Tektronix, modelo MSO 4034, y un monocromador Acton SP2300 para seleccionar la longitud de onda de detección (410 nm), y la excitación se realizó en 214 nm.

Tanto los tiempos de vida como los espectros de fotoluminiscencia fueron obtenidos en el Laboratorio de Óptica No-Lineal del IFUNAM.

4.3.3. Método de análisis para Fotoluminiscencia

Una vez obtenidas las señales de PL para cada muestra, lo natural sería compararlas entre sí para determinar si hubo o no un incremento en dicha señal. Sin embargo, esto no es posible. Al menos no directamente. Aún optimizando el arreglo experimental, se presentan picos de las reflexiones del láser y del OPG sobre la muestra, y estos picos se presentan en regiones de interés. Es decir, la señal que se detecta es una superposición de los reflejos del láser de bombeo, la excitación del OPG y sus armónicos, y la señal de PL propiamente dicha (debida a los defectos).

Es por esto que se hace necesario ‘separar’ las señales, antes de realizar cualquier comparación. Se ajustan a los datos experimentales (gráficas de intensidad contra longitud de onda de emisión), una suma de curvas gaussianas,⁶ y a partir de ellos, se obtiene la intensidad de luminiscencia correspondiente a los defectos, que es la que interesa en este trabajo. El ajuste en gaussianas responde a las señales de las reflexiones del láser, y los distintos centros luminiscentes (defectos, impurezas) presentes en la matriz, y detectados por medio de los espectros de absorción o en los distintos estadíos de la PL.

En la figura 4.8 se muestra la señal de PL para una excitación de 225 nm, junto con la curva teórica propuesta y las componentes de la misma por separado.

⁶ Es uso común utilizar una deconvolución en gaussianas como se puede ver en [J. Mei, et al., “Contribution of Multiple Emitting Centers to Luminescence from Si/SiO₂ Multilayers with Step by Step Thermal Annealing”, *Sol. St. Comm.* **131**, 701. (2004)] y [H. Nagabhushana, et al., “Photoluminescence Studies of 100 MeV Ni⁸⁺ ion Irradiated Al₂O₃ Single Crystals”, *Spect. Acta Part A* **73**, 637. (2009)]. Para un análisis más general tendrían que utilizarse funciones como la presentada en el estudio [R. Chang, et al., “Experimental and Theoretical Investigations of Absorption and Emission Spectra of the Light-emitting Polymer MEH-PPV in Solution”, *Chem. Phys. Lett.* **317**, 142. (2000)].

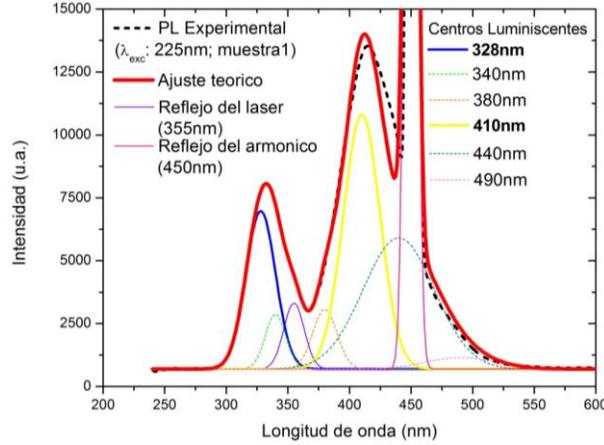


Figura 4.8. Señal de PL para una excitación con luz láser de longitud de onda de 225 nm, y el ajuste teórico propuesto.

4.4. Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)

La ciencia de la espectroscopía EPR es similar en concepto a la técnica más familiar de la resonancia magnética nuclear (NMR). Ambas tratan con la interacción entre radiación electromagnética y momentos magnéticos; en el caso de la EPR, los momentos magnéticos provienen de los electrones más que de los núcleos [81].

Un gran número de defectos puntuales en los sólidos tienen electrones no-apareados y/o momento angular orbital distinto de cero, y de ahí que son paramagnéticos. La medición de la susceptibilidad paramagnética puede entonces entregar información sobre la naturaleza y la concentración de dichas especies paramagnéticas. El método de espectroscopia EPR puede fácilmente resolver concentraciones en el rango de las partes por millón. Una absorción resonante se detectará cuando un fotón en el rango de las microondas (generalmente se utilizan frecuencias de 1-1000 GHz) con energía $h\nu$ coincide con la separación de Zeeman (inducida en presencia de un campo magnético externo) ΔE del estado base de los niveles electrónicos del defecto. Esta condición de resonancia es [51,82]

$$\Delta E = \mu H_0 = g\mu_B H_0 = h\nu_0, \quad (4.10)$$

donde

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \quad (4.11)$$

es el magnetón de Bohr, H_0 el campo magnético aplicado, y g el factor de Landé, es decir, $\nu_0 = g\mu_B H_0 / h$.

Dentro de un sólido, ocurren una gran variedad de interacciones con la red que rodea a los defectos, lo cual induce una separación de los niveles de energía del centro. Entonces, las transiciones permitidas entre los niveles generan varias líneas en el espectro EPR.

Como se mostrará más adelante, el espectro EPR nos entrega información sobre la carga del defecto, el tipo de enlace, la cantidad de interacción con los núcleos cercanos y la simetría del medio que lo rodea. Ésta es suficiente información para proponer un modelo suficientemente detallado del defecto particular.

4.4.1. El Hamiltoniano de espín efectivo y el espectro de resonancia paramagnética electrónica

Un tratamiento cuántico más avanzado utiliza un Hamiltoniano de espín efectivo, que intenta describir el efecto del campo magnético externo, el campo cristalino y las interacciones hiperfinas en los menores niveles de energía del centro paramagnético. La degeneración $2S+1$ da la dimensión del espacio adecuada para la construcción de la matriz del Hamiltoniano. Al mismo tiempo, S es considerado como el espín efectivo del centro. La diagonalización del Hamiltoniano genera los eigenvalores y los eigenestados bajo todas las interacciones presentes.

De los eigenvalores, fácilmente podemos obtener las transiciones permitidas (de tipo dipolo magnético), que son responsables por las líneas de resonancia del espectro en microondas. Cuando los eigenestados pueden ser caracterizados por el número cuántico m_s correspondiente a la proyección del espín efectivo sobre la dirección del campo magnético, la regla de selección apropiada es $\Delta m_s = \pm 1$. Esta condición aplica aproximadamente mientras la interacción Zeeman sea dominante.

El Hamiltoniano de espín efectivo puede escribirse de la siguiente forma [51]:

$$\mathcal{H} = \mu_B H g S + SDS + SAI + \mu_N H g_N I + IQI \quad (4.12)$$

Energía Total = Zeeman Stark Magnética Zeeman Eléctrica
estructura hiperfina nuclear cuadrupolar
fina

4.4. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (EPR)

donde g , D , A , g_N y Q son los tensores de acoplamiento relevantes para las diferentes contribuciones de las interacciones. Los tensores de acoplamiento se deben determinar a partir de espectros experimentales, y ellos contienen toda la información disponible sobre la simetría y la estructura del centro.

(a) Término Zeeman. Para un electrón libre, g es isotrópico (es decir, escalar) y es igual a $g_e = 2.0023$. Dentro de un sólido, g difiere del valor para electrón libre. Si el estado base del centro es un orbital singulete, el sistema se comportará esencialmente como si tuviera un espín “puro” S . Puede aparecer una diferencia $\Delta g = g - g_e$ a causa de la mezcla de estados orbitales por la interacción espín-orbita. Si se asume una energía espín-orbita pequeña, puede mostrarse que [51]

$$g = g_e - C \frac{\lambda_{s-0}}{\Delta E} \quad (4.13)$$

en la cual ΔE es la energía típica de separación de los niveles excitados, C es una constante en el rango 1-10 y λ_{s-0} es la constante de acoplamiento espín-orbita. Para campos cristalinos con una simetría menor que la cúbica, g se vuelve anisotrópico y la estructura del tensor refleja la simetría del campo en el cristal. De hecho, los ejes principales del tensor g determinan los ejes de simetría del centro paramagnético. Una consecuencia directa de esta anisotropía es la variación en la posición de las líneas de resonancia con la orientación del campo magnético, visto como una dependencia angular del espectro.

(b) Término de estructura fina. El término de estructura fina SDS en el Hamiltoniano de espín efectivo (4.12), es debido a la interacción de segundo orden del espín efectivo con el campo no-cúbico del cristal, junto con la interacción espín-orbita. Es responsable por la separación en campo-cero del nivel electrónico base y, consecuentemente, por la aparición de un espectro EPR con múltiples líneas, excepto para el espín efectivo $S = 1/2$ donde no existe estructura fina. Para el caso común de un campo cristalino axial (en el eje z), el término de estructura fina (cuadrático) puede escribirse como $\mathcal{H}_D = DS_z^2(3\cos^2\theta - 1)$, donde θ es el ángulo entre el eje del defecto y la dirección del campo magnético. El valor del parámetro D puede derivarse de la dependencia angular del espectro.

(c) Término Hiperfino. El término magnético hiperfino SAI se asocia con la interacción magnética entre el espín electrónico efectivo S del centro paramagnético y el núcleo con espín I con el cual interactúa. El tensor de acoplamiento A incluye una contribución dipolar referente a la interacción de los momentos magnéticos del electrón y el núcleo y una contribución isotrópica. Este llamado término de Fermi o de contacto está asociado con la interacción del momento nuclear con la densidad electrónica del espín en el sitio del

núcleo. La constante de acoplamiento (escalar) A_F para el término de Fermi es $|\psi(0)|^2$, es decir, proporcional a la densidad electrónica en el núcleo, de forma que sólo puede ser diferente de cero para estados orbitales con algún carácter s . A través del término de Fermi, la estructura hiperfina del espectro EPR provee información interesante sobre la distribución de la densidad carga electrónica en los núcleos formados, o que rodean un defecto dado.

Otras posibles contribuciones a la estructura hiperfina del espectro EPR son las interacciones nucleares Zeeman y la interacción eléctrica cuadripolar, incluidas en (4.12). La interacción cuadripolar se asocia con el acoplamiento entre el momento cuadripolar del núcleo y el gradiente del campo eléctrico en el sitio del núcleo. Sólo aparece para núcleos con $I > 1/2$ y cristales con una simetría menor que la cúbica [51].

4.4.2. Información sobre centros de color a partir de mediciones EPR

En la espectroscopía de resonancia, usualmente se miden las propiedades del estado base. Mediciones sobre los estados excitados son fácilmente accesibles sólo si estos estados son metaestables y, de acuerdo a ello, poseen un tiempo de vida largo, de forma que se pueda generar una concentración suficientemente alta de estados excitados.

Lo que nos es de interés en este trabajo, es la información sobre el número de centros de color que los espectros EPR puede proporcionar: A causa de una simple y única relación entre el área bajo la curva de absorción EPR y el número de espines, las mediciones EPR son adecuadas para determinar la concentración de los centros [81].

Relacionar un espectro experimental al Hamiltoniano de la ecuación (4.12) requiere que el Hamiltoniano sea diagonalizado para obtener la “condición de resonancia”, \mathbf{H}_{res} , la cual como ya se dijo, es una expresión para el campo magnético a la cual la resonancia ocurre como una función de los valores diagonales de la matriz, la frecuencia, y el número cuántico magnético. Sin embargo, esta condición de resonancia es sobre el campo magnético como tal; es decir, es una cantidad vectorial, especificada por su magnitud y dirección con respecto de los ejes coordenados del sistema de matrices de interacción. Pero es particularmente útil definir un valor g “efectivo” correspondiente a algún valor particular de $|\mathbf{H}_{res}|$ de acuerdo a la relación $g_{ef} \mu_B |\mathbf{H}_{res}| = h\nu$ [82], el cual es el que se ha utilizado en este trabajo.

4.4. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (EPR)

Los espectros de EPR fueron obtenidos en el Laboratorio de Resonancia Paramagnética Electrónica del Instituto de Química de la UNAM, en un espectrómetro JEOL, JES-TE300, en banda-X en modo continuo a temperatura ambiente. El factor de ganancia fue de 200, la modulación 0.2mT pico-pico, y la región de barrido fue 354 ± 10 mT.

Capítulo 5

Resultados Experimentales

Se presentan aquí los resultados de los distintos experimentos realizados. Primero, los detalles correspondientes a la implantación y el análisis sobre las nanopartículas. Los espectros obtenidos para la absorción lineal se presentan inmediatamente después. Luego, los espectros de fotoluminiscencia de emisión para cada rango de excitación utilizado, y también los espectros de excitación.

Se muestran también los resultados del análisis concerniente a la amplificación de la fotoluminiscencia de las muestras. Así mismo, se incluyen en este capítulo los resultados de la fotoluminiscencia resuelta en el tiempo, y se presenta el tiempo de vida de uno de los principales defectos cristalinos de las muestras (el centro F), y su evolución en cada muestra, según el tratamiento que recibieron.

El capítulo finaliza con la presentación de los resultados obtenidos por medio de la espectroscopía EPR, para la muestra virgen y la muestra 1.

5.1 Implantación. Caracterización de las nanopartículas

Como se mencionó en el capítulo anterior, las muestras utilizadas son dosímetros comerciales de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, que posteriormente han sido implantados y sometidos a un tratamiento térmico, y son *pellets* cilíndricos, de 5 mm de diámetro \times 1 mm de espesor.

5.1. IMPLANTACIÓN. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS

Se implantaron iones de Au^{2+} a una energía de implantación de 1.5 MeV. Las afluencias utilizadas se listan en la tabla 5.1, para las respectivas muestras.

Luego de la implantación, la muestra0 y la muestra1 fueron sometidas a tratamientos térmicos para formar las NPs. La muestra0 se calentó a 1100°C durante 60 minutos en atmósfera reductora (50% N_2 , 50% H_2), mientras que la muestra1 se calentó a 1100°C durante 300 minutos también en atmósfera reductora. El cambio en el tiempo de calentamiento obedece a las condiciones para la nucleación de las NPs siguiendo las referencias [70, 84, 85]. No se aplicó tratamiento térmico a la muestra2.

Tabla 5.1. Especificaciones de la irradiación iónica de las muestras y del tratamiento térmico aplicado.

Muestra	Afluencia (10^{16} iones/ cm^2)	Profundidad de implantación (nm)	Espesor (nm)	Tratamiento térmico aplicado
0	2.8	225	155.50	1100°C/60min
1	13.24	220	161.40	1100°C/300min
2	13.36	230	151.25	-

Estos parámetros (afluencia, profundidad de implantación y el espesor (el FWHM de una distribución gaussiana)) se caracterizaron por medio de la técnica de retrodispersión de iones (RBS, por “*Rutherford Back-Scattering*”), con iones de ^4He en un rango de energías de 2-3 MeV. Como se dijo en la sección 4.1.1, las medidas presentadas en la tabla 5.1 tienen un error de ~5% del valor reportado. Los espectros se muestran en la figura 5.1.

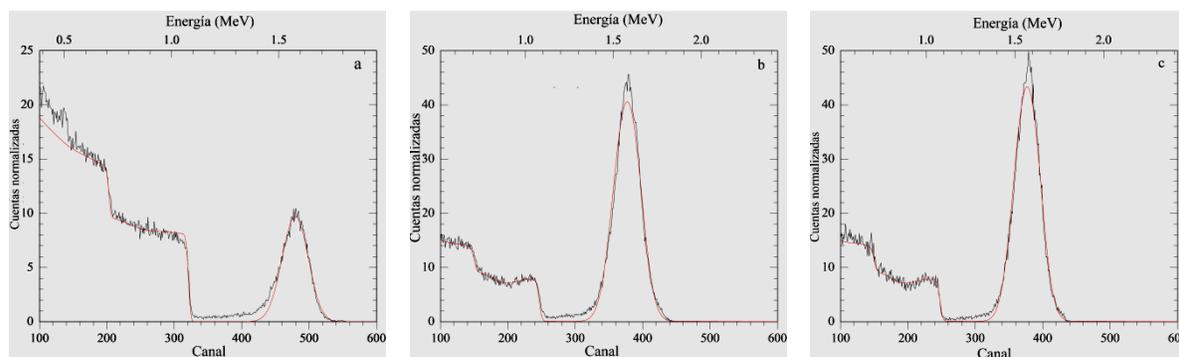


Figura 5.1. Espectros RBS de las muestras: a) muestra0, b) muestra1, c) muestra2.

5.2 Absorción Lineal

A continuación se presentan los resultados de la medición de los espectros de absorción, para las distintas muestras utilizadas. Todos se presentan en un rango que va de 190 nm a 800 nm (Figura 5.2).

El espectro de absorción de la muestra virgen de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, como se puede apreciar, presenta absorción en la región UV, a diferencia del zafiro no dopado, y las *bandas* asociadas a defectos (regiones marcadas con azul y amarillo), están desde el inicio presentes.

