



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES
ÓPTICAS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PRODUCIDAS POR
IMPLANTACIÓN DE IONES EN ZAFIRO”**

Tesis

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

Presenta:

JOSÉ LUIS JIMÉNEZ HERNÁNDEZ

TUTOR PRINCIPAL:

**DR. ALEJANDRO CRESPO SOSA
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM.**

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

**DR. LUIS RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM.**

**DR. ROBERTO ORTEGA MARTÍNEZ
CCADET, UNAM.**



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.

Agradecimientos.

Agradezco a mi asesor en este trabajo:

Dr. Alejandro Crespo Sosa.

A mis sinodales:

Dr. José Ignacio Jiménez Mier y Terán.

Dra. Rosalba Castañeda Guzmán.

Dra. Betsabé Marel Monroy Peláez.

Dr. Jesús Arenas Alatorre.

En el acelerador Pelletron a:

Karim López Guzmán.

Francisco Jaimes Beristain.

Mauricio Escobar Reyes.

En el microscopio electrónico a:

Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra.

En la preparación de las muestras a:

Juan Gabriel Morales Morales.

Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra.

En el laboratorio de óptica no lineal a:

Dr. Alejandro Reyes Esqueda

Maestro en Ciencias Roberto C. Fernández Hernández.

Agradezco al CONACyT el apoyo económico brindado durante el desarrollo de este trabajo. Esta tesis se realizó dentro del proyecto PAPIIT IN111809.

A mis padres: José Luis y Margarita (†).

A mis abuelos: Francisco (†) y María Luisa (†).

A mis tíos: Andrés y Mariana.

A mis hijos: José Luis y Sebastián.

A mi esposa Gaby.

...y ante todo a Dios.

Índice.

Introducción y objetivos.

Capítulo 1: Antecedentes y Conceptos Básicos.

- 1.1 Zafiro (Al_2O_3).
 - 1.1.1 Propiedades físicas del zafiro.
 - 1.1.2 Defectos en cristales de Al_2O_3 .
- 1.2 Extinción óptica.
 - 1.2.1 Extinción de una onda electromagnética.
 - 1.2.2 Plasmón de superficie.
- 1.3 Luminiscencia.
 - 1.3.1 Luminiscencia en la estructura de bandas.
 - 1.3.2 Espectro de emisión.
 - 1.3.3 Espectro de excitación.
 - 1.3.4 Rendimiento cuántico y tiempo de vida
 - 1.3.5 Mecanismos de relajación.
 - 1.3.6 Parámetros de captura asociados a impurezas.
- 1.4 Interacción de haces de iones con materia.
 - 1.4.1 Colisión elástica entre dos cuerpos y factor cinemático K .
 - 1.4.2 Sección eficaz de dispersión σ .
 - 1.4.3 Poder de frenamiento.
 - 1.4.4 Frenamiento nuclear.
 - 1.4.5 Frenamiento electrónico.
 - 1.4.6 Alcance.
 - 1.4.7 Dispersión en la pérdida de la energía (“Straggling”).
 - 1.4.8 Efectos en el material.

Capítulo 2: Técnicas de Análisis.

- 2.1 Espectroscopía por Retrodispersión de Rutherford
 - 2.1.1 Escala de profundidad.
 - 2.1.2 Factor de pérdida de energía [S].
 - 2.1.3 Energía E antes de la dispersión.
 - 2.1.4 Altura del espectro de energía.
 - 2.1.5 Muestras multicomponentes.
 - 2.1.6 Impurezas distribuidas en profundidad en una muestra elemental.
- 2.2 Espectroscopía de extinción óptica.
 - 2.2.1 Ecuaciones de Maxwell.
 - 2.2.2 Teoría de Mie.
 - 2.2.3 Método de la matriz T.
 - 2.2.4 Efectos debidos al tamaño.

- 2.3 Espectroscopía de fotoluminiscencia.
 - 2.3.1 Excitación de la fotoluminiscencia.
- 2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).
 - 2.4.1 Sistema de iluminación.
 - 2.4.2 Modo de operación TEM.
 - 2.4.3 Detectores de electrones en un TEM.
 - 2.4.4 Formación de imágenes.
 - 2.4.5 Imágenes de contraste Z (HAADF)

Capítulo 3: Desarrollo Experimental.

- 3.1 Preparación de los nanocompuestos.
 - 3.1.1 Implantación.
 - 3.1.2 Tratamiento térmico.
- 3.2 Retrodispersión de Rutherford (RBS).
- 3.3 Método de medición de la extinción óptica.
- 3.4 Espectroscopía de fotoluminiscencia.
- 3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).
 - 3.5.1 Preparación de especímenes.
 - 3.5.2 Contraste Z.
 - 3.5.3 Método de la Matriz T.

Capítulo 4: Resultados y conclusiones.

- 4.1 Retrodispersión de Rutherford.
- 4.2 Caracterización óptica.
 - 4.2.1 Zafiro virgen.
 - 4.2.2 Zafiro implantado.
 - 4.2.3 Zafiro después del tratamiento térmico.
 - 4.2.4 Espectro temporal de la intensidad lumínica.
- 4.3 Microscopía electrónica.
 - 4.3.1 Medición de las nanopartículas utilizando TEM.
 - 4.3.2 Simulación numérica de los espectros de extinción óptica.
- 4.4 Análisis de resultados.
- 4.5 Conclusiones.

Introducción y objetivos.

El estudio de la materia a escala nanométrica es uno de los temas de investigación de mayor interés en la actualidad a nivel mundial. El proceso de entendimiento de los fenómenos existentes, así como la predicción de propiedades novedosas en sistemas nanométricos constituyen los objetivos principales de lo que conocemos actualmente como Nanociencia.

Conforme disminuimos de escala, el número de átomos en la superficie de un material comienza a ser comparable con el número de átomos en su interior con lo que la tensión superficial, las fuerzas de Van Der Waals e incluso fenómenos cuánticos cobran una mayor importancia.

El estudio formal de los fenómenos a escala nanométrica comienza en la década de los sesenta, aunque es a partir de los años ochenta que se da su mayor desarrollo. En este periodo se sabe que cuando una onda electromagnética incide sobre una interfase metal-dieléctrico, los electrones de la superficie del metal comienzan a oscilar con la misma frecuencia que la onda electromagnética incidente pero con una longitud de onda más corta, a dicha oscilación se le da el nombre de plasmón de superficie. Al producirse el plasmón se observa que dentro del metal los electrones pierden energía rápidamente, mientras que sobre la superficie metálica, gracias al dieléctrico, la onda de electrones se conserva. Es gracias a este efecto que es posible transmitir la información de la onda electromagnética a través de la interfaz con una longitud de onda comprimida. Esta longitud de onda comprimida permitirá posteriormente la construcción de pequeños dispositivos fotónicos.

Cuando se hace incidir una onda electromagnética sobre nanopartículas metálicas inmersas en un dieléctrico, las oscilaciones electrónicas están confinadas a cada una de las nanopartículas, podemos hablar entonces de resonancia de los electrones, los cuales a su vez radian ondas electromagnéticas como consecuencia de las resonancias electrónicas dipolares o multipolares inducidas.

Las frecuencias de las resonancias de los plasmones de superficie locales se modifican al modificar el tamaño y la forma de la nanopartícula metálica. Esto permite sintonizar las frecuencias de resonancia de los plasmones de superficie locales para poder implementar dispositivos con diversas aplicaciones [1,2].

Para la producción de nanopartículas metálicas en dieléctricos existen muchas y muy variadas técnicas. En nuestro caso utilizamos la técnica de implantación de iones por medio de haces iónicos. El uso de iones energéticos abre la posibilidad de introducir una gran variedad de átomos, más allá de los límites dados por la termodinámica de procesos en equilibrio, haciendo con ello posible la obtención de concentraciones y distribuciones de particular interés sobre la superficie del sólido [3].

La manipulación de la estructura del material, así como la configuración de las nanopartículas dentro del mismo, juegan un papel muy importante en las propiedades resultantes.

En este proyecto se hace uso del zafiro sintético de alta pureza como matriz para las nanopartículas metálicas pues es un material que cumple con características que son muy apreciadas tanto en aplicaciones técnicas como en el uso industrial. El zafiro es biocompatible, termodinámicamente estable, mecánicamente duro, resistente a la corrosión química y ópticamente transparente [4]. Además es conocido que el zafiro con las impurezas adecuadas es luminiscente, por lo que se ha usado ampliamente en la fabricación de láseres.

Experimentalmente la producción de nanopartículas inmersas en una matriz de zafiro por implantación de iones y posterior recocido produce cambios en la estructura del material en forma de defectos en la red cristalina. Hay generalmente un cambio en el índice de refracción del mismo así como en la absorción óptica y en el espectro de emisión de la luminiscencia del material.

La luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) es el fenómeno de inducir luminiscencia en un material al excitarlo con luz. Éste método ha llegado a ser una nueva y efectiva herramienta en la dosimetría de radiación. Al lado de la dosimetría, la técnica de OSL ha servido también en la datación de rocas y minerales [5]. La luminiscencia ópticamente estimulada da origen a la espectroscopía de fotoluminiscencia, técnica que permite caracterizar los defectos puntuales del zafiro.

Este proyecto tiene como primer objetivo caracterizar la respuesta óptica de las muestras obtenidas, en el entendido que la señal de luminiscencia no sólo refleja los cambios causados por el recocido térmico, el cual modifica ambos, los defectos intrínsecos y a las nanopartículas, sino que además responde al método de preparación del material.

La luminiscencia es extremadamente sensible a los defectos, a su población y a su interacción en el material. La adición de nanopartículas al sustrato modifica muchas de las respuestas en términos de longitud de onda, eficiencia cuántica, intensidad relativa de las bandas de luminiscencia, dependencia de la temperatura y tiempos de vida [4].

El segundo objetivo de este trabajo es caracterizar las nanopartículas metálicas que se forman en la matriz de zafiro, para lo cual usamos la técnica de contraste Z de microscopía electrónica de transmisión. Esta técnica nos permite conocer y contabilizar sus tamaños y distribuciones después de haberse nucleado bajo distintas atmósferas y tiempos de recocido. Es importante mencionar que el proceso de preparación de las muestras para esta técnica es complejo y destructivo. Sin embargo, este proceso es vital, dado que la información que proporciona acerca de los tamaños y formas de las nanopartículas, nos permitirá corroborar la información obtenida mediante la caracterización óptica.

Capítulo 1

Antecedentes y conceptos básicos

En este capítulo se mencionan las características principales de la estructura del zafiro y se ofrece una breve introducción de los defectos presentes en las estructuras cristalinas.

Se hace mención a la extinción óptica de una onda electromagnética al interactuar con un objeto, así como también al fenómeno de resonancia de la misma en una superficie metálica inmersa en un medio dieléctrico.

Se plantea el fenómeno de la luminiscencia desde el punto de vista de la teoría de bandas y se especifican sus principales características.

Finalmente se describe la interacción de haces de iones con la materia y las consecuencias de esta interacción en el material.

1.1 Zafiro (Al_2O_3).

1.1.1 Propiedades físicas del zafiro.

El cristal utilizado en nuestras muestras corresponde al $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ el cual está compuesto por iones Al^{3+} y O^{2-} .

Se empleó el zafiro ya que presenta múltiples ventajas, entre las que se pueden mencionar [4]:

- Posee una gran resistencia a la corrosión y a la radiación
- Es el segundo material en grado de dureza
- Posee una alta conductividad térmica
- Constante dieléctrica muy grande
- Transmisión óptica desde el UV hasta el infrarrojo.

En la Tabla 1.1 se muestran algunas de las características físicas del zafiro.

Densidad	3.98 g/cm^3
Punto de Fusión	$\sim 2323 \text{ }^\circ\text{C}$
Conductividad Térmica	$30.3 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ @298 K, \perp al eje-C
Calor Específico	$79.13 \text{ kJ/(kmol}\cdot\text{K)}$ @298 K
Transmitancia (IR)	$\sim 85 \%$ de $1\text{-}5 \mu\text{m}$ @1 mm de grosor @293 K
Emisividad	4, 5, 6, μm : 16 %, 25 %, 70 % @500 K
Dureza	2000 kg/mm^2 \perp al eje-C
Módulo de Young	435 GPa @ 323 K [0001]
Resistividad de bulbo	$5 \cdot 10^{18} \Omega\cdot\text{cm}$ \perp al eje-C, $\sim 2 \cdot 10^{19}$ \parallel al eje-C, @293 K
Dureza Dieléctrica	48 KV/mm
Constante Dieléctrica (@298 °K)	$9.4 \perp$ al eje-C, $11.6 \parallel$ al eje-C entre $10^3 - 10^9 \text{ Hz}$
Susceptibilidad Magnética	$0.21 \times 10^{-6} \parallel$ al eje-C, $0.25 \times 10^{-6} \perp$ al eje-C,

Tabla 1.1 Propiedades físicas del zafiro.

El zafiro es un cristal mono-axial ópticamente negativo, es decir, posee una dirección a través del eje óptico en el cual la birrefringencia no ocurre y el índice de refracción del rayo extraordinario es menor que el del rayo ordinario. La diferencia entre estos en la región del visible es de ~ 0.008 .

Cristalográficamente los aniones O^{2-} toman la forma del empaquetamiento hexagonal compacto, mientras que los cationes Al^{3+} yacen en los huecos del octaedro entre los empaquetamientos de los iones de O^{2-} , llenando dos tercios de los mismos.

Los números de coordinación en este caso para el Al^{3+} y el O^{2-} son 6 y 4, mientras que los radios iónicos son 0.57 y 1.40 Å, respectivamente.

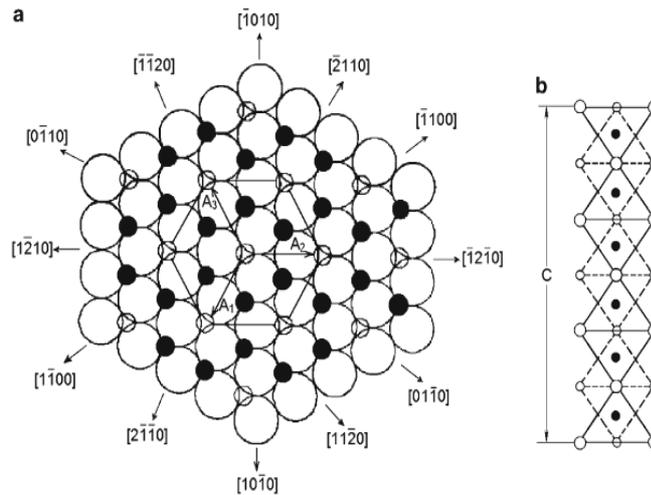


Figura 1.1 Esquema del arreglo del zafiro en la dirección del eje C_3 . En el plano base se aprecian los aniones O^{2-} (círculos blancos grandes). Los círculos negros (Al^{3+}) y círculos pequeños blancos (hoyos octaédricos) se encuentran entre dos capas de aniones (la capa superior no se muestra) [4].

Los parámetros de red $a=b$, c se incrementan con la temperatura. El parámetro a varía de 4.756 Å para una temperatura de 4.5 K, hasta 4.775 Å a una temperatura de 883 K, mientras que el parámetro c varía de 12.981 Å (4.5 K), hasta 13.037 Å (883 K). A una temperatura de 295.65 K, $a=4.759213$ Å, $c=12.991586$ Å, y la razón $c/a=2.729776$ excede a la de un empaquetamiento hexagonal compacto ($\sqrt{8/3}\sim 1.633$).

Los tres iones O^{2-} superiores del octaedro están girados aproximadamente 64.3° con respecto a los tres iones O^{2-} inferiores y ambos se encuentran en planos paralelos a una distancia de 2.164 Å (figura 1.2).

Los cristales de zafiro pertenecen a la clase ditrigonal escalenoédrico de la simetría trigonal, con las siguientes características [4]:

- Eje ternario de inversión
- Tres ejes binarios normales al eje ternario
- Tres planos de simetría en las direcciones determinadas por los ejes binarios y el eje ternario.
- Centro de simetría.

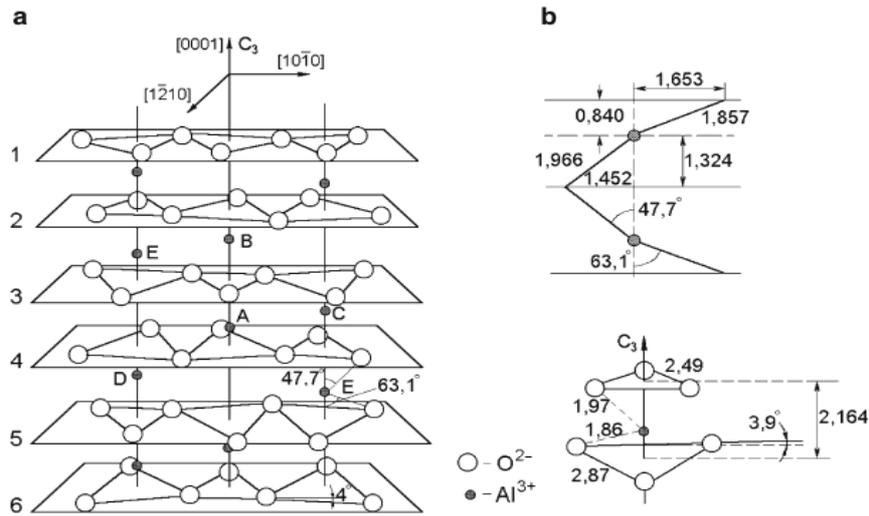


Figura 1.2 Arreglo del zafiro en la dirección del eje C_3 donde es posible apreciar que la estructura se repite cada 6 capas (a), también vemos la posición y distancias de los iones en el arreglo cristalino (b) [4].