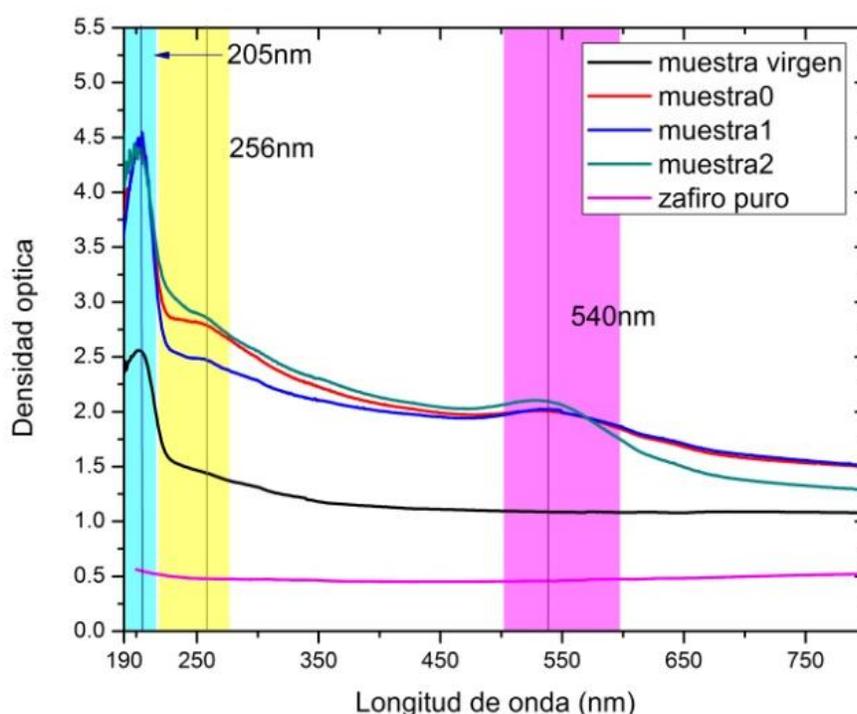


Figura 5.2. Espectros de absorción de los distintos dosímetros de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. Se muestran los espectros de absorción para las muestras 0 y 1 después de que fueron sometidas a tratamiento térmico, posterior a su implantación, y para la muestra 2, después de ser sometida a la implantación solamente (Tabla 5.1). La región azul es característica de los centros F, la región amarilla de los centros F^+ y la región rosa es la región de resonancia del plasmón de nanopartículas de oro.

Después de realizar la irradiación con iones de oro a las tres diferentes afluencias mencionadas en la sección anterior (tabla 5.1), y del tratamiento térmico cuando fue el caso, se obtienen los espectros de absorción mostrados también en la figura 5.2. Todas las

5.3. FOTOLUMINISCENCIA, ESPECTROS DE EMISIÓN

muestras implantadas presentan una banda muy clara que podemos asignar cerca de ~205 nm (adjudicada a un centro F, *cfr.* Figura 3.5). Se presentan asimismo otras dos bandas, cercanas a ~260 nm (adscrita a un centro F⁺) [44, 61, 83] y 540 nm, siendo ésta última la resonancia característica del plasmón de las nanopartículas de Au [68, 84].

La mayor absorción la presenta la muestra2, que fue sometida a una afluencia mayor que las demás, y no recibió tratamiento térmico. Es de notar también el cambio en la forma de la resonancia del plasmón, que es muy parecida para las muestras 0 y 1 (con tratamiento térmico), con una forma más extendida que la de la resonancia para la muestra2, que tiene un pico de absorción mayor y, además, más definido. En el capítulo 6 discutiremos sobre las posibles causas de ello.

5.3. Fotoluminiscencia, espectros de emisión

La respuesta en fotoluminiscencia está centrada a energías específicas, tanto de excitación como de emisión, y por ende, a ciertas longitudes de onda. Como se dijo anteriormente, los ajustes teóricos que se realizan centran los picos de las gaussianas en picos que se observan de forma clara en los datos experimentales, o aunque no sea tan distinguible directamente de los datos adquiridos, en un pico para el cual se tenga algún reporte en la literatura conocida para la matriz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ ó $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (*cfr.* sección 3.3).

A continuación, algunos de los resultados experimentales obtenidos en espectros de PL. Como se mencionó anteriormente, los espectros de PL para cada una de las muestras con las que se trabajó contienen varias señales no deseables: muestran la PL debida a distintos defectos puntuales, así como algunas reflexiones de las líneas láser utilizadas tanto para el bombeo del OPG como las utilizadas para la excitación de la muestra, y algunos de sus armónicos. Se utilizó una energía promedio de $30\mu\text{J}$ por pulso para cada una de las distintas longitudes de onda de todos los distintos rangos de excitación aquí presentados.

Cuando nos ha parecido razonable se presenta una somera discusión relativa a las distintas bandas identificadas. Una discusión más profunda se reserva para el capítulo 6.

5.3.1 Rango de excitación: 210-270 nm.

En cada ocasión, se presentan las graficas donde se aprecia mejor el pico de la PL de los defectos para cada muestra. Por motivos de comparación, se presentan también los

resultados obtenidos con las mismas longitudes de onda de excitación, para la muestra virgen y para las muestras implantadas con iones de oro.

Se presentan las gráficas más significativas para los dos picos más importantes en emisión (328 y 410 nm), y algunas otras de menor intensidad. Para observar la evolución de la PL a todas las longitudes de onda de excitación utilizadas en este rango, ver Anexo 1.

Muestra virgen

La figura 5.3 (a) muestra la PL obtenida por excitación con luz de 210-214 nm. Existen dos bandas de luminiscencia debidas principalmente a los defectos, que aparecen en casi todo este rango de excitación. Estas bandas se presentan en 410 nm y 328 nm. Como ya se mencionó, a partir de estos datos es imposible determinar la intensidad de la PL de la banda de 410 nm, pues estorba el pico del armónico. Apenas es visible, pero se alcanza a observar también el reflejo del láser de bombeo del OPG en 355 nm (Figura 5.3 (b)).

Las bandas de 410 nm y 328 nm son las principales, tanto en intensidad como en importancia para el uso dosimétrico [60]. Se presentan también otras bandas, pero de menor intensidad que las mencionadas anteriormente. Estas se encuentran en 380 nm, 440 nm, 490 nm, 545 nm, una muy extensa alrededor de 645 nm y otras de muy baja intensidad cerca de 695, 710 y 835 nm. Las bandas se muestran en la figura 5.4.

La banda mostrada en la figura 5.4 (d) tiene una intensidad de luminiscencia muy débil. Lo más probable es que se trate de la PL de cúmulos de Cr [64,65]. No es poco frecuente que en la preparación de las muestras se introduzcan ciertas impurezas de cromo [46], en una proporción que es de 10 a 500 veces menor que la cantidad de carbono que se utiliza como dopante. En efecto, la señal de PL es cerca de 290 veces más débil que la señal de la banda de 410 nm y 16 veces menor que la de 328 nm.

Según [100], las sensibilidades típicas de un espectrofotómetro, y la medida de la densidad óptica que provee, son típicamente de alrededor de 5×10^{-3} , mientras que para la técnica de PL, se pueden alcanzar medidas de 5×10^{-8} , es decir, puede llegar a ser 10^5 veces más sensible. Por esta razón es que detectamos en PL algunas bandas, muy seguramente de impurezas en el material, que no se observan en los espectros de absorción.

5.3. FOTOLUMINISCENCIA, ESPECTROS DE EMISIÓN

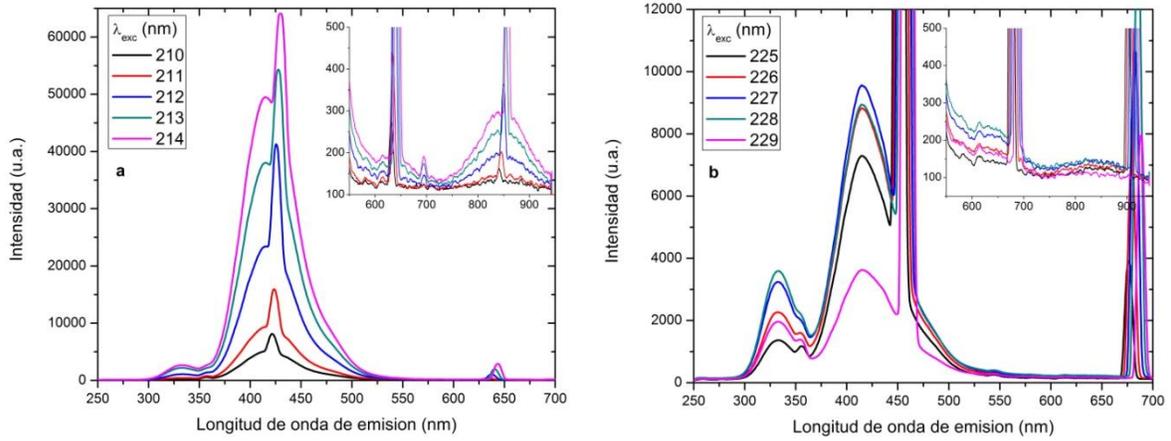


Figura 5.3. Espectros de emisión para la muestra virgen, excitando con distintas longitudes de onda entre 210-270 nm.

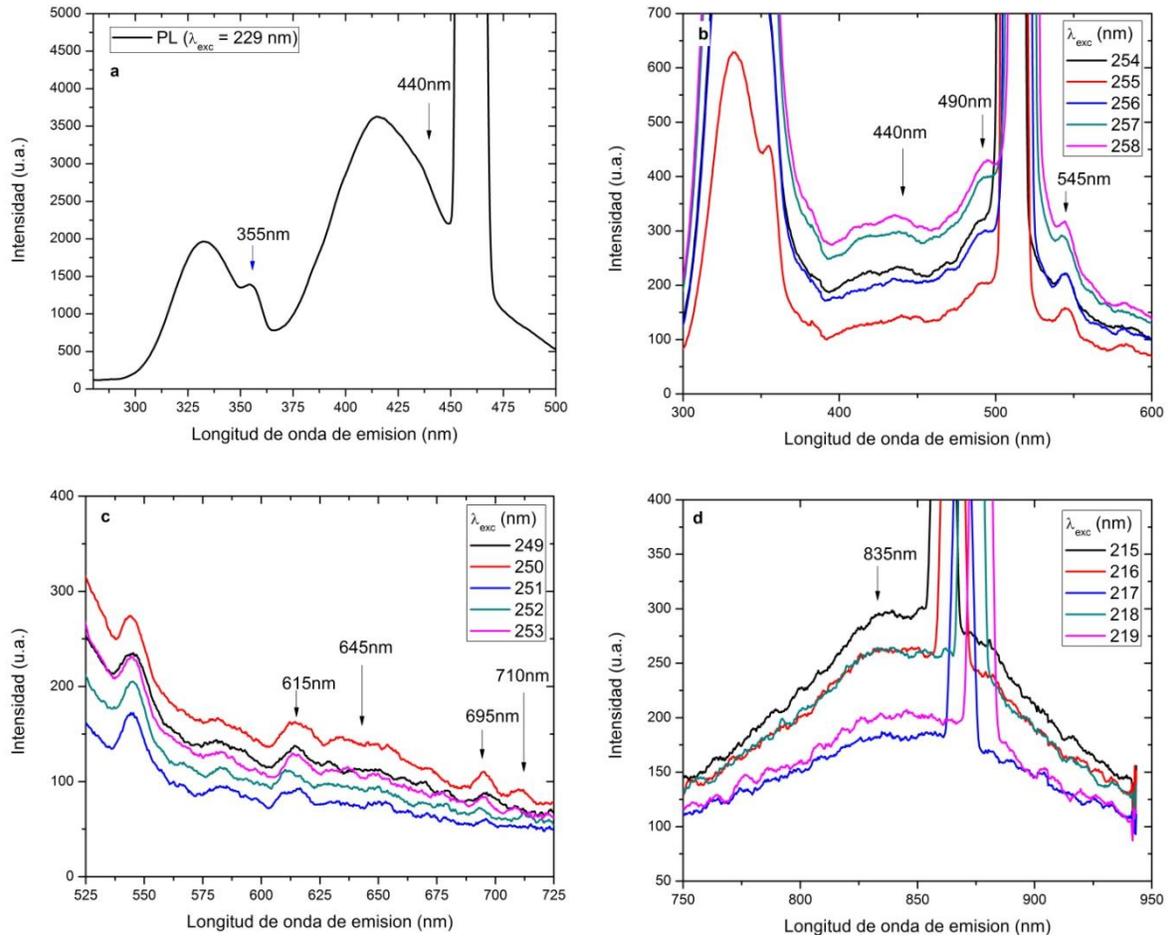


Figura 5.4. Ciertas bandas de emisión localizadas para la muestra virgen, que en la figura anterior no se distinguen.

Muestra0. (Afluencia de 2.8×10^{16} iones/cm², sometida a tratamiento térmico de 1100°C durante 60 minutos en atmósfera reductora)

Para esta muestra se presentan las mismas bandas que la anterior, con excepción de la de 380 nm, la cual creemos que aún está presente, pero de una intensidad muy débil. La incluiremos en el análisis para la deconvolución, y a partir de los resultados obtenidos podremos decidir si en verdad aún se presenta o no.

Ahora, sucede también que las bandas en 490 y 545 nm se han vuelto muy débiles, la de 545 nm prácticamente inexistente, mientras que para la banda en 645 nm pasa lo contrario, se ha definido mejor. La disminución de las primeras se puede explicar por un efecto debido al plasmón, es decir, las nanopartículas absorben gran parte de lo que emiten esos defectos. La segunda banda está alejada de la resonancia del plasmón. Sin embargo, puede ser que se trate de una impureza de un ion metálico, cuya luminiscencia se ve favorecida por la presencia de las nanopartículas de oro implantadas en la muestra. La figura 5.5 muestra un seguimiento de las dos bandas principales en las muestras (328 y 410 nm), mientras que la figura 5.6 muestra las bandas de (a) 440, 490 y 545 nm, (b) 615, 645, 696 y 710 nm, y (c) 835 nm (*cfr.* Figura 5.4).

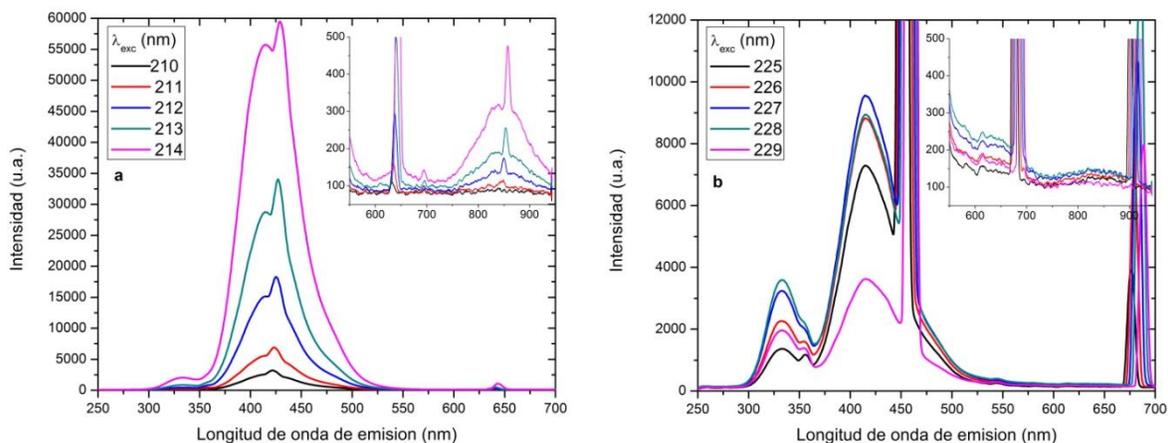


Figura 5.5. Espectros de emisión para la muestra0, excitando con distintas longitudes de onda entre 210-270 nm.

5.3. FOTOLUMINISCENCIA, ESPECTROS DE EMISIÓN

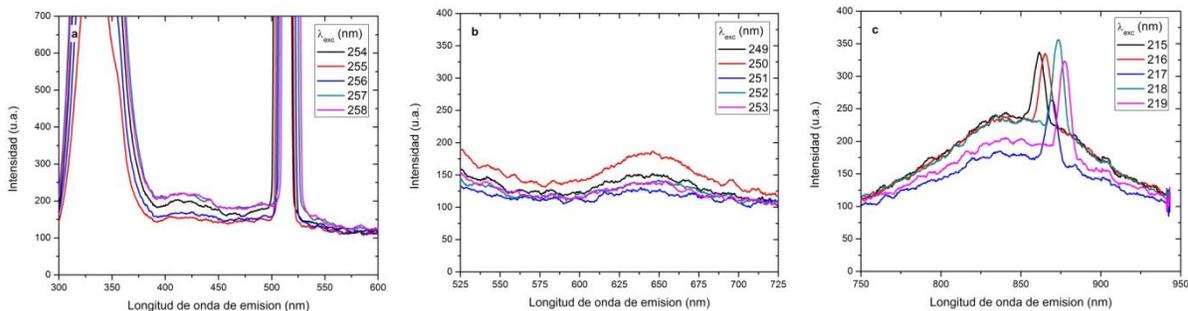


Figura 5.6. Ciertas bandas de emisión localizadas para la muestra0, que en la figura anterior no se distinguen.

Muestra1. (Afluencia de 13.24×10^{16} iones/cm², sometida a tratamiento térmico de 1100°C durante 300 minutos en atmósfera reductora) y muestra2. (Afluencia de 13.36×10^{16} iones/cm², sin tratamiento térmico)

Estas muestras presentan las mismas bandas que la muestra virgen con excepción de la de 380 nm y la de 545 nm, que aparentemente han desaparecido. Que haya dejado de observarse luminiscencia (es decir, emisión) en la banda de 545 nm, justo como en la muestra anterior, es evidencia de la fuerte absorción que poseen las nanopartículas de oro en esa longitud de onda. Recordemos que estas dos son las muestras con más oro implantado.

Al igual que con la muestra0, para el análisis de la deconvolución de la luminiscencia de estas dos muestras seguiremos considerando la banda de 380 nm. Nuevamente, las figuras 5.7 y 5.9 presentan la respuesta de PL en estas muestras, de las dos bandas principales. Y las figuras 5.8 y 5.10 la evolución de las bandas de (a) 440, 490 y 545 nm, (b) 615, 645, 696 y 710 nm, y (c) 835 nm (*cfr.* Figura 5.4).

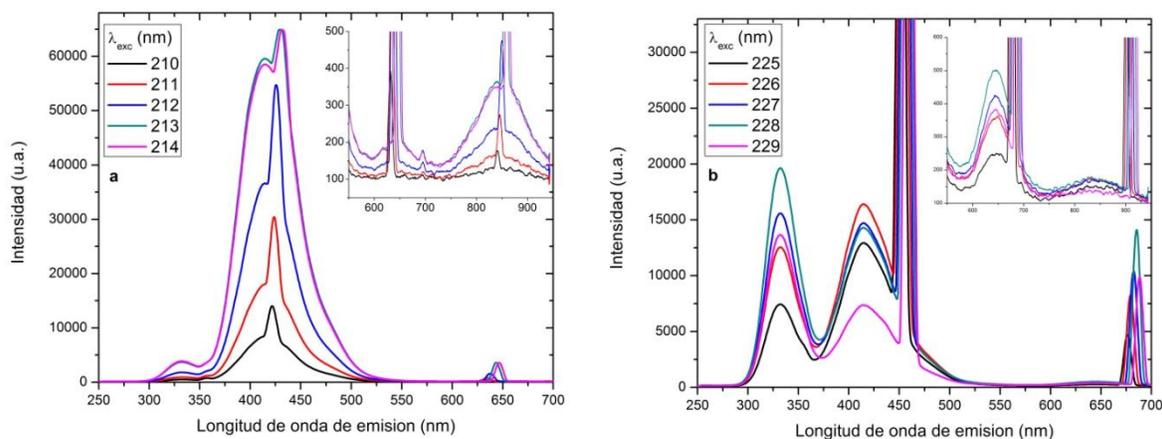


Figura 5.7. Espectros de emisión para la muestra1, excitando con distintas longitudes de onda entre 210-280 nm.

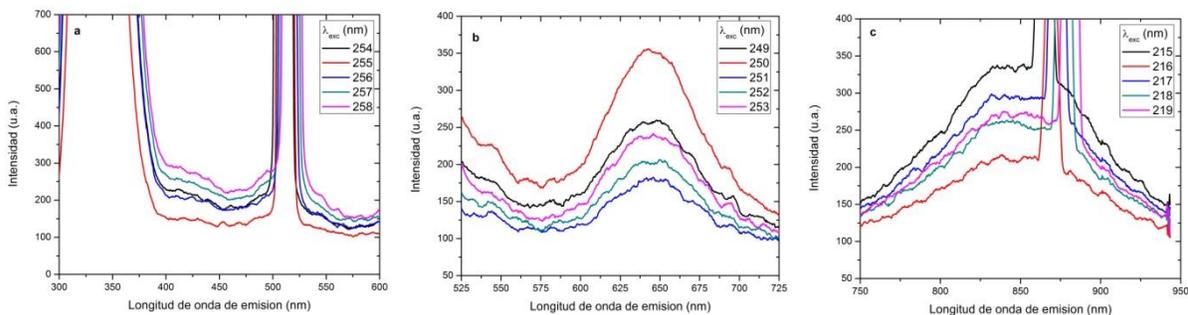


Figura 5.8. Ciertas bandas de emisión localizadas para la muestra1, que en la figura anterior no se distinguen. ((a) 440, 490 y 545 nm, (b) 615, 645, 696 y 710 nm, y (c) 835 nm)

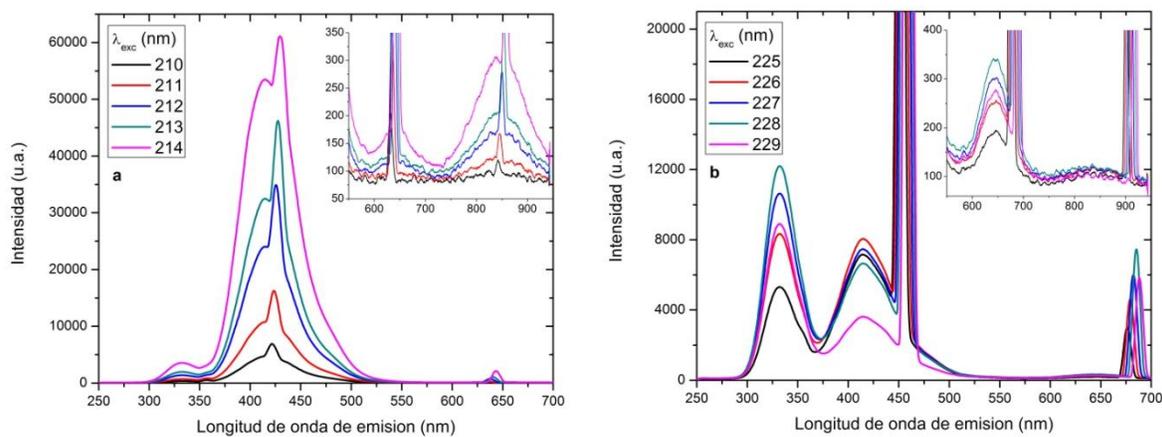


Figura 5.9. Espectros de emisión para la muestra2, excitando con distintas longitudes de onda entre 210-280 nm.

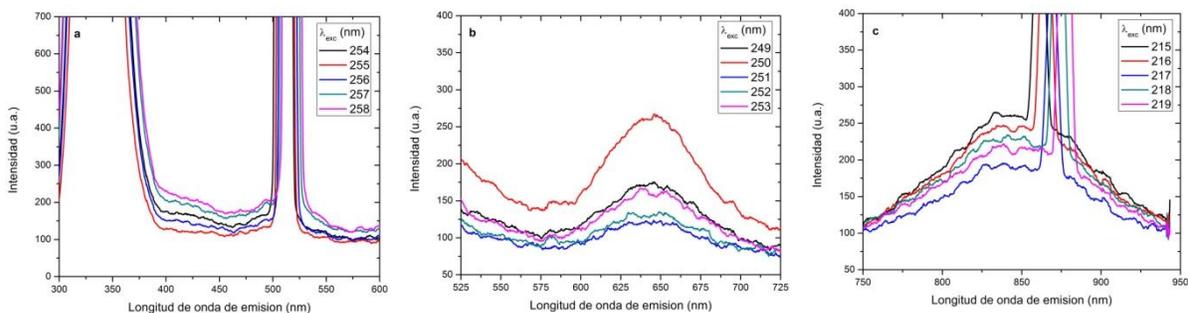


Figura 5.10. Ciertas bandas de emisión localizadas para la muestra2, que en la figura anterior no se distinguen. ((a) 440, 490 y 545 nm, (b) 615, 645, 696 y 710 nm, y (c) 835 nm)

5.3. FOTOLUMINISCENCIA, ESPECTROS DE EMISIÓN

Comparando la luminiscencia de las bandas de 440, 490 y 545 nm, presentadas en las figs. 5.4 (c), y 5.6 (a), 5.8 (a), 5.10 (a), observamos que hay una tendencia a la disminución de la luminiscencia de la banda de 440 nm conforme aumenta la cantidad de oro implantado y el tratamiento térmico al que fueron sometidas las distintas muestras; y las restantes, son para todo efecto eliminadas.

Pero a su vez se observa un aumento de las bandas de luminiscencia en 645 y 835 nm (figs. 5.4 (c) y (d) vs. figs. 5.6 (b), (c), 5.8 (b), (c), y 5.10 (b), (c)). Si fuesen algún defecto de la red, por el tratamiento térmico podría haber sido pasivado. Como tal cosa no pasa, es muy factible pensar que es una impureza metálica, que resiste al tratamiento térmico y cuya luminiscencia es después favorecida por las nanopartículas, como se dijo ya más arriba.

5.3.2 Rango de Excitación: 270-340 nm.

Para estas longitudes de onda de excitación, la intensidad de PL es muy baja en todas las muestras, comparada con la que resulta para las bandas de 328 y 410 nm en el rango de excitación anterior (se tienen 1200 cuentas máximo para estas muestras, comparados con las ~10,000 cuentas máximo de la banda en 328 nm y las ~60,000 cuentas máximo de la banda en 410 nm para el rango de excitación anterior).

Justo como en la sección precedente, se presentan las gráficas más significativas para los dos picos más importantes en emisión (328 y 410 nm), y como eventualmente se van ‘apagando’ las señales. Para observar la evolución de la PL a todas las longitudes de onda de excitación utilizadas en este rango, ver Anexo 2.

También siguen estando presentes las bandas de 440 y 545 nm. Para este rango de excitación se resuelve una banda cercana a 505 nm. Se tiene también que para todas las muestras, se observa de nuevo la banda de 380 nm (excitación de 308-340 nm). Sin embargo es mucho más clara para la muestra virgen que para las muestras implantadas. Esta banda debe relacionarse con un defecto que por efecto de la implantación disminuye su concentración, es decir, es destruido en el proceso de implantación. Sobre ello discutiremos en el capítulo siguiente. Los espectros se muestran en las figuras 5.11, 5.12 y en el Anexo 2.

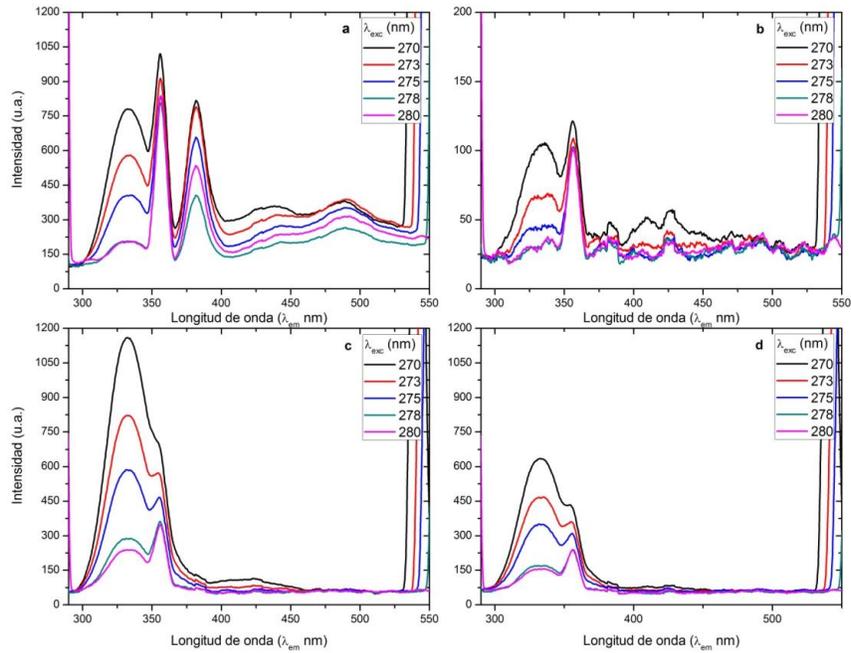


Figura 5.11. Espectros de PL para la muestra virgen (a) y las muestras implantadas: muestra0 (b), muestra1 (c) y muestra2 (d); en longitudes de onda de excitación de 270-280 nm.

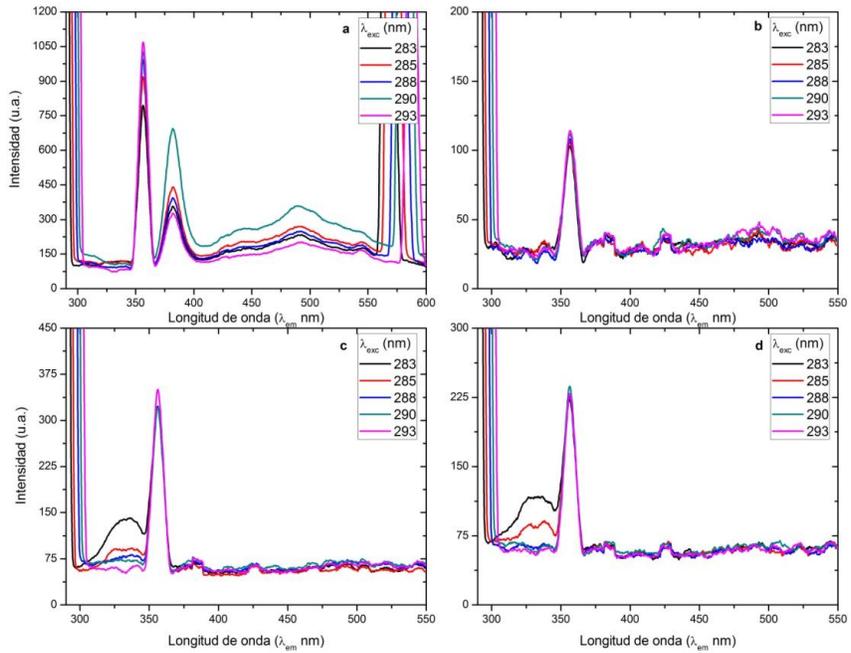


Figura 5.12. Espectros de PL para la muestra virgen (a) y las muestras implantadas: muestra0 (b), muestra1 (c) y muestra2 (d); en longitudes de onda de excitación de 283-293 nm.

5.3. FOTOLUMINISCENCIA, ESPECTROS DE EMISIÓN

Como se observa de ambas figuras, la única de las bandas principales que está presente en este rango de excitación es la banda de 328 nm. Es de notarse que, para la muestra1, se da una amplificación de la PL, e incluso, cuando la emisión de esta banda ya se ha apagado para la muestra virgen, en la muestra1 aún puede observarse (Figura 5.12 (a) y (c))

5.3.3 Rango de Excitación: 420-600 nm.

Este rango cubre la excitación con longitudes de onda que están cercanas a la resonancia del plasmón, según se observa en la Figura 5.2. La totalidad de los espectros correspondientes a esta sección, se presentan en el Anexo 3. La figura 5.13 muestra solamente los espectros en 3 fases de la excitación (para longitudes de onda al inicio del rango de excitación, en la región de resonancia del plasmón y al final del rango de excitación).

En el rango 420-440 nm se observa que, lo que habíamos asignado como una banda muy extensa alrededor de 645 nm, pueden ser en realidad varias bandas diferentes. Una cercana a 615 nm, y otro par en 695 y 710 nm. Estas tres últimas bandas se observan claramente para todo el rango de excitación 420-600 nm (ver Anexo 3).

En el rango 445-465 nm se observan bandas en 505 y 530 nm, y los indicios de una banda en 660 nm. Aparece otra banda ancha cerca de 800 nm. Esta banda -800 nm- posee un pico alrededor de 770 nm, que se nota un poco más claro excitando entre 570-600 nm.

Las bandas anteriormente mencionadas se detectan en los espectros de la muestra virgen y también de la muestra1, pero con menor intensidad. Todavía con menor intensidad para las muestras 0 y 2, de modo que algunas de las bandas no se pueden observar en esas muestras. Se presentan aquí los espectros de luminiscencia de la muestra virgen solamente, para ciertas longitudes de onda de excitación importantes.

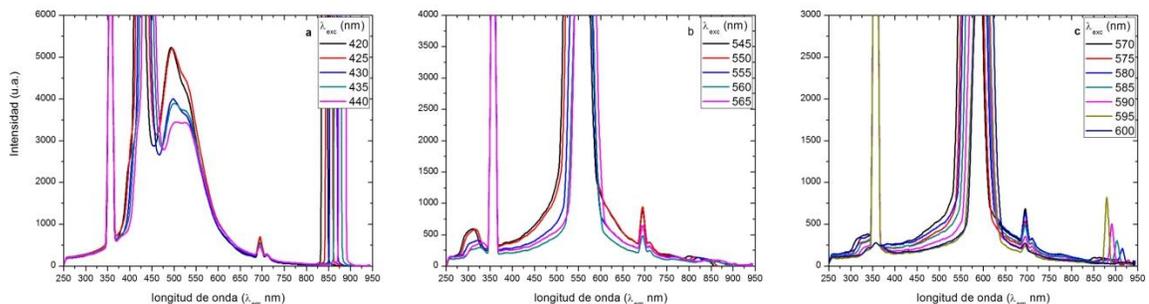


Figura 5.13. Espectros de PL para la muestra virgen en algunas longitudes de onda de excitación de 420-600 nm.

Para algunas longitudes de onda de excitación en este rango se observan los indicios de una banda en 258 nm. Esta sería, sin embargo, una banda en una energía mayor a la energía de excitación, lo cual no puede ser posible. En efecto, esta ‘banda’ es originada por el equipo de detección (es un armónico generado por la rejilla de difracción del espectrofotómetro), y no proviene de la fotoluminiscencia de las muestras.