1.1.2 Defectos en cristales de Al_2O_3 .

Centros de color.

Un cristal es un arreglo periódico que se repite infinitamente en el espacio. Los defectos que pueden presentar los cristales se pueden clasificar de acuerdo a su dimensión en cuatro grupos [6]:

1. Defectos de dimensión cero o puntuales, son alteraciones en un punto del cristal perfecto, se dividen en defectos intrínsecos y defectos extrínsecos.
 - Los defectos intrínsecos son en general alteraciones de los mismos átomos que constituyen el cristal. Estos defectos deben de producirse de forma que no afecten la estequiometría del cristal. Un ion o átomo ausente en un sitio del cristal es conocido como vacancia o defecto Schottky. En este caso para conservar la neutralidad de la red se requieren un par de vacancias una de anión y una de catión. Un ion o átomo intersticial es conocido como defecto Frenkel. Aquí la neutralidad está en el par ion intersticial - vacancia.

Dentro de los defectos Frenkel se encuentran los centros Farben o de color, estos centros permiten la absorción y emisión de luz en bandas bien determinadas, estas bandas pueden ir del infrarrojo al ultravioleta. El centro de color consta de una vacancia de ion negativo que ha capturado el número necesario de electrones para neutralizarse, mientras que el ion pasa a ser un defecto intersticial o trampa. Entre los derivados de este defecto se encuentran: el centro F^- , que es un centro F que ha capturado un electrón adicional; el centro F^+ , que ha cedido un electrón; el centro F_2 o M, que es la unión de dos centros F; el centro F_2^+ , que es un F_2 que ha cedido un electrón, entre otros.

- Los defectos extrínsecos en general son átomos o iones distintos a los que forman el cristal y son más conocidos como impurezas; sustitucionales si están reemplazando a un ion o átomo de la red, o intersticiales si ocupan una posición vacía entre estos.

2. Defectos de una dimensión o de línea, son más conocidos como dislocaciones.
3. Defectos de dos dimensiones o de superficie como son las fronteras de grano o las fallas de apilamiento.
4. Defectos tridimensionales o de bulto como podrían ser las cavidades, grietas o agregación de defectos puntuales.

Defectos del zafiro.

Aunque los cristales de zafiro sintético usados son de alta pureza y calidad, la irradiación con iones crea defectos y centros de color en la red cristalina, dando como resultado una tonalidad gris al zafiro.

El tratamiento térmico favorece el reacomodo electrónico y atómico en la red, permitiendo la recristalización y cambiando los estados de valencia de las impurezas y con ello el color del cristal [4].

La neutralidad eléctrica de la red se conserva al generarse dos vacancias estequiométricas de aluminio Al^{3+} (V_{Al}^{3-}) y tres vacancias estequiométricas de oxígeno O^{2-} (V_O^{2+}). La figura 1.3 muestra la posición más probable de los defectos puntuales en la estructura: la vacancia V_{Al}^{3-} está situada entre dos grupos compuestos de tres iones de O^{2-} a una distancia de 1.86 y 1.97 Å de cada uno de los planos, mientras que la vacancia V_O^{2+} se localiza aproximadamente dentro del tetraedro que rodea a los iones Al^{3+} a una distancia de 1.86 Å de dos Al^{3+} iones y a 1.97 Å de los otros dos.

Los iones intersticiales se localizan entre los grupos de iones Al^{3+} a una distancia de 1.92 y 1.98 Å. La localización de la densidad de electrones en el centro de una vacancia es del orden del 90% para centros F^+ y del 80% para centros F en el estado base [4].

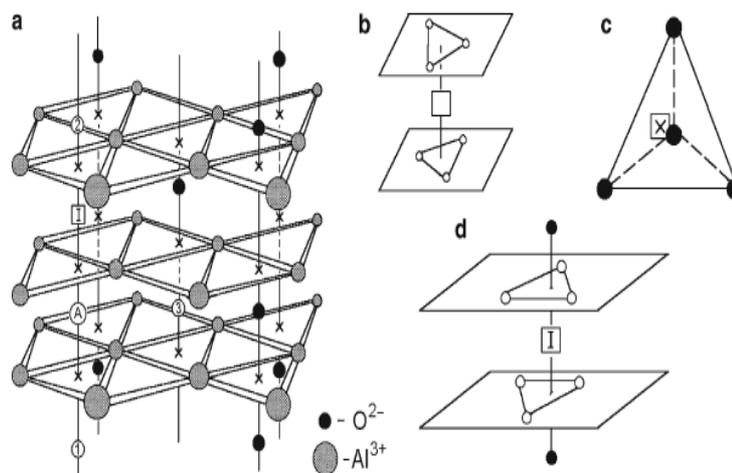


Figura 1.3 □ I Posición de las vacancias y iones intersticiales; x intersección de las líneas donde se ubican los iones Al^{3+} y los planos formados por los iones O^{2-} □ V_{Al}^{3-} □ V_O^{2+} .

1.2 Extinción óptica.

1.2.1 Extinción de una onda electromagnética.

La materia está compuesta por cargas eléctricas discretas. Cuando un electrón, un átomo o una molécula son iluminados por una onda electromagnética, las cargas eléctricas que los componen se acoplan a un movimiento oscilatorio debido al campo eléctrico de la onda incidente. Las cargas aceleradas radian energía electromagnética en todas direcciones, y es a esta radiación secundaria, a la que se le conoce como radiación *dispersada* por el obstáculo. Además, las cargas excitadas pueden transformar parte de la energía incidente en otras formas, como lo es la energía térmica, a lo que se le conoce como el proceso de *absorción* electromagnética. Así, el obstáculo dispersa o absorbe a la onda electromagnética incidente:

$$\text{Extinción} = \text{Absorción} + \text{Dispersión};$$

En la Figura 1.4 se ilustra un esquema del experimento de extinción óptica, en donde se hace incidir un haz de luz monocromática de intensidad I_{inc} sobre una muestra de espesor L . Tras la interacción emerge un haz cuya intensidad I_{ext} será menor a la del haz incidente. De la relación empírica encontrada por Bouguer-Beer-Lambert que relaciona la intensidad de luz entrante en un medio con la intensidad saliente [7], se tiene que la relación entre ambas intensidades es de la forma

$$I_{ext} = I_{inc} e^{-\alpha L} \quad (1.1)$$

donde α recibe el nombre de *coeficiente de extinción* [8]. Dicho coeficiente depende de los procesos de interacción entre el haz y la muestra, es decir, tanto de la longitud de onda de la radiación como de la estructura electrónica de la muestra. Por tanto, analizando el coeficiente de extinción en función de la energía del haz incidente se puede obtener información relevante sobre la estructura electrónica de la muestra.

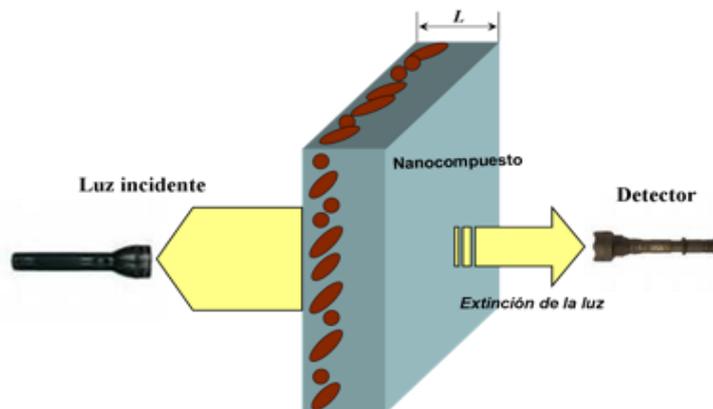


Figura 1.4 Experimento de extinción óptica.

El problema que nos ocupa es la interacción de una onda electromagnética plana con una esfera inmersa en un sistema homogéneo. Supondremos además, que ésta partícula está compuesta por materia que puede ser descrita en cada punto o región en valores macroscópicos y cuyas propiedades ópticas están completamente especificadas por funciones que dependen de la frecuencia.

1.2.2 Plasmón de superficie.

Al irradiar las muestras bajo estudio con luz, se llevan a cabo transiciones electrónicas en las nanopartículas metálicas debidas a la acción del campo eléctrico externo, las cuales son responsables del plasmón de superficie. A continuación analizaremos brevemente la relación existente entre éste y el espectro de extinción óptica.

Cuando los electrones de conducción oscilan coherentemente por la acción de un campo electromagnético, éste desplaza la nube de electrones del núcleo dando lugar a una distribución de carga superficial. La atracción Coulombiana entre cargas positivas y negativas provoca la aparición de fuerzas restitutivas caracterizadas por las frecuencias de oscilación de las nubes electrónicas respecto del fondo positivo, las cuales difieren de las de la onda electromagnética incidente. Una oscilación de plasma en un metal es una excitación longitudinal colectiva del gas de electrones de conducción. Cada modo de oscilación colectivo con distinta distribución de carga superficial es conocido como la resonancia de plasmón de superficie (RPS) [2].

El número de tales modos, así como su frecuencia y ancho, son determinados por la densidad de electrones, la masa efectiva, la forma y tamaño de la partícula, su función dieléctrica y el medio que la rodea (Figura 1.5 a y 1.5 b).

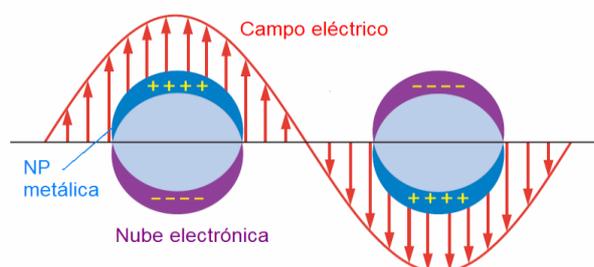


Figura 1.5 a) Plasmón dipolar producido por interacción entre el campo eléctrico y una NP metálica.

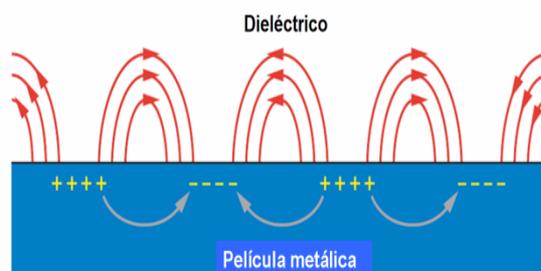


Figura 1.5 b) Plasmón que se transmite en una superficie metálica.

Las interacciones de una onda electromagnética con una NP pueden ser entendidas al resolver las ecuaciones de Maxwell. Aunque las soluciones exactas a las ecuaciones de Maxwell basadas sobre formulaciones analíticas tales como la Teoría de Mie son deseables, tales soluciones sólo son posibles para casos especiales como una esfera sólida o cáscaras esféricas concéntricas. Para otras partículas con formas geométricas arbitrarias, se requieren cálculos numéricos con algunas aproximaciones [2].

1.3 Luminiscencia.

Entendemos espectroscopía como el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia.

Tres aspectos son importantes en la medición espectroscópica:

- La irradiación de la materia con ondas electromagnéticas.
- La medición de la absorción, la emisión espontánea y la dispersión (dispersión elástica de Rayleigh, dispersión inelástica de Raman) de la muestra.
- El análisis e interpretación de estas mediciones.

Un material luminiscente es aquel que transforma ciertos tipos de energía en radiación electromagnética, la cual usualmente es emitida en el intervalo del visible aunque puede ocurrir en el ultravioleta (UV) o en el infrarrojo (IR). Es posible provocar la luminiscencia de un material usando radiación electromagnética en el rango UV o visible, en cuyo caso hablamos de fotoluminiscencia, si la excitación es por medio de un haz de electrones, catodoluminiscencia, si por calor, termoluminiscencia, etc.

La fotoluminiscencia ocurre como resultado de la transición electrónica radiativa, en la cual después de haber excitado (llevado a un nivel más energético) al electrón por medio de ondas electromagnéticas UV, IR o visible, el núcleo ajusta sus posiciones, así que las distancias interatómicas igualan a las distancias de equilibrio del estado excitado, proceso llamado relajación durante el cual usualmente no ocurre emisión alguna, el sistema regresa al estado base espontáneamente después de emitir radiación de menor energía (debido al proceso de relajación) que aquella con la que fue excitado. A la diferencia de energía entre el nivel de excitación y el nivel de emisión se le llama "corrimiento de Stokes".

El entendimiento del fenómeno está ligado a la teoría de bandas de los sólidos. En los aislantes polares, las transiciones intrabanda están prohibidas. Para semiconductores de banda directa las transiciones interbanda (entre la banda de valencia del anión y la banda de conducción del catión) son típicas transiciones cuyos espectros de emisión excitónica dominan en el ultravioleta. Para el zafiro la más baja transición energética se presenta de la banda superior de valencia del oxígeno ($2p^6$) a la banda de conducción del aluminio ($3s+3p$) [9]. Por otro lado, el espectro que domina en el intervalo del visible y en sus cercanías tiene que ver con la captura de los portadores de carga en estados de la banda prohibida asociados a imperfecciones en el material cristalino, que pueden ser impurezas o defectos.

Los estados donde permanecen atrapados los portadores son llamados trampas o centros, estos pueden capturar electrones o huecos durante el periodo de excitación, los cuales son liberados al ser excitado ópticamente el material.

1.3.1 Luminiscencia en la estructura de bandas.

Cuando una gran cantidad de átomos se condensan formando un sólido, la estructura electrónica de éste puede describirse mediante una estructura de bandas. En el sólido, el número de orbitales de valencia es tan grande y la diferencia de energía entre ellos es tan pequeña, que se puede considerar como si los niveles de

energía formaran bandas continuas en vez de niveles discretos, como sucede en los átomos aislados. Estas bandas de energía están separadas por brechas ("band gap"), en las cuales no pueden existir electrones y que resultan de la interacción de los electrones de conducción con los núcleos de los iones en el sólido [10].

Los átomos en los minerales se encuentran muy cercanos entre sí por lo que la influencia mutua es muy fuerte. Como resultado los niveles energéticos de los átomos individuales se combinan para formar zonas energéticas en las cuales se alojan los electrones. Los orbitales internos de los átomos individuales forman las zonas energéticas internas, las cuales están completamente llenas. Por su parte los orbitales atómicos externos forman a su vez las zonas energéticas externas con electrones. La última zona llena es llamada banda de valencia (VB). Las zonas más energéticas posteriores a la banda de valencia están formadas por orbitales electrónicos vacíos. La más baja de estas bandas es llamada de conducción (VC). El intervalo de energía entre la banda de conducción y la de valencia es una zona energéticamente prohibida llamada brecha (Eg "energy gap").

Cuando las dimensiones de la brecha prohibida no son muy grandes (3-4 eV) la irradiación con luz de longitud de onda cercana al UV ($\lambda < 300$ nm), hace posible la transferencia de electrones de la banda de valencia a una banda vacía de conducción. Tenemos entonces un electrón libre en la banda de conducción y un hueco libre en la banda de valencia. Los defectos dentro del material pueden atrapar un electrón libre o bien un hueco libre, en cuyo caso se formará un centro de hueco ("hole center"). Llamamos "trampas" a los estados energéticos asociados con las imperfecciones o impurezas dentro de un cristal, que se encuentran cercanos a sus respectivas bandas, ya sea de conducción o de valencia y que pueden capturar huecos o electrones durante los periodos de excitación o relajación y liberar posteriormente, térmicamente, electrones a la banda de conducción o huecos a la de valencia. Llamamos "centros de recombinación" (o centros) a los estados electrónicos que se encuentran lejos de sus respectivas bandas, en los cuales, la recombinación de los portadores de carga atrapados y los portadores de carga móviles de signo contrario puede tener lugar.

Antes de la desaparición de estos centros, como resultado de la recombinación con un portador de carga contrario, la energía de recombinación sirve como fuente de excitación para el centro lumínico y la emisión aparece. Cualquiera de los siguientes procesos es posible:

- Luminiscencia "intrínseca", donde un electrón es excitado de la banda de valencia a la banda de conducción en la llamada transición inter banda. La recombinación de este electrón con un hueco de la banda de valencia genera un fotón, cuya energía corresponde a la diferencia de energía de la banda prohibida (Figura 1.6 a).
- El electrón excitado también puede recombinarse con un centro de recombinación (activador), con la consiguiente fotoluminiscencia, o con una trampa, con la consecuente captura del mismo dentro de la banda prohibida. Los niveles energéticos de los activadores y las trampas son causados por los defectos en la red cristalina (Figura 1.6 b).
- Generación de la luminiscencia a través de la recombinación directa de electrones de una trampa con un activador (efecto túnel) o con un hueco de la capa de valencia (Figura 1.6 c).

- Liberación estimulada de un electrón desde la banda de valencia a la de conducción, seguida de la recombinación, con emisión, con un activador. La estimulación puede ser térmica (termoluminiscencia) o bien, óptica (fotoluminiscencia) (Figura 1.6 d).
- Luminiscencia "extrínseca", donde después de haber sido excitados, los electrones ionizados de los defectos se recombinan con el estado base produciendo luminiscencia (Figura 1.6 e).