También aparecen picos más allá de 850 nm, a saber, en ~ 928, 915, 903, 890 y 879 nm para una excitación de 575, 580, 585, 590 y 595 nm respectivamente. Ellos son también causados por el equipo de detección.

5.4 Fotoluminiscencia, espectros de excitación

Después de obtener los espectros de emisión, se procedió a realizar la deconvolución de las señales según el procedimiento explicado en la sección 4.3.3. Las bandas ajustadas –cuando es que fue pertinente- se enlistan en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Bandas utilizadas en el ajuste y el tipo de defecto que las produce. (*cfr.* Tablas 3.2 y 6.2)

Pico de Luminiscencia (nm)	328	340	380	410	440	490	506
Tipo de Defecto	F^+	F^+	F_3^+	F	F_2^+	Co_2^+	Al_i^+/F_2

Lo que se obtiene de tal procedimiento es un espectro de intensidad de PL contra longitud de excitación, centrado en la banda de interés. Esto es, se presenta la intensidad pico para cada longitud de onda de excitación con la que se irradió cada muestra, fijándonos únicamente en un pico de emisión en particular. La figura 5.14a) muestra tal espectro para la banda de 328 nm, y la figura 5.14b) para la banda de 410 nm.

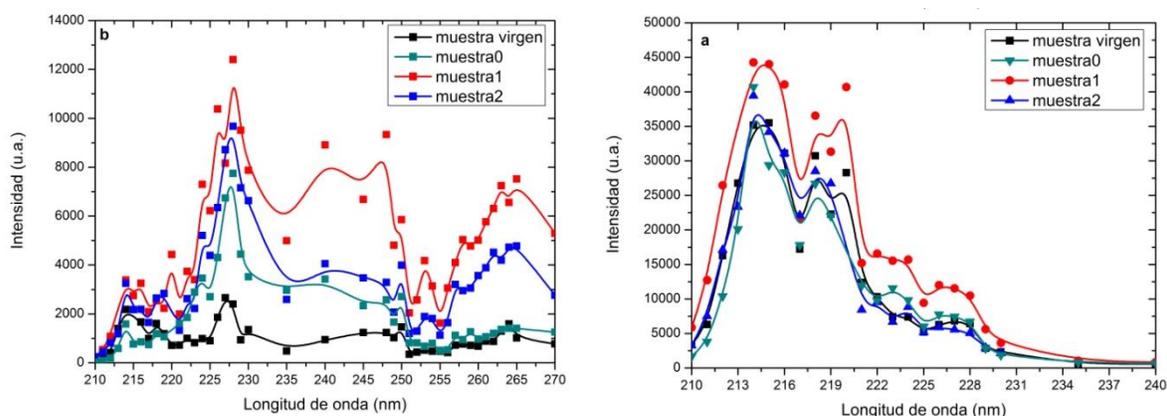


Figura 5.14. a) Espectro de excitación para la banda 328 nm. b) Espectro de excitación para la banda 410 nm.

5.4.1 Aumento de la Fotoluminiscencia en las Muestras Implantadas

Una vez obtenido el espectro de excitación para las 4 muestras, se pueden comparar entre sí para ver cuánto fue el factor de aumento, pues de las figuras 5.14a) y 5.14b) es evidente el aumento de la PL para las muestras implantadas prácticamente en todo el rango de excitación mostrado. Tomando la razón punto a punto entre la intensidad de PL de una muestra implantada a una longitud de onda de excitación particular contra la intensidad de PL de la muestra virgen a la misma longitud de onda de excitación según la ecuación siguiente (*cf.* ecuación 2.15):

$$\text{Factor de Aumento } S = \frac{I_{PL, \text{Implantada}}(\lambda_0)}{I_{PL, \text{virgen}}(\lambda_0)} \quad (5.1)$$

se obtiene el factor de aumento. Este factor de aumento se presenta en las figuras 5.15a) y 5.15b) para las bandas de 328 y 410 nm respectivamente.

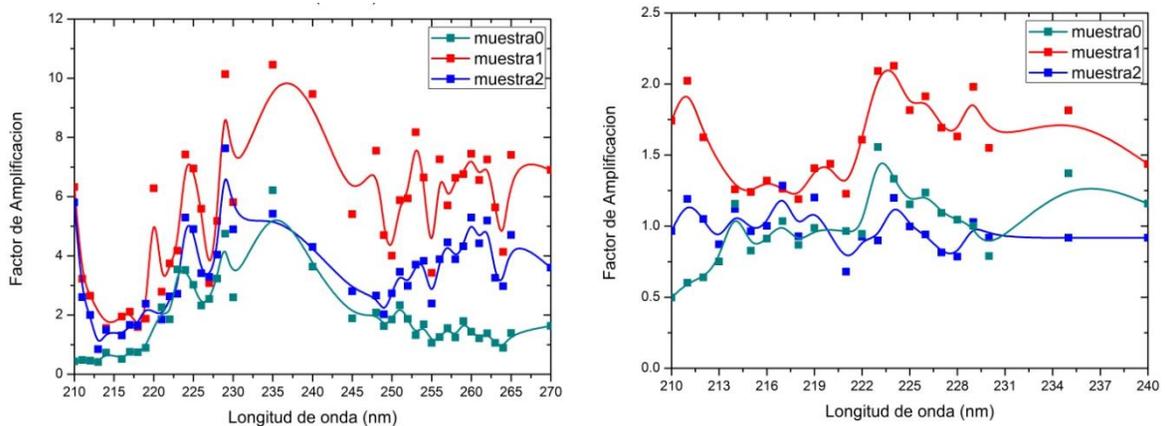


Figura 5.15. a) Factor de aumento de la PL de la banda de 328 nm para las distintas muestras implantadas. b) Factor de aumento de la PL de la banda de 410 nm para las distintas muestras implantadas.

Cabe aquí hacer notar las regiones de importancia de estas dos bandas. Es decir, para la banda F, se tiene una emisión importante entre 210 y 240 nm de excitación, alcanzando su máximo para 214 nm. Y para la banda F^+ , la emisión más intensa se da entre 210 y 280 nm, con su máximo en 228 nm.

5.5 Fotoluminiscencia resuelta en el tiempo: tiempos de vida

Los experimentos para determinar los tiempos de vida en el caso de los centros F se realizaron con un arreglo como está descrito al final de la sección 4.3.2 (un osciloscopio como sistema sensible al tiempo, un monocromador para seleccionar la longitud de onda de detección (410 nm), y la excitación en 214 nm, por medio del OPG). El arreglo experimental tiene una sensibilidad de detección hasta los micro-segundos: insuficiente para el estudio del tiempo de vida de los centros F^+ , la cual es de unos pocos nanosegundos [42].

Cabe hacer mención que la respuesta instrumental (IRF) del montaje experimental es una curva de poca intensidad y que tiene una duración de unos pocos microsegundos. Es por ello que realizamos el ajuste directo, pues la señal que queremos observar, al ser de milisegundos, prácticamente no se ve afectada por esta señal IRF.

Los espectros obtenidos lucen como el mostrado en la figura 5.16. A la señal se le ajusta un decaimiento exponencial. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 5.3.

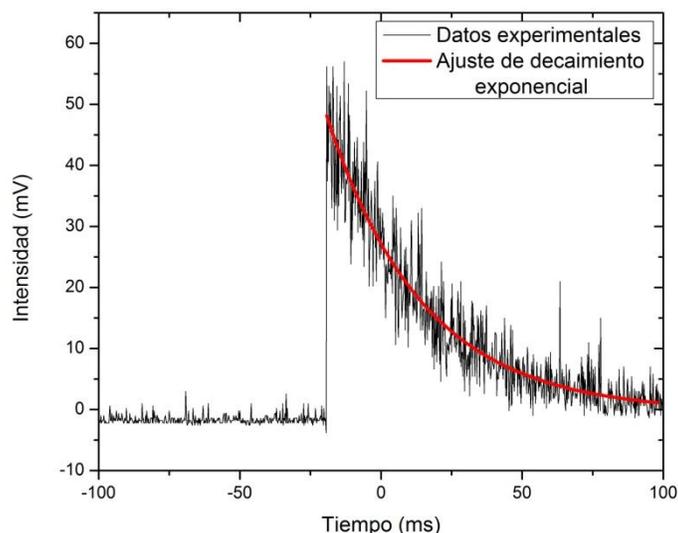


Figura 5.16. Decaimiento de la señal debida a los centros F en la muestra virgen.

Tabla 5.3. Resultados de los tiempos de vida obtenidos, donde $\delta\tau$ es el error estadístico de la medición, calculado como la desviación estándar.

Muestras	τ (ms)	$\Delta\tau$ respecto muestra virgen	$\delta\tau$ (ms)
muestra virgen	35.64	-	1.81
m1 (>Au,>tt)	34.94	-0.71	1.77
m2 (>Au,sin tt)	33.91	-1.74	2.16
m0 (<Au,tt)	33.45	-2.19	4.51

5.6 Espectroscopía EPR

Como se indicó en la sección 4.4.2, los espectros de EPR fueron obtenidos en un espectrómetro en banda-X, en modo continuo y a temperatura ambiente. El factor de ganancia fue de 200, la modulación 0.2mT pico-pico, y la región de barrido fue 354 ± 10 mT.

En la figura 5.17 se muestra el espectro obtenido para el dosímetro virgen y el que muestra una mayor respuesta de fotoluminiscencia (muestra1).

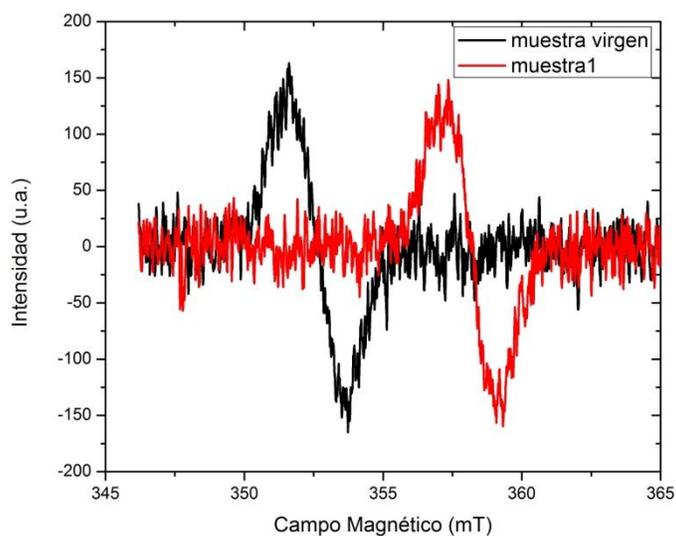


Figura 5.17. Espectro EPR obtenido para el dosímetro virgen y el implantado con oro (muestra1). Este es el espectro tal como se obtiene directamente del espectrómetro.

En el capítulo siguiente se obtienen diversos parámetros a partir de estos espectros, a saber, ancho del pico de resonancia, tiempo de relajación, posición del pico de resonancia y el factor-g ó factor de Landé.

Capítulo 6

Discusión de resultados

A partir de los resultados mostrados en el capítulo anterior, aquí se discute sobre ellos, y se trata de dar una explicación al aumento de luminiscencia de las muestras con nanopartículas metálicas, basada en los resultados de los distintos experimentos realizados.

6.1 Absorción Lineal

A partir de los espectros de absorción, se obtienen los tamaños de las nanopartículas en las muestras implantadas. El análisis fue realizado según se detalla en la sección 4.2.1, por medio del programa MieLab [70, 77]. Éste permite la incorporación al análisis del valor del índice de refracción del medio y la afluencia de iones. El primero se dejó fijo para todas las muestras, en $n=1.76$ [40], y para el segundo tomamos los datos dados en la tabla 5.1. Los valores obtenidos son: 2.93 nm ($\sigma=1.04\text{nm}$), 2.65 nm ($\sigma=0.46\text{nm}$) y 2.78 nm ($\sigma=0.48\text{nm}$) para las NPs en las muestras 0, 1 y 2, respectivamente. El valor que aparece entre paréntesis corresponde al cálculo, también arrojado por MieLab, de la dispersión de tamaños de la NP, suponiendo una distribución gaussiana.

Se ha mencionado que las muestras contienen defectos ya desde la matriz virgen, y es posible verlos en los espectros de absorción (*cfr.* Figuras 3.5 y 5.2). Hace falta ampliar la discusión acerca del efecto que el tratamiento térmico tiene sobre las muestras.

6.1. ABSORCIÓN LINEAL

De la tabla 5.1, podemos ver que la afluencia para las muestras 1 y 2 es prácticamente la misma. Por lo cual podemos pensar que la muestra2 es la instancia previa al tratamiento térmico de la muestra1.

Por un lado, tenemos que la resonancia del plasmón se presenta en la muestra2 antes del proceso de nucleación por tratamiento térmico. Esto nos lleva a pensar que la afluencia de iones tan grande⁷ es la causante de dicha resonancia, y que se da por la formación de nanocúmulos, que luego por el tratamiento térmico nuclearán en NPs.

Para un mejor análisis de los espectros de las muestras implantadas, se normalizan a 300 nm. Dichos espectros se presentan en la figura 6.1.

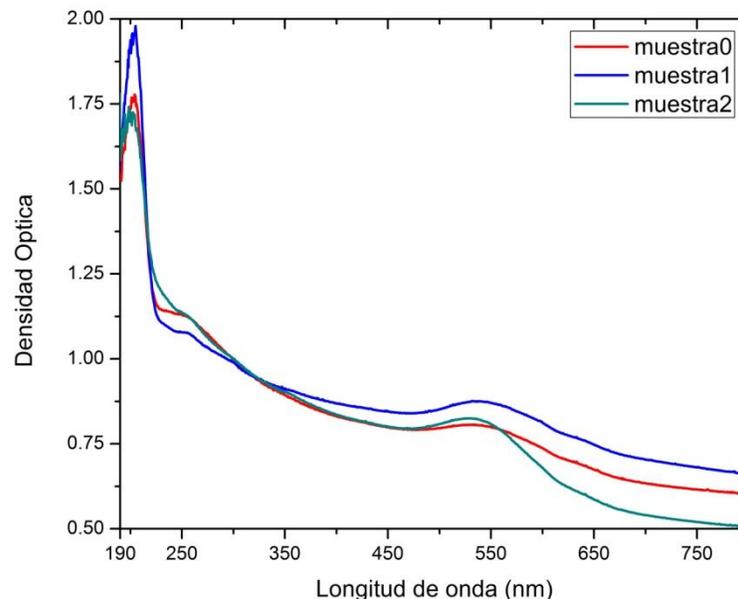


Figura 6.1. Espectros de absorción para las muestras implantadas, con una normalización a 300 nm.

Se observa entonces un ligero corrimiento al rojo del plasmón en la muestra1 respecto de la muestra2, así como un aumento de la absorción en la misma región. La muestra0, sometida igualmente a un tratamiento térmico tiene la resonancia del plasmón muy semejante a la de la muestra1.

Al mismo tiempo que el tratamiento térmico parece generar un corrimiento al rojo en el plasmón, aparentemente también contribuye a la disminución de los defectos de la banda F^+ , aunque no para los de la banda F. Aunque es de notar que la disminución de los defectos en la banda F^+ , viene junto con una “mayor definición” de la misma. Es la muestra1 la que tiene las bandas asociadas al centro F mucho mejor definidas, mientras que es en la muestra0 en la que se define mejor la banda F^+ .

⁷ La afluencia utilizada comúnmente para observar los efectos de plasmón, en muestras implantadas por irradiación iónica, es del orden de 10^{16} iones/cm² [68].

No hay que olvidar que a pesar del tratamiento térmico, todas las muestras implantadas presentan un aumento de la absorción en las bandas de ambos centros de color. Este aumento puede ser debido a una mayor presencia de los mismos, generada por daños durante el proceso de implantación, y que no fueron regenerados durante el tratamiento térmico, o bien, por el aumento de la sección transversal de absorción de los defectos, debido a un efecto de amplificación por campo cercano inducido por la presencia de las NPs. Más adelante se presentarán los resultados de otros experimentos que apoyan la hipótesis de que lo que estamos observando es debido a un efecto de campo cercano.

6.1.1. Análisis del espectro de absorción. Concentración de defectos en las muestras

A partir de los resultados experimentales, podemos observar de la Figura 5.14 los máximos de emisión de luminiscencia para distintas longitudes de onda de excitación en la muestra virgen. Esto indica que la muestra absorbe a esas longitudes de onda de excitación. Si se hace un ajuste de esas bandas al espectro de absorción en dicha región (190-270 nm) podremos obtener la concentración inicial de defectos F y F⁺ por centímetro cúbico (N) en la muestra, por medio de la llamada fórmula de Smakula [51]

$$Nf = 0.87 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} (\alpha_{\text{ext}} \times W_{1/2}), \quad (6.1)$$

donde α_{ext} es el coeficiente de extinción en la posición del pico (cm⁻¹), $W_{1/2}$ es el ancho a la mitad del máximo del pico de absorción (eV), n es el índice de refracción del medio, y f es la fuerza de oscilador correspondiente a cada defecto (1.3 para el centro F y 0.66 para el centro F⁺ [86]).

Después de aplicar lo dicho arriba al espectro de absorción de las distintas muestras, se obtienen los resultados de la tabla 6.1.

Tabla 6.1. Concentración de centros F y F⁺ para las distintas muestras, calculadas mediante la fórmula de Smakula.

Muestras	$N(F)$ (10 ¹⁷ cm ⁻³)	$N(F^+)$ (10 ¹⁷ cm ⁻³)	$N(F)/N_{\text{m.virgen}}(F)$	$N(F^+)/N_{\text{m.virgen}}(F^+)$
Muestra virgen	0.85	0.61	1	1
Muestra0	1.69	1.88	1.99	3.08
Muestra1	1.70	1.68	2.00	2.75
Muestra2	1.75	1.91	2.06	3.13

6.1. ABSORCIÓN LINEAL

Debe recordarse que en sí misma la ecuación (6.1) es ya una aproximación. El índice de refracción utilizado fue fijo para todas las muestras, en $n = 1.76$ [40]. Para una variación de 0.25 en el índice de refracción, la concentración cambia cerca de un 15%. Sin embargo, nos da una idea de las concentraciones iniciales de los dos principales defectos, y de su evolución en las muestras implantadas.

Por otro lado, pensamos que el poco aumento de la fotoluminiscencia de los centros F respecto de los F^+ , se podría deber a algún efecto de amortiguamiento por concentración sobre los dichos centros tal como se propone en [55]. Sin embargo, las concentraciones necesarias para que esto ocurra están dos órdenes de magnitud por encima de lo que aquí obtenemos [102].

6.2 Fotoluminiscencia

En el capítulo 5 ya se hicieron algunos comentarios acerca de los espectros de luminiscencia de las muestras. Aquí se complementa lo dicho entonces.

La luminiscencia en el zafiro es causada, como se mencionó anteriormente (sección 3.3), por defectos en la red y por impurezas presentes en la matriz. Generalmente la luminiscencia en la región de 200-340 nm está relacionada con defectos en la red, mientras que la luminiscencia en la región de 600-800 nm es debida a impurezas [36].

Se ha mencionado ya que las principales bandas de luminiscencia (*cfr.* Tabla 3.1) corresponden precisamente a defectos en la red, a saber, vacancias de oxígeno que han atrapado uno (F^+) y dos electrones (F) y que tienen sus picos de luminiscencia en 328 nm y 410 nm, respectivamente [48,51,52].

Pero los espectros encontrados presentan una variedad extraordinaria de bandas de luminiscencia. Los defectos adjudicados a estas bandas se presentan en la tabla 6.2.

Los defectos que corresponden a vacancias se heredan del material $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; los que se adjudican a impurezas, se desarrollan en la fase de crecimiento del cristal dopado con carbono $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ (sección 3.3). En ningún caso hemos podido detectar que la irradiación haya creado nuevos defectos. Algunas muestras implantadas presentan un aumento o disminución en la señal de PL para ciertas bandas ya existentes en la muestra virgen (sección 5.3).

Tabla 6.2. Picos de luminiscencia y los defectos a los que corresponden.

Pico de luminiscencia (nm)	Tipo de defecto adjudicado
328	F ⁺ [51,83]
340	F ⁺ [52]
380	F ₂ [51], F ₃ ⁺ [36], F ₂ ⁺ [83, 87, 88]
410	F [51,78]
440	F ₂ ⁺ [58]
490	Co ₂ ⁺ [52]
505	Al _i ⁺ [36]
530	F ₂ ²⁺ [87]
545	F ₂ ²⁺ [89]
645	-
660	Er ³⁺ [103]
695	Cr ³⁺ [64,87]
710	Cr ³⁺ [64]
770	Ti ³⁺ [87]
835	F ₂ [51], Cr (clusters) [65], Ti ³⁺ [90]

Notamos también en la tabla 6.2 que hay algunos en los cuales no hay acuerdo en la literatura sobre la asignación debida. Existen también una variedad de picos de luminiscencia debidos a agregados de centros de color. Según Song et al. [90], esto se debe a la irradiación. En su estudio aseguran que bajo la irradiación con iones pesados, la producción de defectos en cúmulos se ve favorecida. Esto pudo ser la causa del aumento en la PL de algunos de ellos, como es el caso de las bandas de luminiscencia en 380 o 545 nm.

Respecto de los espectros de excitación, se obtuvieron para la banda F⁺ picos en 228, 240, 247, 253 y 262 nm. De ellas, sólo las de 228 y 253 nm estaban contempladas en la teoría [51,83], siendo la longitud de onda que da una banda de mayor emisión la de 228 nm.

Para el centro F se obtuvieron picos en 214, 218-219, 223 y 227 nm. Estas bandas discrepan con lo reportado en la literatura [51, 83], donde sólo asignan una banda en 206 nm. La primera banda que se tiene para nuestra muestra está en 214 nm (lo cual indica un corrimiento hacia el rojo de 5 nm).

La amplificación de la fotoluminiscencia de ambas bandas se presenta en la Figura 5.15. Como se observa, el efecto de amplificación es fuertemente dependiente de la longitud de onda de excitación, y además, sólo se consiguió una amplificación en el rango 210-240 nm para los centros F, y en el rango 210-270 nm para los centros F⁺. Sin embargo, fue mucho más efectiva para éstos últimos, donde el máximo factor de aumento conseguido es ~10, mientras que para los primeros el máximo aumento es ~2.

6.2. FOTOLUMINISCENCIA

Es en la banda F^+ donde se aprecia mejor el efecto que tienen las nanopartículas en la amplificación de la luminiscencia, pues para la banda F todas las muestras presentan un factor de amplificación semejante. Para la banda F^+ , hacemos la hipótesis de que la amplificación es debida a un efecto de campo cercano inducido por la presencia de las nanopartículas.

Los experimentos subsecuentes a los de fotoluminiscencia se realizaron con tal de discernir si esta afirmación es o no cierta. Como se verá más adelante, los resultados derivados de los experimentos, tanto de de fotoluminiscencia resuelta en el tiempo como la espectroscopía EPR apoyan dicha hipótesis.

6.2.1 Tiempos de vida

Acerca del centro F

Primero que nada, se obtuvo un tiempo de vida **de 35.562ms** para la muestra virgen, en perfecta concordancia con la literatura [47,57]. Para las muestras implantadas, se observa una ligera disminución del tiempo de vida de la excitación de los centros F .

Para la obtención de los espectros, se realiza un compromiso entre el voltaje que se aplica al PMT y la señal detectada: a mayor voltaje la señal se intensifica, pero se aumenta el nivel de ruido; a menor voltaje se disminuye el ruido pero se pierde la señal de luminiscencia. De aquí que la señal que mejor nos permitía observar la forma de la curva presente también ese nivel de ruido.

Puede verse que la disminución del tiempo de vida de las muestras implantadas respecto de la muestra virgen, es menor que el error estadístico de la medida. De aquí que bien se puedan asignar como el mismo tiempo de vida a todas las muestras estudiadas.

6.3 Espectroscopía EPR

A partir de los espectros mostrados en la sección 5.5 puede obtenerse el ancho de línea EPR, el cual provee información acerca de los tiempos de relajación electrón-espín por medio de la ecuación [92]

$$\Delta B = \frac{2}{\sqrt{3}\gamma T_2} = \frac{6.56 \times 10^{-12}}{T_2} \text{ T} \quad (6.2)$$

dónde $\gamma = 1.7608 \times 10^{11} \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$.

Para la muestra virgen $\Delta B = 2.03 \pm 0.002 \text{ mT}$, mientras que para la muestra 1 es de $\Delta B = 2.01 \pm 0.003 \text{ mT}$. Esto resulta en un tiempo de relajación de $3.23 \pm 0.003 \text{ ns}$ y $3.26 \pm 0.003 \text{ ns}$ para la muestra virgen y la muestra 1 respectivamente.

Para medir la concentración de espines en ambas muestras se requiere computar el área bajo la curva del *espectro de absorción*. Este espectro es obtenido, como se mencionó anteriormente, de la integración de la curva experimental obtenida (Figura 5.17). Por lo tanto, la cantidad que necesitamos conocer requiere una doble integración a partir de los datos experimentales. Dicho espectro se muestra en la Figura 6.2.

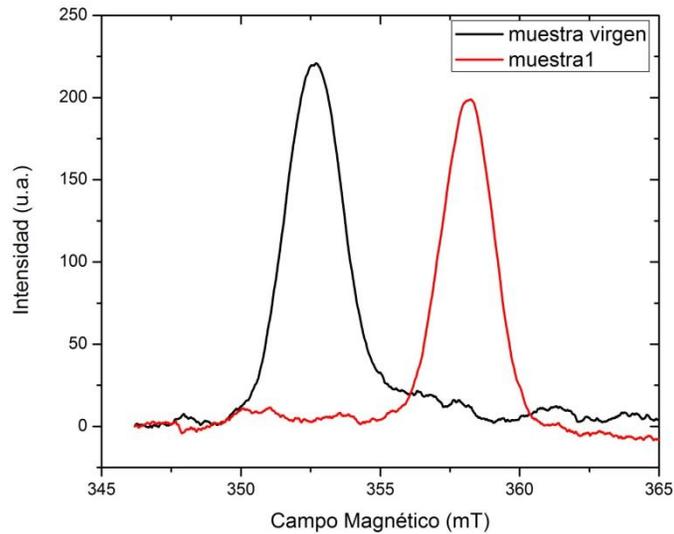


Figura 6.2. Espectros EPR de absorción, obtenidos de integrar las curvas experimentales.

Se obtiene un área de 608 u^2 para la muestra virgen, y un área de 465 u^2 para la muestra 1, es decir, un 23% menor que la de la muestra virgen. Para conocer la concentración exacta de espines que contribuyen a la señal (y por ende, la concentración de los defectos presentes en la muestra) es necesario tener un estándar medido bajo las mismas condiciones del cual se conozca la concentración de espines. Esto último no pudo ser llevado a cabo en el experimento, por lo cual sólo se cuenta con una medición de concentraciones relativas.

Las curvas de absorción permiten una mejor identificación de la posición del pico de resonancia. Se encuentra que la muestra virgen tiene el pico de resonancia en 352.68 mT ,

6.3. ESPECTROSCOPIA EPR

mientras que para la muestra 1 éste se encuentra en 358.17 mT, es decir, existe un corrimiento de 5.49 mT en la posición del pico de resonancia entre ambas muestras.

Los cristales de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ poseen características distintas dependiendo de las condiciones de formación de los mismos, y de la cantidad de carbón que esté presente como dopante. De los defectos presentes más comúnmente en estos materiales, y de los detectados por medio de los experimentos de fotoluminiscencia, el F^+ es la especie paramagnética que tiene una mayor concentración. Esto quiere decir que en los espectros EPR la mayor señal será debida a ellos. En la literatura existen discrepancias en cuanto a la caracterización de la señal EPR; encontramos que el factor-g de los centros F^+ para este tipo de cristales es de $g = 2.0065$, centrado a un campo de 347.8 mT [93], y también que $g = 2.002$ [94]. Incluso para la misma vacancia pero en ZnO se encuentra que $g = 1.9601$ [95].

Para nuestras muestras, sin embargo, se tiene que $g = 1.91$ para la muestra virgen y $g = 1.8838$ para la muestra 1. Debido a que el espectro EPR constituye una ‘firma’ del material, podemos asignar el valor obtenido como el característico para nuestras muestras.

Es sabido que el factor-g cambia para materiales nanoestructurados respecto de su valor para el mismo material ‘en bulto’. En particular, puede sufrir una reducción debido a fluctuaciones en la forma del material y a la intensificación de la dispersión espín-orbita [96,97].

Dadas las condiciones necesarias, el factor-g puede ajustarse según se requiera. El principio básico detrás del control del factor-g recae en la habilidad de controlar las barreras de potencial de un sistema cuántico dado con materiales de distintos factores-g y/o simultáneamente hacer que la función de onda del sistema entre y salga de dichas barreras [98]. Esto surge del hecho de que el factor-g efectivo de un electrón es [98]

$$g_{ef} = \int_A g_A \psi^* \psi dV_A + \int_B g_B \psi^* \psi dV_B \quad (6.3)$$

con g_A y g_B los factores-g del material que funge como pozo (A) y del que funge como barrera (B). De esta forma, si se disminuye la penetración de la función de onda dentro de la barrera el factor-g cambiará.

Davidovic y Tinkham [99] hacen notar que cuando se trabaja con nanopartículas metálicas dentro de un material, se deben tener en cuenta los efectos que puedan causar las interacciones del campo eléctrico de la partícula con las cargas presentes en ciertas trampas del material, y sus efectos de tunelaje de una a otra. De forma que si existen cargas alrededor de la partícula (satelitales), aseguran que mientras el diámetro de la partícula decrezca y el campo eléctrico se incremente, existirá un efecto de resonancia con las cargas satelitales que será más pronunciado.

En nuestros experimentos encontramos que el tiempo de relajación para la muestra 1 aumentó, indicando una interacción mayor. Esto podría deberse a que las nanopartículas de Au se encuentran cercanas a los centros F^+ estudiados, y entonces se da una interacción tal como describen Davidovic y Tinkham. Así se puede explicar el decremento del factor-g para la muestra implantada.

Sin embargo, para las muestras 0 y 2, que también tienen oro implantado, el espectro EPR no mostró ninguna resonancia. Especulamos que de haberse podido detectar, estas resonancias mostrarían ciertos pasos intermedios de evolución entre las dos que se muestran en la Figura 5.17. Desconocemos las causas de que dichas resonancias no hayan podido ser identificadas.

6.4 Recapitulación

Como ya se mencionó en la sección 2.1, hay varias causas y mecanismos adjudicados al aumento de la emisión y absorción de un material luminiscente.

Kühn et al [24] demostraron el aumento de la fluorescencia de una molécula debido al acoplamiento con el campo cercano de una nanopartícula de oro, encontrando un aumento óptimo que depende de la distancia molécula-nanopartícula, y también de la longitud de onda de excitación, encontrando para esta última una mejor respuesta si se encuentra dentro del rango de la resonancia del plasmón.

En general, son estudios donde se encuentra que el aumento en la emisión es debido a un acoplamiento del campo incidente con la resonancia del plasmón [20, 22, 24]. En otros casos, lo que se obtiene es la amplificación por el acoplamiento al plasmón de la propia emisión de la molécula en cuestión, previa excitación con una longitud de onda específica para que exista la luminiscencia de dicha molécula [104]. Uno de los estudios mencionados [23] presenta un efecto de intensificación de la luminiscencia aún incluso excitando fuera de la región de resonancia del plasmón.

En nuestro caso, encontramos algo ligeramente distinto. Aunque excitamos fuera de la resonancia del plasmón, observamos un aumento en la fotoluminiscencia de las muestras implantadas. Y creemos que este aumento es causado de algún modo por la presencia de las nanopartículas.

Del espectro de absorción tenemos, por una parte, que la implantación sí parece generar una mayor cantidad de defectos en la red cristalina del material, pues observamos, para la muestra 2 por ejemplo (figura 5.2), que se ha incrementado la absorción de las bandas de los

6.4. RECAPITULACIÓN

defectos. Sin embargo, el tratamiento térmico tiende a pasivar estos defectos creados por la implantación (comparar absorción de la muestra1 y muestra2).

Esto nos habla de un posible aumento en la sección transversal de absorción de defectos por la presencia de las nanopartículas, por una amplificación del campo cercano, si bien no en la zona de resonancia del plasmón, como ya lo mencionamos.

Una prueba más de la interacción de estas nanopartículas con los defectos en las muestras, en particular con los centros F^+ , la da el corrimiento del pico de resonancia en EPR (figuras 5.17 y 6.2), y la concentración relativa de defectos: por EPR tenemos que la concentración de centros F^+ en la muestra1 es menor que la concentración de los mismos en la muestra virgen (la razón de las dichas concentraciones es 0.76), pero de la fórmula de Smakula, que asume que los picos en el espectro de absorción son causados enteramente por concentraciones de defectos, tenemos un resultado contrario, que nos dice que la razón de concentraciones es de 2.74 (Tabla 6.1). Evidenciando esto que los picos en los espectros de absorción no son enteramente debidos a la presencia de mayor o menor cantidad de defectos, sino que se está presentando alguna interacción con las nanopartículas.

Respecto del aumento en la fotoluminiscencia, para los centros F el factor de aumento es prácticamente el mismo. El espectro de absorción de las muestras para esta banda resulta, también, tener un valor muy semejante en todas las muestras. Los experimentos de tiempos de vida de este centro en las muestras implantadas y en la muestra virgen apuntan a que su valor no ha cambiado. Esto nos dice que no existe ningún cambio en la tasa de emisión radiativa, y el aumento de la fotoluminiscencia se explica por el aumento en la absorción de estos centros.