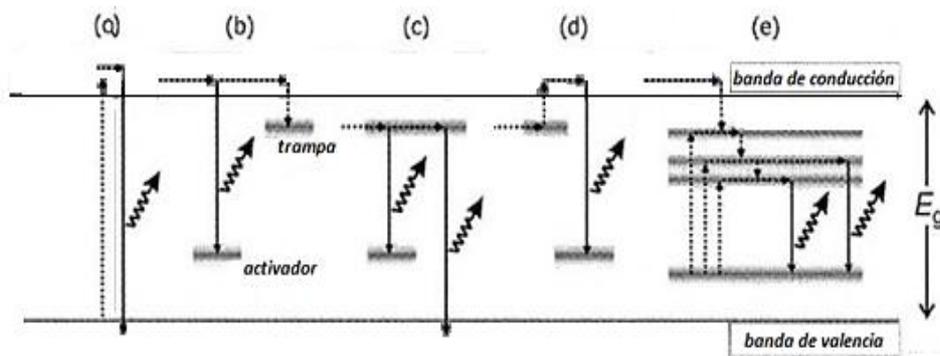


Figura 1.6 Esquema simplificado de la estructura electrónica de bandas en un material semiconductor [8].

1.3.2 Espectro de emisión.

El espectro de emisión es el gráfico de la intensidad lumínica medida sobre un intervalo de longitudes de onda de emisión, como respuesta a una longitud de onda de excitación fija.

1.3.3 Espectro de excitación.

El espectro de excitación es el gráfico de la intensidad lumínica a una particular longitud de onda de emisión, cuando la muestra es excitada con diferentes longitudes de onda.

Este espectro nos permite encontrar la longitud de onda de excitación a la cual un centro de color alcanza su máxima intensidad.

1.3.4 Rendimiento cuántico y tiempo de vida.

La luminiscencia puede ser caracterizada por el rendimiento cuántico y por el tiempo de vida. El rendimiento cuántico se define como la razón entre el número de fotones emitidos entre el número de fotones absorbidos. El tiempo de vida está relacionado con el tiempo promedio que el electrón se mantiene en el estado excitado. Se define como el tiempo requerido para que la intensidad lumínica decaiga a $1/e$ de su valor original.

Para medir el tiempo de vida de la luminiscencia es necesario excitar la muestra con una fuente pulsada, cuya duración sea insignificante comparada con el tiempo de vida en que se lleva a cabo el proceso. La intensidad lumínica puede entonces grabarse en algún dispositivo como función del tiempo.

1.3.5 Mecanismos de relajación.

Los mecanismos del decaimiento de los estados excitados de un centro óptico son de gran importancia. En particular es importante saber si hay procesos intrínsecos y extrínsecos, los cuales reducen la eficiencia en la emisión de la luminiscencia.

Es posible definir dos tiempos de decaimiento, τ_r , el verdadero tiempo de decaimiento radiativo, el cual tendría lugar en ausencia de procesos no-radiativos, y τ , el tiempo real (observado en el laboratorio), que puede ser dependiente de la temperatura o dependiente de la muestra como sería en un proceso de transferencia de energía a otras impurezas dentro del material.

Para las transiciones de emisión permitidas el tiempo de vida oscila entre 10^{-7} y 10^{-8} s, para transiciones fuertemente prohibidas en los sólidos el tiempo es más largo, 10^{-3} s. Para un sistema de dos niveles (estado excitado y estado base) la población del estado excitado decrece de acuerdo a la fórmula:

$$dN/dt = - N_e P_{eg} \quad (1.2)$$

El valor de N_e representa el número de iones luminiscentes en el estado excitado, después del pulso, t el tiempo, P_{eg} la probabilidad de la emisión espontánea. Al integrar obtenemos:

$$N_e(t) = N_e(0)e^{-t/\tau} \quad (1.3)$$

Donde $\tau = 1/P_{eg}$, es el tiempo de decaimiento.

El tiempo de decaimiento experimental observado está dado por la fórmula:

$$\tau = 1 / (k_r + k_i) \quad (1.4)$$

donde k_r es la probabilidad de un decaimiento radiativo y k_i la de uno no-radiativo del mismo estado. Si k_i es mucho más grande que k_r no solo el tiempo de decaimiento disminuye considerablemente, sino que la intensidad de la luminiscencia se torna muy débil. k_i depende de la temperatura.

El decaimiento radiativo es aquel en el que el electrón baja a un nivel menos energético con la sucesiva emisión de un fotón cuya energía es igual a la diferencia entre los dos niveles.

El decaimiento no-radiativo es aquel en el que el electrón regresa al estado base sin emisión de radiación. La energía puede ser disipada en forma de calor por la red del material o puede transferir la energía de excitación del centro excitado (S^*) hacia otro centro cercano (A) a él, el cual es considerado un extintor de la emisión S.

Otra posibilidad de retraso entre la excitación y la emisión es introducida frecuentemente por los estados electrónicos metaestables conocidos como trampas electrónicas, las cuales se llenan durante la excitación. Toda vez que ha sido atrapado en este estado, requiere cierta energía para liberarse y esta puede provenir de forma térmica. La emisión que proviene de la liberación de los electrones de estas trampas es llamada fosforescencia.

1.3.6 Parámetros de captura asociados a impurezas

Las propiedades de los centros y las trampas están directamente asociadas a la naturaleza del cristal huésped y al tipo de defectos e impurezas dentro del mismo. Es de importancia reconocer los parámetros relevantes involucrados en la luminiscencia estimulada ópticamente (OSL). En éste apartado haremos breve mención, además del espectro de emisión asociado a los centros, a las energías de activación, a los factores de frecuencia, a la probabilidad de recombinación, a la velocidad térmica de los portadores, etc., todos ellos involucrados en la captura o emisión de portadores de carga debido a las impurezas o defectos dentro del cristal.

Constantes asociadas a la velocidad de captura.

El tiempo de vida de un electrón libre es típicamente de la forma $1/A(N-n)$ [11] donde A es la constante de velocidad de captura y $N-n$ es la concentración de sitios de captura libres. A está definida como:

$$A = \bar{v}(\pi r_c^2) \quad (1.5)$$

donde, \bar{v} es el promedio de las velocidades térmicas dado por:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (1.6)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y m es la masa efectiva del electrón.

Suponemos r_c el radio alrededor de la trampa en el cual el electrón puede ser capturado. Un radio típico de captura es $r_c \sim 2 \times 10^{-8}$ cm.

Frecuentemente se llama sección transversal al área πr_c^2 y se denota como:

$$\sigma = \pi r_c^2 \approx 10^{-15} \text{ cm}^2 \quad (1.7)$$

El orden de magnitud de la sección transversal varía aproximadamente de 10^{-12} hasta 10^{-21} cm², dependiendo si la trampa es neutral o tiene carga.

Emisión radiativa y absorción.

Como se vio previamente, la emisión radiativa tiene lugar cuando una trampa o centro en un estado excitado decae a un estado de menor energía. Llamemos "2" al estado excitado y "1" al más bajo. El fotón emitido posee una frecuencia ω_{21} , medida en radianes por segundo, que obedece la relación

$$\hbar\omega_{21} = E_2 - E_1 \quad (1.8)$$

donde E_2 y E_1 son las energías de los estados excitado y de menor energía respectivamente. De acuerdo a la teoría electromagnética clásica [12], un electrón oscilando a la frecuencia ω_{21} radia a una razón dada por:

$$\gamma_{cl} = \frac{e^2 \omega_{21}^2}{6\pi \epsilon_0 mc^3} \quad (1.9)$$

Donde e es la carga elemental, ϵ_0 la permitividad del vacío, c la velocidad de la luz y m la masa del electrón.

De acuerdo a la mecánica cuántica la tasa de emisión de fotones es:

$$A_{21} = \gamma_{cl} \times (3f_{21}) \quad (1.10)$$

donde f_{21} es llamada la fuerza del oscilador y depende de las funciones de onda específicas de los estados superior e inferior. Para las transiciones más probables, el orden de f_{21} es aproximadamente uno, mientras que para transiciones débiles es mucho menor.

Cuando la luz es absorbida por el material, considerando éste un sistema energético de dos niveles, vemos que la intensidad $I(\omega)$, medida en potencia por unidad de área por unidad de frecuencia radial, decrece de acuerdo a [11, 13]

$$\frac{dI(\omega)}{dx} = -n_1 \sigma_{12} I(\omega) \quad (1.11)$$

donde, n_1 es la concentración del estado 1 y σ_{12} la sección transversal de absorción (en unidades de cm^2) dada por:

$$\sigma_{12} = \frac{\hbar \omega_{12}}{c} B_{12} g(\omega) \quad (1.12)$$

donde, B_{12} es el coeficiente B de Einstein (coeficientes relacionados con las probabilidades de absorción o emisión de una onda electromagnética) y $g(\omega)$ es la forma espectral del perfil de absorción, con $g(\omega)$ normalizada.

Einstein determinó, mediante un razonamiento termodinámico, que la relación entre la absorción y la tasa de la emisión espontánea debe ser consistente con la radiación de cuerpo negro [14], es decir:

$$B_{12} = \frac{g_2 \pi^2 c^3}{g_1 \hbar \omega_{12}^3} A_{21} \quad (1.13)$$

donde, g_2 y g_1 son las degeneraciones de los estados superior e inferior, respectivamente.

Mecanismo de relajación no radiativo.