La banda de absorción de los centros F^+ , también tiene un comportamiento parecido a la de los centros F: la muestra2 presenta la mayor absorción, y el tratamiento térmico tiende a pasivar estos defectos. No obstante, en la respuesta de luminiscencia sí se presenta un aumento diferente entre las muestras implantadas. Mayor para la muestra 1, luego para la muestra2 y finalmente la muestra0. Esto nos hace creer que, al menos para estos centros, no sólo se ha incrementado la sección transversal de absorción, sino que la tasa radiativa de los centros F^+ también ha cambiado –ha aumentado– por efecto de las nanopartículas. Afirmamos también que esto tiene que ver con las distancias a los centros de color a las que se forman las nanopartículas, estando más cerca las NPs de los centros F^+ que de los centros F, y correspondientemente, a una distancia más óptima para la muestra1, luego para la muestra2, y por último para la muestra0.

Capítulo 7

Conclusiones y perspectivas

Se pudo caracterizar de manera bastante detallada el espectro de fotoluminiscencia para los dosímetros comerciales de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, tanto la muestra virgen como los que fueron implantados con nanopartículas de oro. Por medio de estos experimentos, y de los llevados a cabo mediante absorción óptica, se determinaron las diversas bandas de absorción y de emisión de estos dosímetros.

Encontramos que son dos bandas las que presentan la mayor respuesta de fotoluminiscencia, debidas a defectos de la red cristalina del material, los cuales se encuentran presentes previos a la irradiación iónica, que son las de los centros F y F^+ . Los primeros poseen una banda de absorción y emisión en ~ 203 nm y ~ 410 nm, respectivamente; los últimos tienen tres bandas de absorción en ~ 206 , 228 y 256 nm y una de emisión en ~ 328 nm.

Así mismo, por medio de los experimentos de absorción, se observó la característica resonancia del plasmón para nanopartículas de oro, siendo ésta más intensa para la muestra sometida a una mayor afluencia de iones, y más extendido para las muestras sometidas a tratamiento térmico.

Para las muestras implantadas se registró un aumento en la intensidad de la fotoluminiscencia en ambas bandas, siendo más significativo este efecto para la banda correspondiente a los centros F^+ . Este efecto es fuertemente dependiente de la longitud de onda con que se excite la muestra, y el factor de amplificación que se obtuvo en la banda F fue de 1.5 en promedio, para un rango de excitación de 210-240 nm. En un rango de excitación de 210-270 nm, se obtuvieron distintos factores de amplificación para la banda

F^+ , llegando a alcanzar un máximo de 10 para la excitación en 228 nm, en la muestra sometida a una mayor afluencia de iones y a un mayor tratamiento térmico.

Ahora bien, se debe conocer con precisión la naturaleza de estos cambios. Si es que han sido inducidos por la irradiación iónica, o es que se deben a la presencia misma de las nanopartículas. Para dar respuesta a esta cuestión se utilizó espectroscopía EPR, y se estudió la fotoluminiscencia resuelta en el tiempo.

En el primero de dichos experimentos se obtienen como resultados principales el llamado factor de Landé ó factor-g para las especies paramagnéticas de las muestras, que en nuestro caso, son los centros F^+ , así como una medida de la concentración de los mismos; y el segundo nos permite conocer el tiempo de vida de los centros F.

El factor-g obtenido para la muestra virgen es mayor ($g = 1.91$) que el que se obtiene para la muestra implantada que arroja mejores resultados en fotoluminiscencia (muestra1, $g = 1.88$). Las concentraciones de defectos son muy similares, siendo superior para la muestra virgen, poniendo así en evidencia el efecto del tratamiento térmico. Por su parte, el tiempo de vida del centro F en la muestra virgen es de 35ms, mientras para las muestras implantadas no se presenta una disminución significativa.

Los resultados de ambos experimentos, sin ser absolutamente conclusivos, nos sugieren que es bastante probable que la amplificación de la luminiscencia de las muestras se deba a un efecto de intensificación por campo cercano, toda vez que no se encontró una disminución significativa en el tiempo de vida de los centros F en las muestras implantadas, pero la disminución del factor-g para los centros F^+ , aunado a los resultados de concentración de defectos, son indicativos de que ha habido un cambio en las muestras por la introducción de las nanopartículas en los dosímetros.

Todo ello sustenta nuestra hipótesis de que las nanopartículas se forman más cerca de los centros F^+ que de los centros F.

Quedan por realizar estudios de fotoluminiscencia sobre la emisión del centro F^+ , con luz polarizada. Dado que la emisión del centro F^+ está relacionada con tres bandas de absorción, mismas que son sensibles a distintas polarizaciones de la luz, es un camino interesante aún por investigar, y observar si el incremento de la fotoluminiscencia se sigue presentando para todas las polarizaciones, o si incluso se logra un mayor aumento excitando bajo cierta polarización.

Una determinación precisa por micrografías TEM para conocer con precisión los tamaños de las nanopartículas presentes en los dosímetros se hace necesario también, así como un estudio teórico a partir de la teoría de Maxwell-Garnett, o alguna otra aproximación de campo cercano que nos permita contrastar los resultados aquí obtenidos.

Queda también por probar la funcionalidad de los dosímetros ante la técnica de OSL, para la cual se utilizan excitaciones en 514-532 nm, las cuales están en la región de resonancia del plasmón de superficie en nuestras muestras.

Bibliografía

- [1] Donald C. O'Shea, "Introduction to Lasers and Their Applications", Addison-Wesley Publishing Company, MA. (1977)
- [2] M. E. Lines, "The Search for Very Low Loss Fiber-Optic Materials", *Science* **226**, 663. (1984)
- [3] P. L. Gourley, "Microstructured Semiconductor Lasers for High-Speed Information Processing", *Nature* **371**, 571. (1994)
- [4] R. D. Meade *et al*, "Novel Applications of Photonic Band Gap Materials: Low-loss Bends and High Q Cavities", *J. Appl. Phys.* **75**, 4753. (1994)
- [5] S. M. Block, "Making Light Work with Optical Tweezers", *Nature* **360**, 493. (1992)
- [6] M. Salerno *et al*, "Plasmon Polaritons in Metal Nanostructures: the Optoelectronic Route to Nanotechnology", *Opto-Electronics Review* **10**, 217. (2002)
- [7] M. L. Brongersma, V. M. Shalaev, "The Case for Plasmonics", *Science* **328**, 440 (2010)
- [8] C. Girard, A. Dereux, "Near-Field Optics Theories", *Rep. Prog. Phys.* **59**, 657. (1996)
- [9] P. N. Prasad, "Nanophotonics", John Wiley & Sons, Inc., NJ. (2004)
- [10] E. Ozbay, "Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions", *Science* **311**, 189 (2006)
- [11] E. Kretschmann, H. Raether, "Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light". *Z. Naturforschung*, **23A**, 2135. (1968)
- [12] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, A. A. Maradudin, "Nano-optics of surface Plasmon polaritons", *Phys. Rep.* **408**, 131 (2005)
- [13] S. A. Maier, "Plasmonics: Fundamentals and Applications", Springer, NY. (2007)

- [14] S. A. Maier, H. A. Atwater, "Plasmonics: Localization and Guiding of Electromagnetic Energy in Metal/dielectric Structures", *J. App. Phys.* **98**, 011101. (2005)
- [15] K. L. Kelly *et al.*, "The Optical Properties of Metal Nanoparticle: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment", *J. Phys. Chem. B* **107**, 668. (2003)
- [16] A. L. Gonzalez *et al.*, "Optical Absorbance of Colloidal Suspensions of Silver Polyhedral Nanoparticles", *J. Phys. Chem. B* **109**, 17512. (2005)
- [17] C. Noguez, "Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment", *J. Phys. Chem. C* **111**, 3806. (2007)
- [18] A. L. González, J. A. Reyes-Esqueda, C. Noguez, "Optical Properties of Elongated Noble Metal Nanoparticles", *J. Phys. Chem. C* **112**, 7356. (2008)
- [19] C. Noguez, "Optical Properties of Isolated and Supported Metal Nanoparticles", *Opt. Mat.* **27**, 1204. (2005)
- [20] R. M. Amos, W. L. Barnes, "Modification of the Spontaneous Emission Rate of Eu³⁺ Ions Close to a Thin Metal Mirror", *Phys. Rev. B* **55**, 7249. (1997)
- [21] E. Dulkeith *et al.*, "Fluorescence Quenching of Dye Molecules near Gold Nanoparticles: Radiative and Nonradiative Effects", *Phys. Rev. Lett.* **89**, 203002. (2002)
- [22] J. N. Farahani *et al.*, "Single Quantum Dot Coupled to a Scanning Optical Antenna: A Tunable Superemitter", *Phys. Rev. Lett.* **95**, 017402. (1995)
- [23] P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny, "Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence", *Phys. Rev. Lett.* **96**, 113002. (2006)
- [24] S. Kühn *et al.*, "Enhancement of Single-Molecule Fluorescence Using a Gold Nanoparticle as an Optical Nanoantenna", *Phys. Rev. Lett.* **97**, 017402. (2006)
- [25] P. Mühlischlegel *et al.*, "Resonant Optical Antennas", *Science* **308**, 1607. (2005)
- [26] H. Mertens, A. F. Koenderink, A. Polman, "Plasmon-Enhanced Luminescence near Noble-Metal Nanospheres: Comparison of Exact Theory and an improved Gersten and Nitzan Model", *Phys. Rev. B* **76**, 115123. (2007)
- [27] D. J. Griffiths, "Introduction to Quantum Mechanics", Prentice Hall, NJ. (1994)
- [28] P. Bharadwaj, B. Deutsch, L. Novotny, "Optical Antennas", *Adv. Opt. Phot.* **1**, 438. (2009)
- [29] M. Fox, "Quantum Optics: An Introduction", Oxford University Press, NY. (2006)
- [30] J. D. Jackson, "Classical Electrodynamics", John Wiley & Sons, Inc., NY. (1999)

BIBLIOGRAFÍA

- [31] R. Ruppin, "Decay of an Excited Molecule Near a Small Metal Sphere", *J. Chem. Phys.* **76**, 1681. (1982)
- [32] Y. S. Kim, P.T. Leung, T. F. George, "Classical Decay Rates for Molecules in the Presence of a Spherical Surface: A Complete Treatment", *Surf. Sci.* **95**, 1. (1988)
- [33] J. Gersten, A. Nitzan, "Spectroscopic Properties of Molecules Interacting with Small Dielectric Particles", *J. Chem. Phys.* **75**, 1139. (1981)
- [34] L. Novotny, "Effective Wavelength Scaling for Optical Antennas", *Phys. Rev. Lett.* **98**, 266802. (2007)
- [35] V. Giannini *et al.*, "Controlling Light Localization and Light-Matter Interactions with Nanoplasmonics", *Small* **6**, 2498. (2010)
- [36] E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov, V. Pishchik, "Sapphire. Material, Manufacturing, Applications", Springer, NY. (2009)
- [37] R. H. French, "Electronic Band Structure of Al₂O₃, with Comparison to AlON and AlN", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 477. (1990)
- [38] P. S. Santos, H. S. Santos, S. P. Toledo, "Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies", *Mat. Res.* **3**, 104. (2000)
- [39] F. T. Gamble, *et al.*, "Electron-Spin Resonances in Reactor Irradiated Aluminum Oxide", *Phys. Rev.* **138**, 577A. (1965)
- [40] Shang Di Mo, "Electronic and Optical Properties of θ -Al₂O₃ and Comparison to α -Al₂O₃", *Phys. Rev. B* **57**, 15219. (1998)
- [41] K. H. Lee, J. H. Crawford, Jr., "Electron Centers in single-crystal Al₂O₃", *Phys. Rev. B.* **15**, 4065. (1977)
- [42] B. D. Evans, M. Stapelbroek, "Optical Properties of the F⁺ Center in Crystalline Al₂O₃", *Phys. Rev. B.* **18**, 7089. (1978)
- [43] Huntley, Godfrey-Smith, Thewalt, 1985, citado en E. G. Yukihara, S. W. S. McKeever, "Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, Inc., UK. (2011)
- [44] M. S. Akselrod, *et al.*, "Highly Sensitive Thermoluminescent Anion-defect α -Al₂O₃:C Single Crystal Detectors", *Rad. Prot. Dos.* **33**, 119. (1990)
- [45] M. S. Akselrod, V. S. Kortov, "Thermoluminescent and Exoemission Properties of New High-Sensitivity TLD α -Al₂O₃:C Crystals", *Rad. Prot. Dos.* **33**, 123. (1990)
- [46] M. S. Akselrod, V. S. Kortov, E. A. Gorelova, "Preparation and Properties of α -Al₂O₃:C", *Rad. Prot. Dos.* **47**, 159. (1993)

- [47] B. G. Markey, L. E. Colyott, S. W. S. McKeever, “Time-resolved Optically Stimulated Luminescence from $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ ”, *Rad. Meas.* **24**, 457. (1995)
- [48] E. G. Yuhikara, S. W. S. McKeever, “Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications”, John Wiley & Sons, Inc., UK. (2011)
- [49] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics”, John Wiley & Sons, NJ. (2005)
- [50] R. J. D. Tilley, “Defects in Solids”, John Wiley & Sons, NJ. (2008)
- [51] F. Agulló-López, C. R. A. Catlow, P. D. Townsend, “Point Defects in Materials”, Academic Press, Londres. (1988)
- [52] P.D. Townsend, P. J. Chandler, L. Zhang, “Optical Effects of Ion Implantation”, Cambridge University Press, NY. (1994)
- [53] E. W. J. Mitchell, J. D. Rigden, P. D. Townsend, “The Anisotropy of Optical Absorption Induced in Sapphire by Neutron and Electron Irradiation”, *Philos. Mag.* **5**, 1013. (1960)
- [54] P. W. Levy, “Color Centers and Radiation-Induced Defects in Al_2O_3 ”, *Phys. Rev.* **123**, 1226. (1961)
- [55] J. H. Crawford, *Semicond. Insul.* **5**, 599. (1983)
- [56] H. H. Tippins, “Charge Transfer Spectra of Transition-Metal Ions in Corundum”, *Phys. Rev. B* **1**, 126. (1970)
- [57] K. H. Lee, J. H. Crawford, Jr., “Luminescence of the F Center in Sapphire”, *Phys. Rev. B* **19**, 3217. (1979)
- [58] K. Atobe, N. Nishimoto, M. Nakagawa, “Irradiation-Induced Aggregate Centers in Single Crystals Al_2O_3 ”, *Phys. Status Solidi A* **89**, 155. (1985)
- [59] M. J. Springis, J. A. Valbis, “Visible Luminescence of Colour Centres in Sapphire”, *Phys. Status Solidi B* **123**, 335. (1984)
- [60] L. Botter-Jensen, S. W. S. McKeever, A. G. Wintle, “Optically Stimulated Luminescence Dosimetry”, Elsevier, Amsterdam. (2003)
- [61] Y. Zorenko, et al., “Luminescence of F⁺ and F Centers in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ Oxide Compounds”, *Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **15**, 012060. (2010)
- [62] G. Molnár, et al., “Photoluminescence and Thermoluminescence of Titanium Ions in Sapphire Crystals”, *Rad. Meas.* **33**, 663. (2001)
- [63] V. E. Pelenyov, V. S. Kortov, I. I. Milman, “The Interaction of Deep Traps in Anion-Defective $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”, *Rad. Meas.* **33**, 629. (2001)

BIBLIOGRAFÍA

- [64] G. Erfurt, et al., “Radioluminescence (RL) Behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ -potential for Dosimetric Applications”, *Rad. Meas.* **32**, 735. (2000)
- [65] G. P. Summers, “Thermoluminescence in Single Crystal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ ”, *Rad. Prot. Dos.* **8**, 69. (1984)
- [66] X. Yang et al., “Influence of Carbon on the Thermoluminescence and Optically Stimulated Luminescence of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ Crystals”, *J. App. Phys.* **104**, 123112. (2008)
- [67] M. Nastasi, J. W. Mayer, “Ion Implantation and Synthesis of Materials”, Springer, NY. (2006)
- [68] A. L. Stepanov, et al., “Ion Synthesis and Optical Properties of Gold Nanoparticles in an Al_2O_3 Matrix”, *Tech. Phys.* **51**, 1474. (2006)
- [69] E. Cattaruzza, F. Gonella, “Metal Nanoclusters by Ion Implantation”, en: H. S. Nalwa (Ed), *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.5, American Scientific Publishers, pp. 369-385. (2004)
- [70] P. E. Mota Santiago, “Nucleación y Crecimiento de Nanopartículas Metálicas en Zafiro”, Tesis para obtener el título de Físico, FC, UNAM. (2010)
- [71] J. M. Cabrera, F. J. López, F. Agulló-López, “Óptica Electromagnética: Fundamentos”, Addison-Wesley Iberoamericana, NY. (1993)
- [72] C. F. Bohren, D. R. Huffman, “Absorption and Scattering of Light by Small Particles”, John Wiley & Sons, NY. (1998)
- [73] M. Born, E. Wolf, “Principles of Optics”, Pergamon Press, NY. (2007)
- [74] R. C. Fernández Hernández, “Espectroscopía no lineal en nanocompositos isotrópicos y anisotrópicos de Au y Ag”, Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias, IF, UNAM. (2010)
- [75] A. Bautista Salvador, “Absorción Óptica como Método de Seguimiento en el Control del Tamaño de Nanopartículas de Au y Ag soportadas en Al_2O_3 y TiO_2 ”, Tesis para obtener el título de Físico, FC, UNAM. (2006)
- [76] A. Oliver, et al., “Metallic Nanoparticle Formation in Ion-implanted Silica after Thermal Annealing in Reducing or Oxidizing Atmospheres”, *Nuc. Inst. Meth. Phys. Res. B* **191**, 333. (2002)
- [77] O. Peña, et al., “Determination of the Size Distribution of Metallic Nanoparticles by Optical Extinction Spectroscopy”, *App. Opt.* **48**, 566. (2009)

- [78] M. C. Aznar, “Real-time *in vivo* Luminescence Dosimetry in Dadiotherapy and Mammography using $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ ”, tesis para obtener el grado de Ph.D., University of Copenhagen, Dinamarca. (2005)
- [79] L. Botter-Jensen, S. W. S. McKeever, A. G. Wintle, “Optically Stimulated Luminescence Dosimetry”, Elsevier, Amsterdam. (2003)
- [80] J. R. Lakowicz, “Principles of Fluorescence Spectroscopy”, Springer, 2006. (Baltimore, Maryland)
- [81] J. A. Weil, J. R. Bolton, “Electron Paramagnetic Resonance: Elemental Theory and Practical Applications”, John Wiley & Sons, Inc., NJ. (2007)
- [82] D. L. Griscom, “Electron Spin Resonance in Glasses”, *J. Non-Cryst. Sol.* **40**, 211. (1980)
- [83] E. A. Kotomin, A. I. Popov, “Radiation-induced Point Defects in Simple Oxides”, *Nuc. Inst. Meth. Phys. Res. B* **141**, 1. (1998)
- [84] C. Marques, et al., “Optical Changes Induced by High Fluence Implantation of Au Ions on Sapphire”, *Nuc. Inst. Meth. Phys. Res. B* **218**, 139. (2004)
- [85] E. Alves, et al., “Ion Beam Processing of Sapphire Single Crystals”, *Surf. Coat. Technol.* **203**, 2357. (2009)
- [86] Y. Song, et al., “Color Center Formation in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Induced by High Energy Heavy Ions”, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B* **254**, 268. (2007)
- [87] K. R. Nagabhushana, et al., “Luminescence Studies on Swift Heavy Ion Irradiated Nanocrystalline Aluminum Oxide”, *J. Lum.* **131**, 764. (2011)
- [88] M. Itou, A. Fujiwara, T. Uchino, “Reversible Photoinduced Interconversion of Color Centers in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Prepared under Vacuum”, *J. Phys. Chem. C* **113**, 20949. (2009)
- [89] C. Dalmaso, et al., “Radiation Damage Induced by Krypton Ions in Sintered $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”, *Rad. Prot. Dos.* **119**, 222. (2006)
- [90] E. Alves, et al., “Structural and Optical Studies of Co and Ti Implanted Sapphire”, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B* **207**, 55. (2003)
- [91] P. W. M. Jacobs, E. A. Kotomin, A. Stashans, “Modelling of Point Defects in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”, *Rad. Eff. Def. Solids* **134**, 87. (1995)
- [92] G. R. Eaton, et al., “Quantitative EPR”, Springer-Verlag/Wien, Germany. (2010)
- [93] G. Wang, et al., “Radiation Resistance of Synthetic Sapphire Cristal Irradiated by Low-Energy Neutron Flux”, *Cryst. Res. Technol.* **44**, 995. (2009)

BIBLIOGRAFÍA

- [94] V. S. Kiiko, et al., “Paramagnetic Defects in Aluminum Oxide Nanopowders and Ceramics Based on this Powders”, *Glass and Ceramics* **58**, 111. (2001)
- [95] T. Gao, et al., “Photoluminescence of ZnO nanoparticles Loaded into Porous Anodic Alumina Hosts”, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 12651. (2002)
- [96] A. Cehovin, C. M. Canali, A. H. MacDonald, “Orbital and Spin Contributions to the g Tensors in Metal Nanoparticles”, *Phys. Rev. B* **69**, 045411. (2004)
- [97] P. W. Brouwer, X. Waintal, B. I. Halperin, “Fluctuating Spin g-Tensor in Small Metal Grains”, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 369. (2000)
- [98] G. Medeiros-Ribeiro, E. Ribeiro, H. Westfahl Jr., “g-Factor Engineering and Control in Self-Assembled Quantum Dots”, *Appl. Phys. A* **77**, 725. (2003)
- [99] D. Davidovic, M. Tinkham, “Fine Structure in the Energy Spectra of Ultrasmall Au Nanoparticles”, *Phys. Rev. B* **61**, 16359. (2000)
- [100] J. G. Solé, L. E. Bausá, D. Jaque, “An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids”, John Wiley & Sons, Ltd., Sussex, England. (2005)
- [101] V. H. Whitley, S. W. S. McKeever, “Photoionization of Deep Centers in Al₂O₃”, *J. Appl. Phys.* **87**, 249. (2000)
- [102] V. A. Skuratov, “Luminescence of LiF and α -Al₂O₃ crystals under high density excitation”, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B* **146**, 385. (1998)
- [103] T. Aisaka, M. Fujii, S. Hayashi, “Enhancement of Upconversion Luminescence of Er-Doped Al₂O₃ Films by Ag Islands Films”, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 132105. (2008)
- [104] H. Mertens, A. Polman, “Plasmon-Enhanced Erbium Luminescence”, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 211107. (2006)
- [105] T. L. Alford, et al., “Fundamentals of Nanoscale Film Analysis”, Springer, NY. (2007)
- [106] M. Mayer, “Rutherford Backscattering Spectrometry”, *Lectures given at the Workshop on Nuclear Data for Science and Technology: Materials Analysis*, Trieste. (2003)

Anexos

Anexo 1. Espectros de fotoluminiscencia en el rango de 210-270 nm

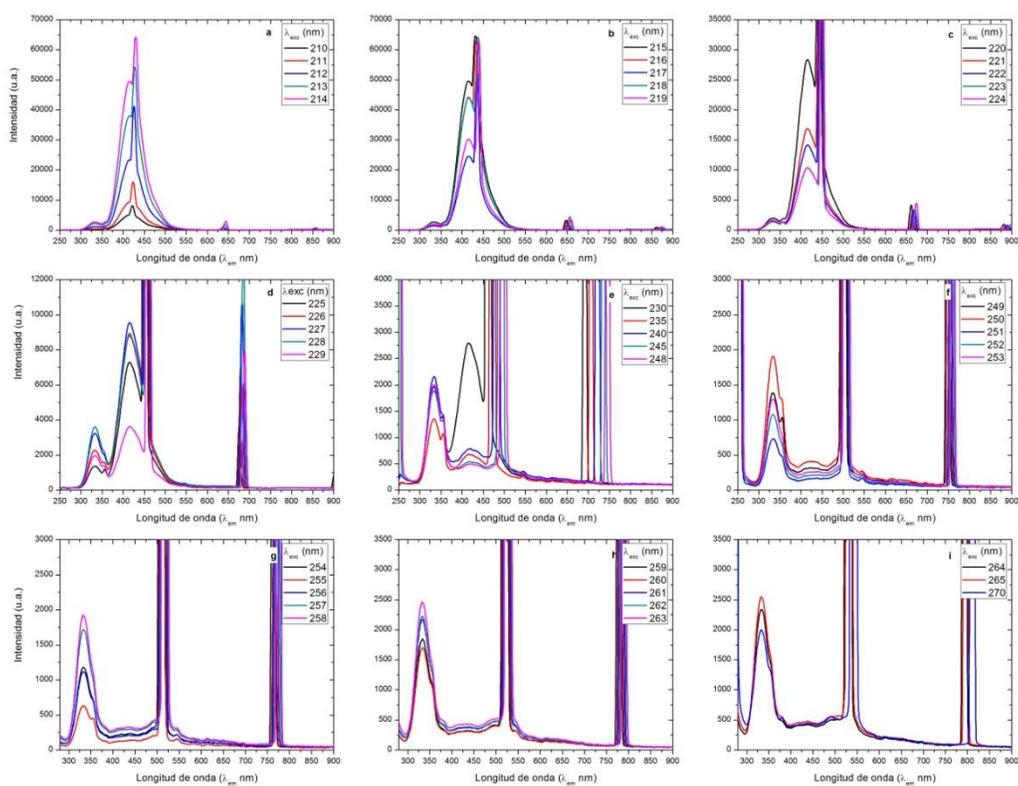


Figura A1.1. Espectros de fotoluminiscencia para la muestra virgen, rango de excitación de 210-270 nm.

ANEXO 1. ESPECTROS DE FOTOLUMINISCENCIA EN EL RANGO DE 210-270 nm

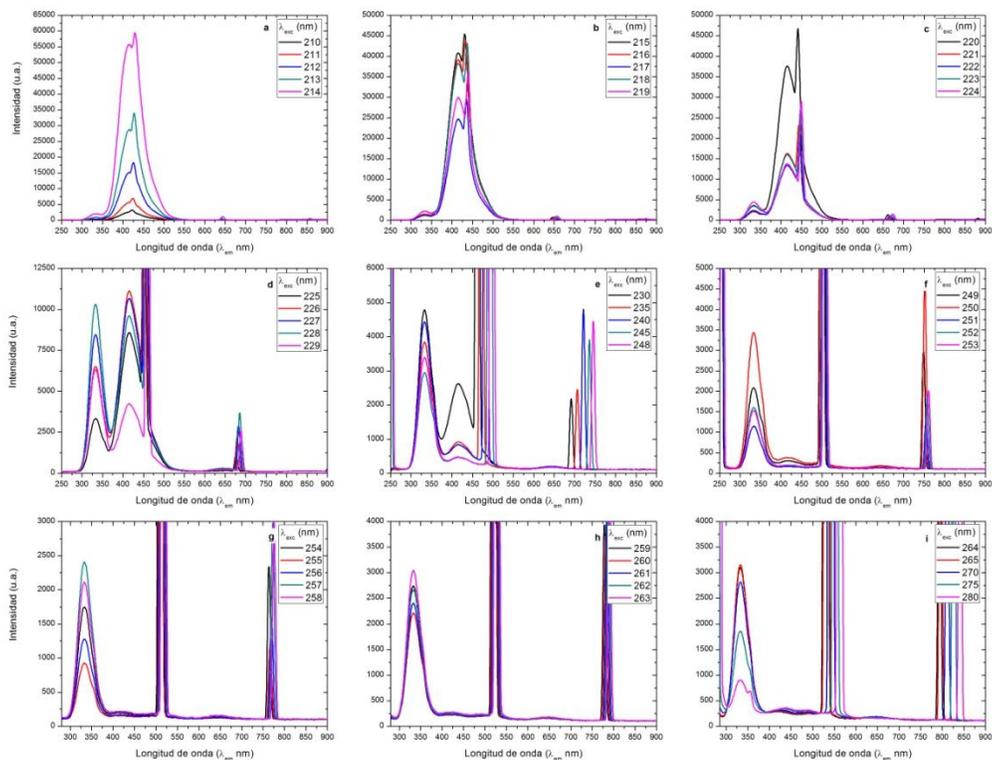


Figura A1.2. Espectros de fotoluminiscencia para la muestra0, rango de excitación de 210-270 nm.

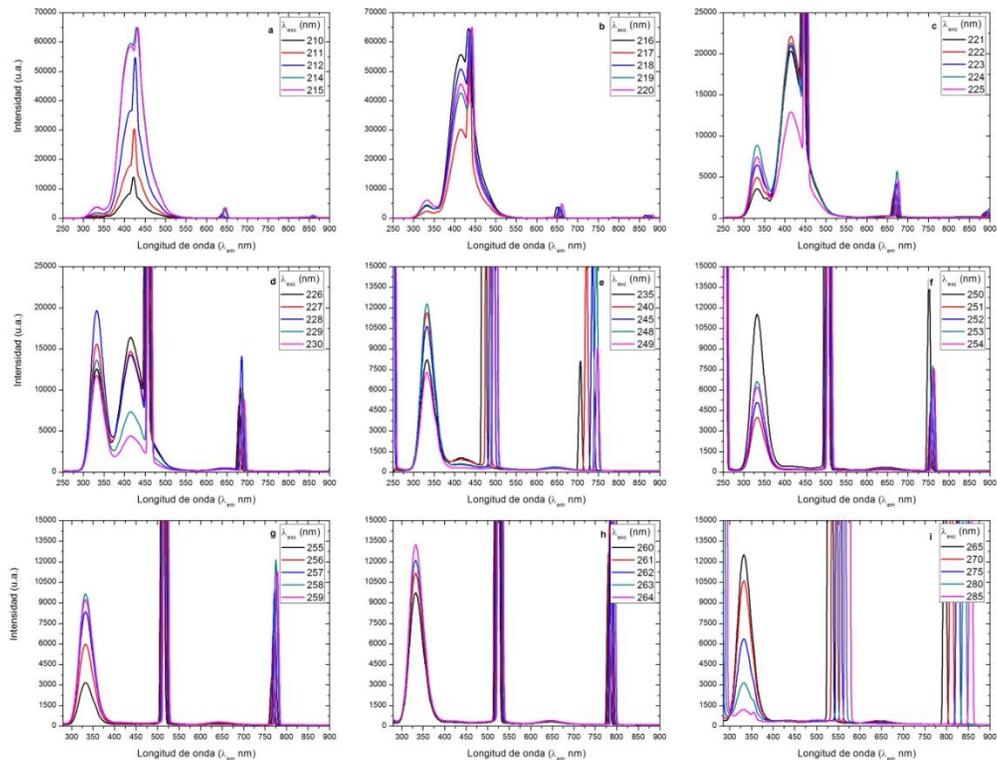


Figura A1.3. Espectros de fotoluminiscencia para la muestra1, rango de excitación de 210-270 nm.

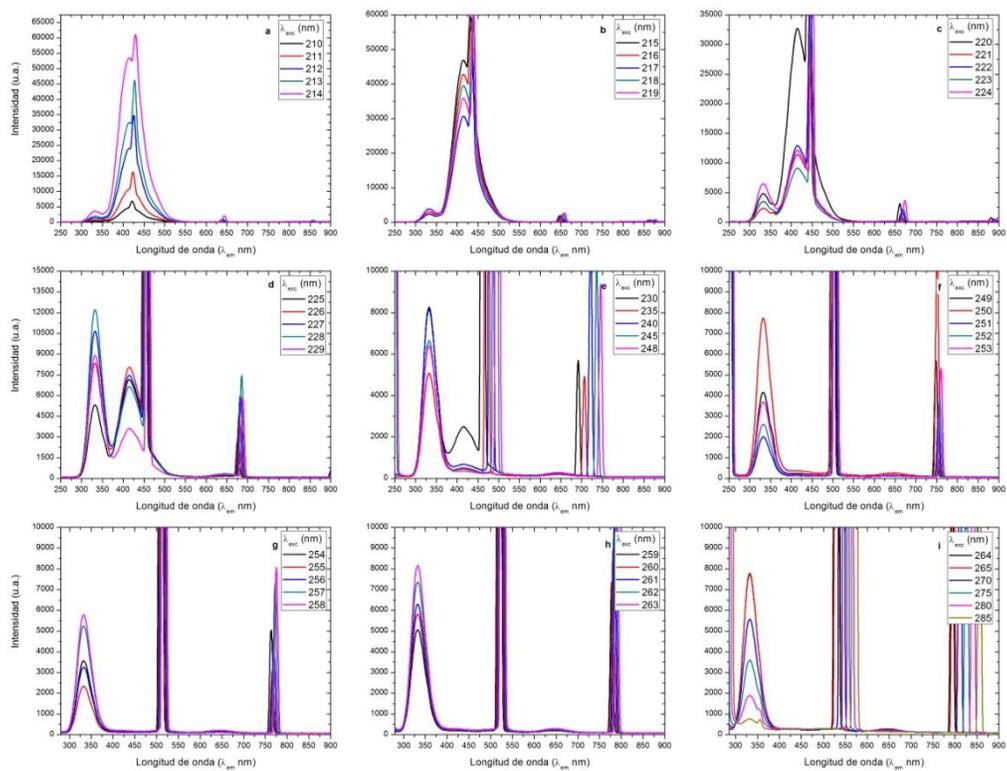


Figura A1.4. Espectros de fotoluminiscencia para la muestra2, rango de excitación de 210-270 nm.