El decaimiento no radiativo (térmico) se manifiesta como una reducción en la intensidad de la fotoluminiscencia [15], o bien afectando los tiempos de vida de las emisiones [16].

Algunos modelos han sido sugeridos para explicar el fenómeno del enfriamiento térmico en diversos materiales. Nikiforov [17] ha desarrollado un modelo para el

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$. En este modelo la estructura de los centros F presenta un mecanismo de luminiscencia similar al que presentan nuestras muestras (capítulo 4). Las transiciones detalladas se muestran en la figura 1.7.

La principal característica del modelo de Nikiforov es una descripción del mecanismo de decaimiento térmico en el $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ basado en ionizaciones térmicas y ópticas de los centros F.

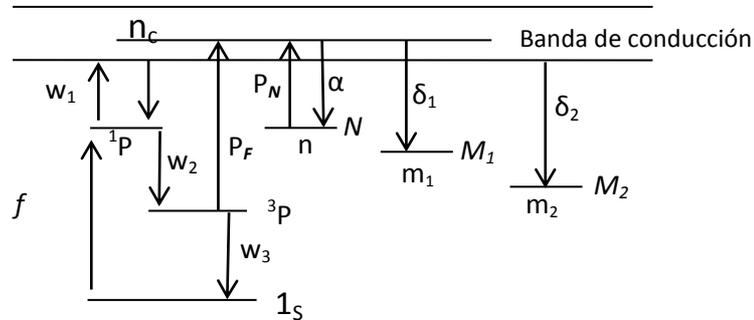


Figura 1.7 Modelo cinético de los efectos del decaimiento térmico para el $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ [17].

En este modelo de la estructura electrónica del centro F en el Al_2O_3 , el estado base está caracterizado por el nivel $1s$, mientras los estados excitados están considerados como un singulete ($1P$) y un triplete ($3P$). N denota la trampa dosimétrica principal, M_1 y M_2 trampas electrónicas profundas. La excitación de un centro F corresponde a la transición $1s \rightarrow 1P$. Se piensa que los centros F tienen los estados más excitados cercanos a la base de la banda de conducción. La excitación con luz ultravioleta (205 nm) provoca la ionización óptica de los centros F y la subsecuente captura de los electrones desde la banda de conducción hacia una trampa electrónica. Como resultado de esta excitación la concentración de centros F^+ crece con el tiempo. La probabilidad de una ionización térmica del estado excitado $3P$ del centro F está dado por el factor de Boltzmann ($P_F = C \exp(-W/kT)$, donde W es la energía de activación de blanqueamiento térmico y C una constante adimensional). La transición W_3 corresponde a la luminiscencia del centro F.

1.4 Interacción de haces de iones con materia

Al introducir iones energéticos en la capa superficial de un sustrato sólido aparecen diversos fenómenos físicos como resultado de las interacciones entre los iones implantados y los átomos del material. Las aplicaciones son muy extensas debido a la cantidad de propiedades físicas sensibles a la presencia de átomos externos. Propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, magnéticas e incluso superconductividad se ven afectadas e incluso pueden ser dominadas por la presencia de dichos átomos.

1.4.1 Colisión elástica entre dos cuerpos y factor cinemático K .

Las interacciones que se presentan durante la implantación de iones son la base para el desarrollo de las expresiones para el alcance y el daño en el material.

Al atravesar el ion el material interacciona con los átomos del objetivo. La interacción electrónica produce en el ion un efecto de pérdida de energía, ésta excitación electrónica puede despreciarse en la dinámica de una colisión entre el ion y el átomo del material ya que la energía transferida a los electrones es pequeña comparada con el intercambio de energía cinética entre ambos. Así podemos entonces considerar que la causa principal de la modificación del material se debe a la colisión del ion con los átomos individuales de la red [18].

En la colisión el ion incidente, con masa M_1 , modifica su trayectoria inicial, perdiendo una gran cantidad de energía al producirse una transferencia de momento hacia el átomo de la red, cuya masa es M_2 , el cual recula.

En la figura 1.8 se observa el diagrama de una colisión elástica.

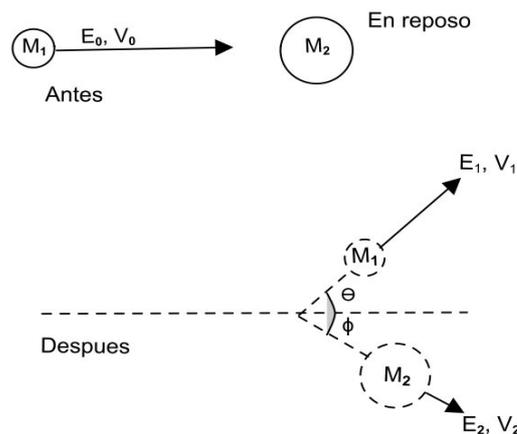


Figura 1.8 Diagrama de una colisión elástica entre dos masas desiguales vista desde el sistema de referencia del laboratorio [18].

La velocidad y trayectoria final pueden calcularse por lo tanto, por medio de la teoría clásica de dispersión entre dos cuerpos [18]. Para lo cual se hace uso de las ecuaciones de conservación del momento lineal paralelo y perpendicular a la dirección de incidencia, así como de la ecuación de conservación de la energía (Ecs. 1.14, 1.15, 1.16).

$$M_1 v_0 = M_1 v_1 \cos \theta + M_2 v_2 \cos \phi \quad (1.14)$$

$$0 = M_1 v_1 \sin \theta + M_2 v_2 \sin \phi \quad (1.15)$$

$$\frac{1}{2} M_1 v_0^2 = \frac{1}{2} M_1 v_1^2 + \frac{1}{2} M_2 v_2^2 \quad (1.16)$$

Para suponer que la interacción entre dos partículas viene descrita por una colisión elástica entre dos partículas aisladas se deben cumplir dos condiciones [19]:

- La energía inicial del proyectil E_0 debe ser mucho mayor que la energía de ligadura del átomo en la muestra.
- La colisión no debe de presentar efectos por resonancias o reacciones nucleares.

Si se cumple lo anterior, la transferencia de energía entre el ion y los átomos del sustrato se puede tratar como la transferencia clásica de energía entre una partícula en movimiento y otra estacionaria cargadas.

Si $E_0 = \frac{1}{2}M_1v_0^2$ y la energía final del proyectil $E = \frac{1}{2}M_1v_1^2$ entonces despejando de las ecuaciones anteriores se obtiene [18]:

$$E = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 E_0 \quad (1.17)$$

de donde definimos el factor cinemático \mathbf{K} , como:

$$K = \frac{E}{E_0} = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2, \quad (1.18)$$

siendo \mathbf{K} la razón de la energía del ión después (E) y antes (E_0) de colisionar con el átomo en el sustrato.

1.4.2 Sección eficaz de dispersión σ .

Por tratarse de partículas cargadas, podemos suponer que la interacción entre ellas es de tipo Coulombiana, por lo que el problema se convierte en un problema de fuerzas centrales, con lo que tenemos que el momento orbital angular total y la energía mecánica total se conservan.

El sistema de referencia en el que nos ubicaremos es el sistema centro de masa (CM), ya que así la interacción entre ambas partículas puede ser descrita por un campo de fuerza, $V(r)$, que depende solo de la distancia interatómica r .

La conversión de los ángulos de dispersión del sistema de laboratorio al sistema CM están dados por el diagrama 1.9.

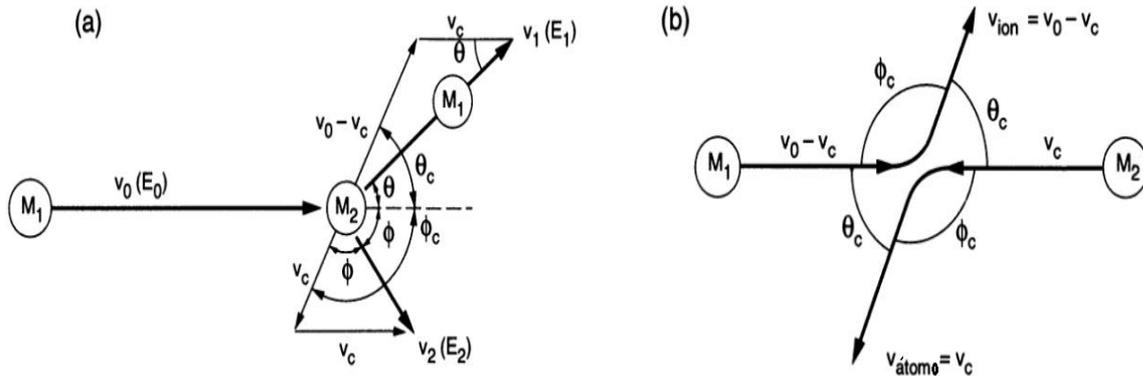


Figura 1.9 Diagrama de una colisión entre dos cuerpos, (a) desde el sistema de coordenadas de laboratorio, (b) desde el sistema centro de masa [18].

Definimos la masa reducida como $M_c = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$, y elegimos la velocidad del sistema de tal forma que no haya cambio en el momento lineal:

$$M_1 v_0 = (M_1 + M_2) v_c \quad (1.19)$$

así, la velocidad del sistema CM expresada en términos de la masa reducida:

$$v_c = v_0 \frac{M_c}{M_2} \quad (1.20)$$

Otra ventaja del sistema CM es que su energía total (E_c) es igual a su energía cinética inicial:

$$E_c = \frac{1}{2} M_c v_0^2 = \frac{M_2}{M_1 + M_2} E_0 \quad (1.21)$$

Usando las relaciones entre los ángulos de dispersión de los dos sistemas; $\phi_c = 2\phi$, $\theta_c + \phi_c = \pi$, así como la ley de los cosenos $v_2^2 = v_c^2 + [v_c^2 - 2v_c^2 \cos(\pi - \phi_c)]$, podemos calcular la energía T transferida del ion hacia el átomo del sustrato durante la colisión, en función del ángulo de dispersión θ_c [20]:

$$T = \frac{M_2}{2} \left(\frac{v_0 M_c \cos \phi}{M_2} \right)^2 = E_0 \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2 \frac{\theta_c}{2} \quad (1.22)$$

A distancias largas del centro de fuerza, donde la fuerza debida al potencial es insignificante, una partícula con una energía E viaja en línea recta paralela a la línea del centro de fuerza del átomo blanco. Llamamos parámetro de impacto (b) a la distancia perpendicular entre ambas líneas.

Utilizando coordenadas polares reescribimos la ecuación de la conservación de la energía [21]:

$$E_c = \frac{1}{2} M_c (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\Theta}_c^2) + V(r) \quad (1.23)$$

donde \dot{r} representa la velocidad radial y $\dot{\Theta}_c$ la razón de cambio del ángulo de dispersión.

y haciendo uso de la conservación del momento angular y del parámetro de impacto:

$$l_c = M_c r^2 \dot{\Theta}_c = M_c v_0 b \quad (1.24)$$

obtenemos el ángulo final de dispersión θ_c en términos de la energía cinética inicial, el potencial $V(r)$ y el parámetro de impacto b .

$$\theta_c = \pi - 2b \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \left[1 - \frac{V(r)}{E_c} - \frac{b^2}{r^2} \right]^{1/2}} \quad (1.25)$$

que es la integral clásica de dispersión la cual nos proporciona la información de la trayectoria angular de la dispersión de dos cuerpos bajo una fuerza central y nos permite evaluar el ángulo de dispersión θ_c en términos de la energía del sistema E_c .

Estamos ahora listos para definir en los términos anteriores la sección eficaz total, que es el área efectiva presentada por cada centro dispersor al rayo de iones incidente. La sección eficaz total es el resultado de integrar sobre todos los ángulos la sección eficaz diferencial de dispersión. Esta sección eficaz diferencial de dispersión nos da

una medida de la frecuencia con que una colisión se lleva a cabo y el ión es dispersado por una película de espesor τ_i entre un cierto ángulo θ_c y $d\theta_c$ [19].

En la figura 1.10 podemos observar la dispersión de un haz de partículas en un blanco delgado y la representación de la sección eficaz diferencial.

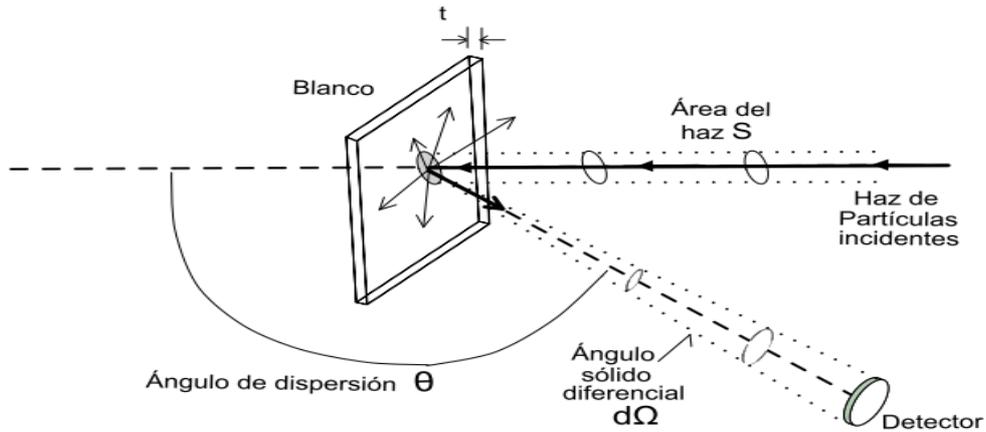


Figura 1.10 Esquema simplificado de un experimento de dispersión para mostrar el concepto de sección eficaz diferencial.

Sea Q el número total de partículas que inciden sobre el sustrato y dQ el número de partículas que son registradas por el detector, entonces la sección eficaz diferencial $d\sigma/d\Omega$ se define como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{Nt} \left[\frac{(dQ/d\Omega)}{Q} \right] \quad (1.26)$$

donde N es la densidad volumétrica de átomos en el blanco, t el grosor de la muestra, y Nt el número de átomos por unidad de área.

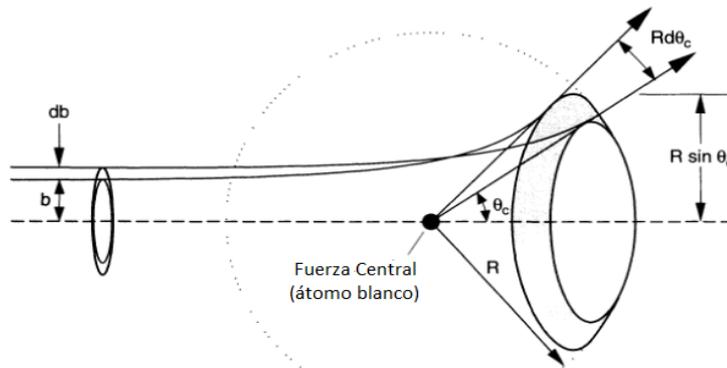


Figura 1.11 Región anular representando el ángulo sólido $d\Omega$ subtendido entre θ_c y $d\theta_c$.

Los iones incidentes, con parámetros de impacto entre b y db , son desviados a ángulos de dispersión entre θ_c y $d\theta_c$. Si la sección eficaz total se expresa como:

$$\sigma(\theta_c) = \pi b^2 \quad (1.27)$$

la sección eficaz diferencial está dada por:

$$d\sigma(\theta_c) = d(\pi b^2) = 2\pi b db = 2\pi b(\theta_c) \left| \frac{db(\theta_c)}{d\theta_c} \right| d\theta_c \quad (1.28)$$

Integrando encontramos una relación entre la sección eficaz diferencial y el ángulo de dispersión

$$\int_0^b b(\theta_c) db = \int_{\theta_c}^{\pi} \frac{d\sigma(\theta_c)}{d\Omega} \sin\theta_c d\theta_c \quad (1.29)$$

Que resulta en la expresión

$$b^2 = 2 \int_{\theta_c}^{\pi} \frac{d\sigma(\theta_c)}{d\Omega} \sin\theta_c d\theta_c \quad (1.30)$$

Para calcular la sección diferencial de una colisión elástica debemos proponer un modelo específico para la fuerza que interviene entre los proyectiles, en nuestro caso el potencial interatómico de Coulomb

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (1.31)$$

donde M_1 , Z_1 y M_2 , Z_2 describen las masas y números atómicos del ion y el átomo blanco y r la separación entre los dos núcleos.

Bajo estas consideraciones la integral angular de dispersión esta dada por:

$$\theta_c = \pi - 2 \int_0^{r_{\min}} \frac{d1/r}{\left[\frac{1}{b^2} - \frac{Z_1 Z_2 e^2 (1/r)}{E_c b^2 - (1/r)^2} \right]^{1/2}} \quad (1.32)$$

y toda vez que se calcula r_{\min} la sección eficaz diferencial queda dada por la fórmula de Rutherford [22]:

$$\frac{d\sigma(\theta_c)}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_c \sin^2(\theta_c / 2)} \right]^2, \quad (1.33)$$

De la expresión de la sección eficaz de Rutherford se observan las siguientes dependencias:

- $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ es proporcional a Z_1^2 .
- $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ es proporcional a Z_2^2 , es decir, átomos pesados son dispersores más eficientes que los átomos ligeros.
- $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ es proporcional al inverso cuadrado de la energía ($\propto E^{-2}$).
- $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ es función únicamente del ángulo θ .
- $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ es inversamente proporcional a la cuarta potencia del $\sin(\theta/2)$ cuando $M_1 \ll M_2$, es decir, a menor ángulo de dispersión mayor rendimiento de las partículas dispersadas.

1.4.3 Poder de Frenamiento.

Cuando un ión con energía inicial E_0 penetra un sólido, sufre una pérdida de energía dE por distancia dx recorrida. Esta pérdida se define como poder de frenamiento y depende del número atómico y velocidad inicial del ion, así como de la densidad y composición de la muestra [19].