Anexo 2. Espectros de fotoluminiscencia en el rango de 270-340 nm

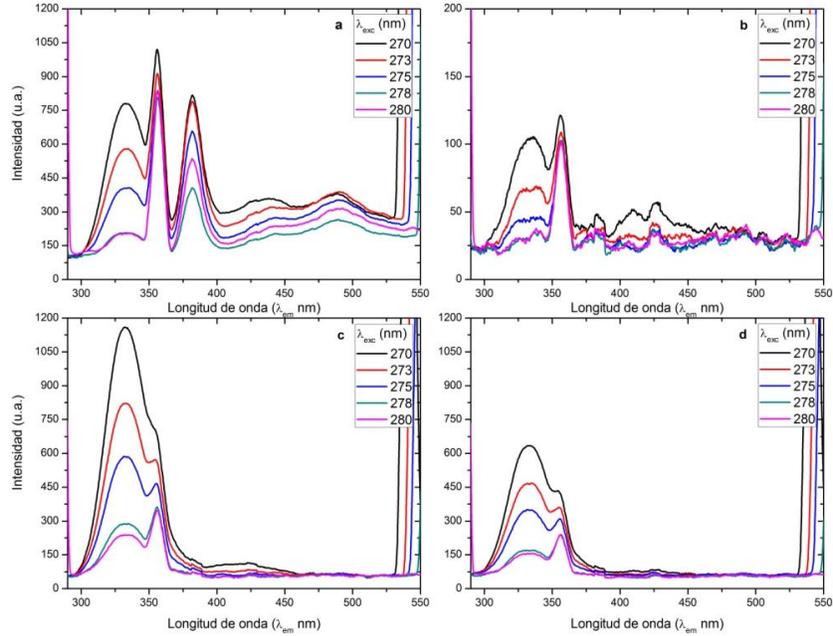


Figura A2.1. Espectros de fotoluminiscencia para la muestra virgen (a) y las muestras implantadas: muestra0 (b), muestra1 (c) y muestra2 (d); en longitudes de onda de excitación de 270-280 nm.

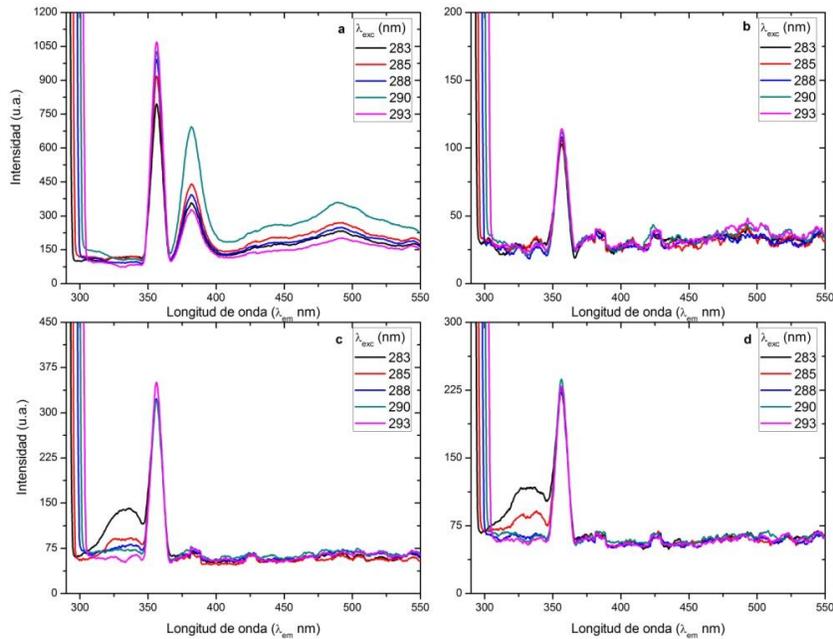


Figura A2.2. Espectros de fotoluminiscencia para la muestra virgen (a) y las muestras implantadas: muestra0 (b), muestra1 (c) y muestra2 (d); en longitudes de onda de excitación de 283-293 nm.

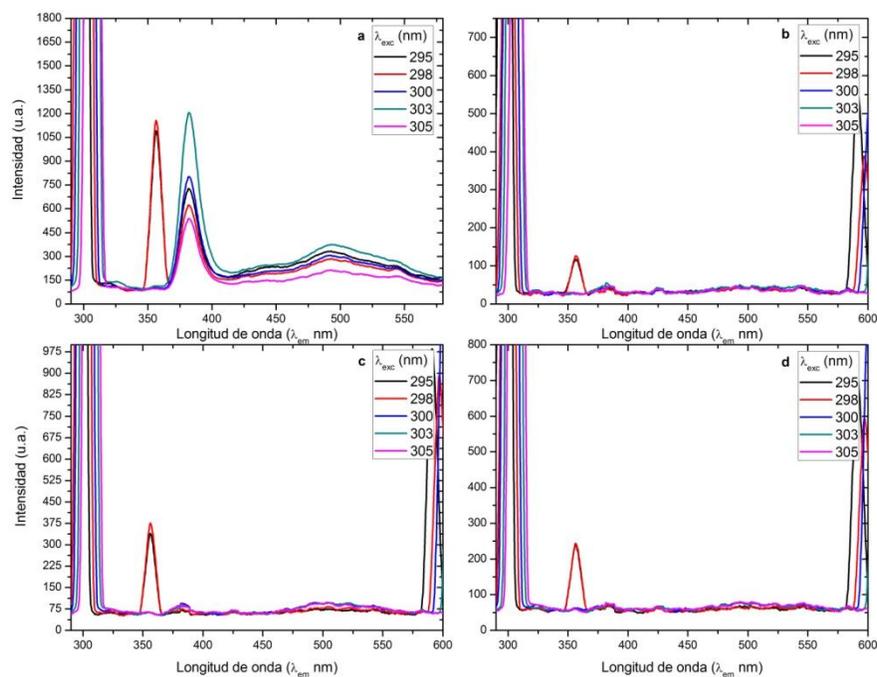


Figura A2.3. Espectros de fotoluminiscencia para la muestra virgen (a) y las muestras implantadas: muestra0 (b), muestra1 (c) y muestra2 (d); en longitudes de onda de excitación de 295-305 nm.

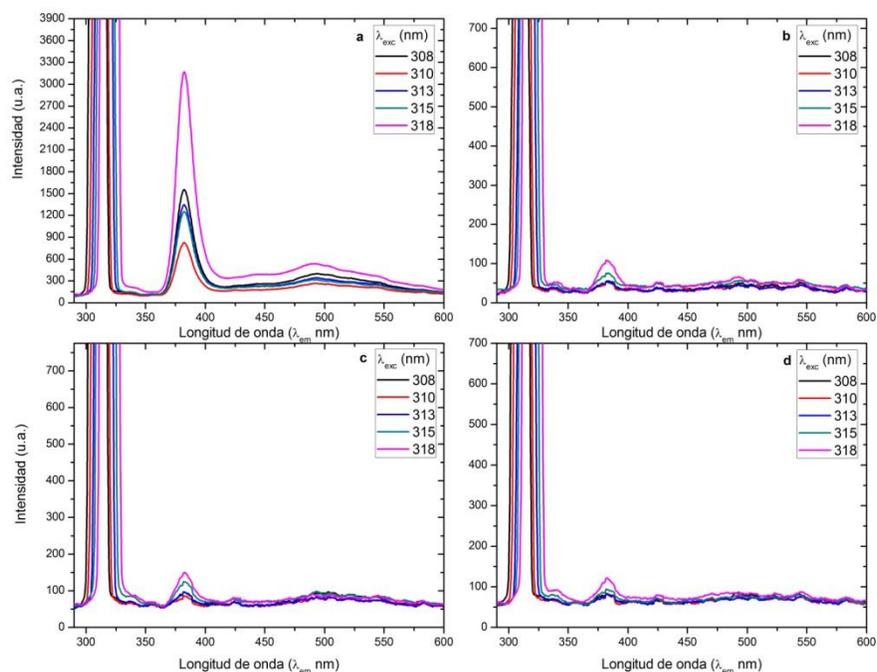


Figura A2.4. Espectros de fotoluminiscencia para la muestra virgen (a) y las muestras implantadas: muestra0 (b), muestra1 (c) y muestra2 (d); en longitudes de onda de excitación de 308-318 nm.

ANEXO 2. ESPECTROS DE FOTOLUMINISCENCIA EN EL RANGO DE 270-340 nm

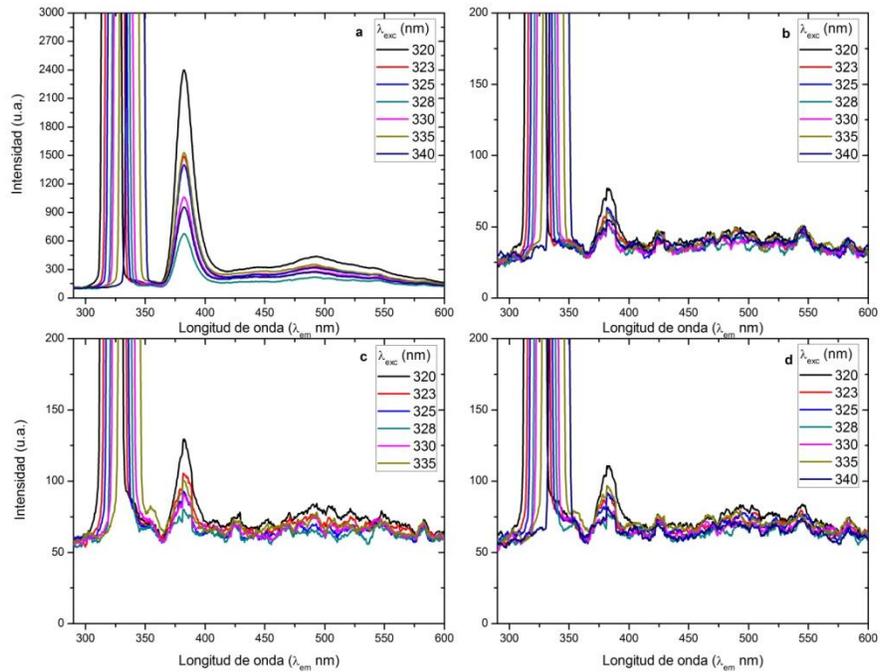


Figura A2.5. Espectros de fotoluminiscencia para la muestra virgen (a) y las muestras implantadas: muestra0 (b), muestra1 (c) y muestra2 (d); en longitudes de onda de excitación de 320-340 nm.

Anexo 3. Espectros de fotoluminiscencia en el rango de 420-600 nm

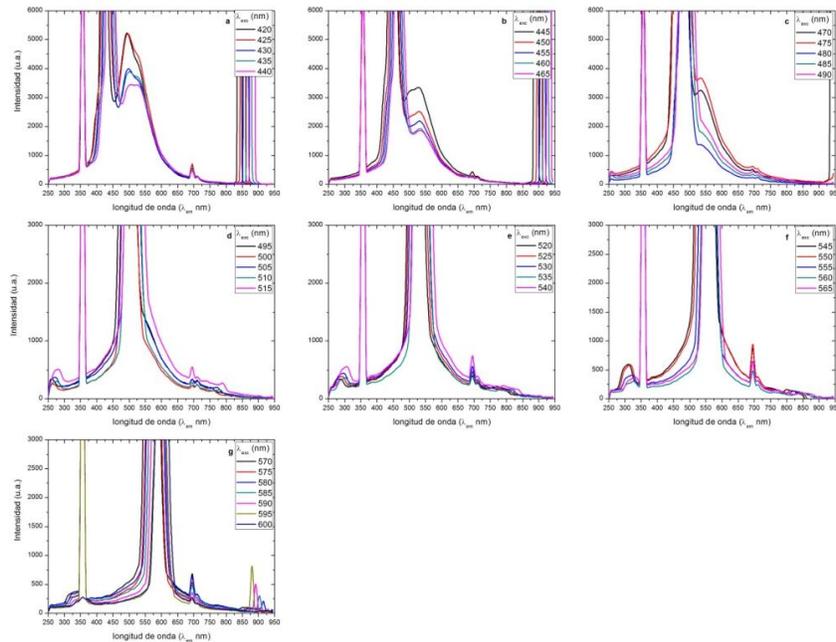


Figura A3.1. Espectros de fotoluminiscencia para la muestra virgen en un rango de excitación de 420- 600 nm.

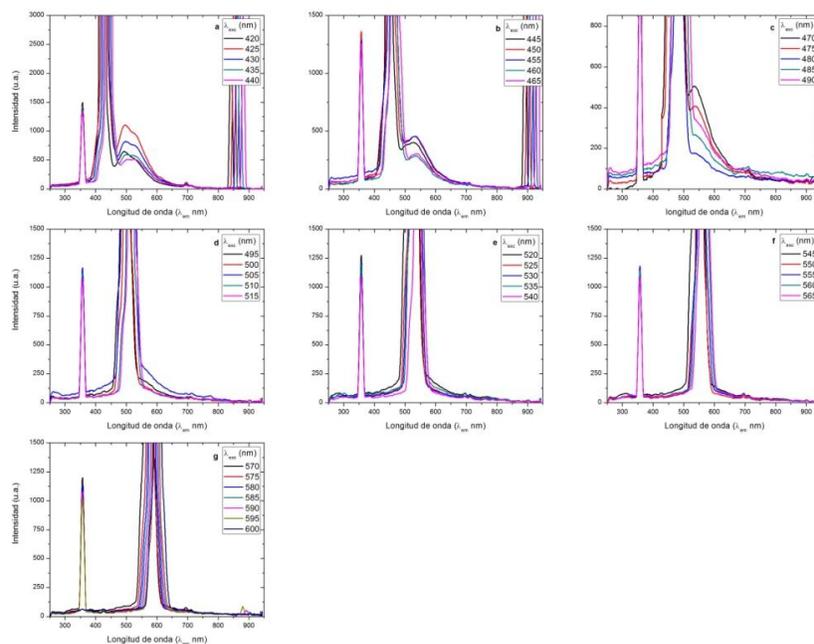


Figura A3.2. Espectros de fotoluminiscencia para la muestra0 en un rango de excitación de 420- 600 nm.

ANEXO 2. ESPECTROS DE FOTOLUMINISCENCIA EN EL RANGO DE 270-340 nm

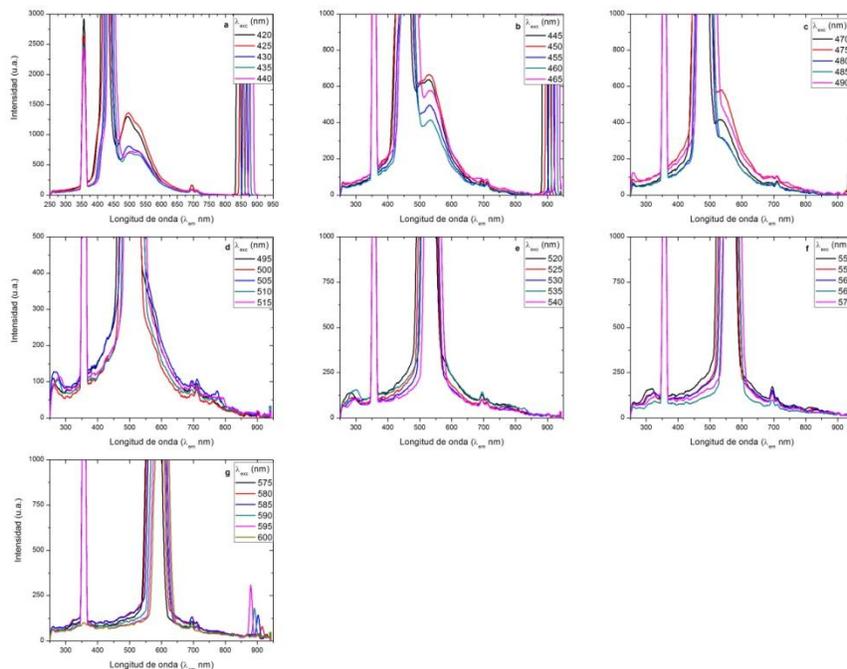


Figura A3.3. Espectros de fotoluminiscencia para la muestra1 en un rango de excitación de 420- 600 nm.

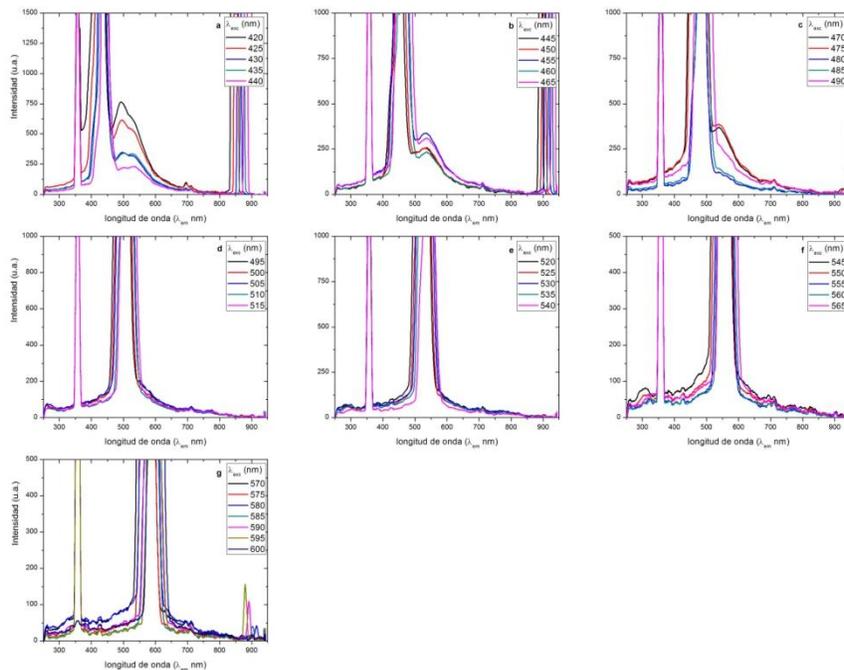


Figura A3.4. Espectros de fotoluminiscencia para la muestra2 en un rango de excitación de 420- 600 nm.