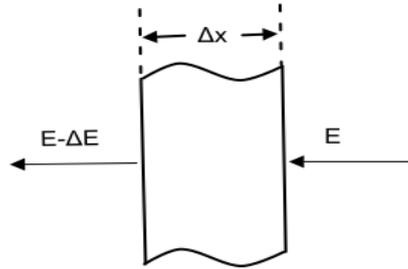


Figura 1.12 Esquema para la definición del poder de frenamiento, $\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} = \frac{dE}{dx}$

Es posible distinguir dos mecanismos diferentes de pérdida de energía: el primero es debida a colisiones nucleares, en donde la energía es transferida hacia un núcleo; el segundo, es debida a colisiones electrónicas, en donde el ión excita o expulsa los electrones atómicos. El poder de frenamiento se puede escribir como una suma de estos dos mecanismos de la siguiente manera:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{dE}{dx} \Big|_n + \frac{dE}{dx} \Big|_e \quad (1.34)$$

donde el subíndice n y e denotan las colisiones nucleares y electrónicas respectivamente.

El frenamiento nuclear predomina a bajas energías y a un alto número atómico, donde se involucran pérdidas de energía significativas en cada colisión y desviaciones en la trayectoria del ión, siendo este proceso además el responsable de la producción de desorden en la red debido al desplazamiento de los átomos de su posición en la red. El frenamiento electrónico predomina a altas energías y a un bajo número atómico, en cuyo proceso se involucra una menor transferencia de energía por colisión y una casi imperceptible modificación de la trayectoria del ión.

La figura 1.13 nos muestra esquemáticamente las dos principales contribuciones a la sección eficaz de frenamiento (ϵ) como función de la energía (E); el frenamiento nuclear ϵ_n y el frenamiento electrónico ϵ_e .

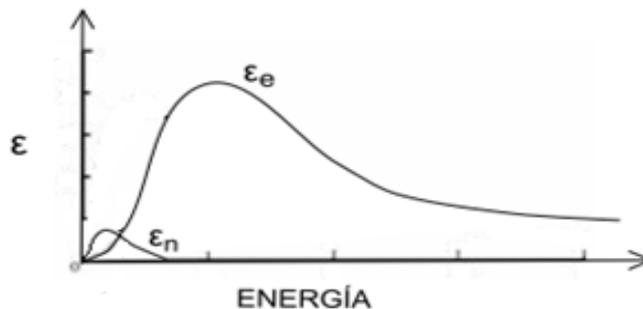


Figura 1.13 Frenamiento nuclear y electrónico como función de la energía [19].

Sección eficaz de frenamiento ε .

El valor de dE/dx puede ser visto como un promedio de todos los procesos disipativos de la energía, activados por el proyectil en su paso a través del blanco. Es natural entonces interpretarlo como el resultado de las contribuciones de cada átomo del blanco expuesto al haz incidente. Este número será $SN\Delta x$; si Δx es el ancho de la muestra, S el área iluminada por el haz y N la densidad atómica del blanco. La proyección de todos estos átomos sobre un área S da como resultado una densidad superficial de átomos $SN\Delta x/S = N\Delta x$. Esta cantidad se incrementa linealmente con Δx , lo mismo que la pérdida de energía ΔE . Si establecemos una proporcionalidad entre $N\Delta x$ y ΔE , la definimos como *la sección eficaz de frenamiento ε* [19]:

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \left(\frac{dE}{dx} \right) \quad (1.35)$$

Podemos entonces relacionar la pérdida de energía con la pérdida de energía promedio debida a los centros dispersores, obteniendo de esta manera una propiedad atómica del material.

El valor de la sección eficaz de frenamiento no cambia cuando un haz atraviesa dos blancos con la misma densidad superficial pero diferente densidad volumétrica.

Adición lineal de secciones eficaces de frenamiento.

Cuando el sustrato está compuesto por átomos de diferentes tipos, es necesario tomar en consideración que la sección eficaz se modificará debido a la presencia de dichos átomos.

La adición de las secciones eficaces se define considerando que la pérdida de energía de un ión en un medio compuesto de varios tipos de átomos es la suma de las pérdidas debido a cada átomo que lo constituye pesados por su abundancia en el compuesto, por la suposición de que las interacciones entre el ión y los átomos en el blanco son binarias, es decir, que solo interacciona el ión con un átomo a la vez, y despreciando las interacciones con los átomos que los rodean [23]. Ésta regla se conoce como la Regla de Bragg, y establece que la sección eficaz ε^{AmBn} para una molécula A_mB_n o una mezcla con una composición equivalente está dada por:

$$\varepsilon^{AmBn} = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B \quad (1.36)$$

Donde ε^A y ε^B son las secciones eficaces de frenamiento de los componentes atómicos A y B. Análogamente se define la pérdida específica de energía de un compuesto, con densidad volumétrica N^{AmBn} como:

$$dE^{AmBn} / dx = N^{AmBn} \varepsilon^{AmBn} \quad (1.37)$$

1.4.4 Frenamiento Nuclear.

El frenamiento nuclear es la pérdida de energía de una partícula en movimiento debido a colisiones elásticas por unidad de longitud recorrida en el blanco.

Entonces la probabilidad de que un ión con energía E sufra un evento dispersivo o una colisión debido a un átomo del sustrato mientras recorre una distancia dx es:

$$P(E) = N\sigma(E)dx \quad (1.38)$$

que define la sección eficaz total de la colisión, $\sigma(E)$. El producto $N\sigma(E)dx$ representa la fracción total del área superficial del blanco que actuará como un centro efectivo de dispersión para el ión incidente [20].

Sección eficaz de frenamiento nuclear

Para encontrar la probabilidad de que ocurra una colisión entre un ion de energía E y que transfiera energía entre T y $T + dT$ hacia el átomo de la red se deriva la ecuación 1.33 y se obtiene:

$$P(E,T)dT = \frac{dP(E)}{dT} dT = N \frac{d\sigma(E)}{dT} dTdx = \frac{1}{\sigma(E)} \frac{d\sigma(E)}{dT} dT \quad (1.39)$$

La cantidad de energía que el ion cede al recorrer una distancia dx se obtiene al multiplicar la ecuación 1.34 por la transferencia de energía e integrarla sobre todos los valores posibles de T [18]:

$$(dE) = \int T \frac{dP(E)}{dT} dT = N \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T \frac{d\sigma(E)}{dT} dTdx \quad (1.40)$$

Para un valor infinitesimal dx se obtiene como resultado:

$$\frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \Big|_n = \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T \frac{d\sigma(E)}{dT} dT \quad (1.41)$$

obteniendo así el valor de la sección eficaz de frenamiento nuclear.

Para calcular el valor de la sección eficaz de frenamiento nuclear es necesario proponer un potencial de interacción, en nuestro caso, como ya habíamos mencionado, el potencial de Coulomb. A bajas velocidades, cuando el frenamiento nuclear se vuelve dominante, la distancia entre el ion y el átomo entra en la región para la cual $a_0 < r < r_0$, donde a_0 es el radio de Bohr ($a_0 = 0.0529$ nm) [20] y r_0 es la distancia de equilibrio entre átomos vecinos, por lo que el potencial interatómico se ve modificado por una función de apantallamiento $\chi(r)$, debida a la interacción de los electrones de las capas más internas.

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \chi(r) \quad (1.42)$$

Bohr describe el potencial de interacción usando el modelo estadístico del átomo de Thomas-Fermi, con lo que el potencial de Coulomb "apantallado" se escribe [24]:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2}{r} \exp(r_{red}) \quad (1.43)$$

donde la distancia reducida r_{red} se define como $r_{red} = \frac{r}{a}$, donde a es la longitud de apantallamiento de Firsov para la colisión, que en términos del radio de Bohr es:

$$a = \frac{0.8853 a_0}{(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{2/3}} \quad (1.44)$$

Para un cálculo más preciso se puede usar la función de apantallamiento de Ziegler, Biersack y Littmark (ZBL-1985), quienes basados en datos experimentales propusieron una función universal de apantallamiento [25]:

$$\Phi_U = 0.1818 \exp^{(-3.2x)} + 0.5099 \exp^{(0.9423x)} + 0.2802 \exp^{(-0.4028x)} + 0.02817 \exp^{(-0.2016x)} \quad (1.45)$$

donde la distancia reducida se define como:

$$\chi = \frac{r}{a_U} \quad (1.46)$$

y la longitud de apantallamiento universal, en términos del radio de Bohr:

$$a_U = \frac{0.8854 a_0}{(Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})} \quad (1.47)$$

1.4.5 Frenamiento Electrónico.

Cuando partículas cargadas atraviesan un medio interactúan también con los electrones de los átomos del material, pudiendo excitarlos e incluso expulsarlos del átomo, cediendo de ésta manera parte de su energía.

A bajas energías la sección eficaz del frenamiento varía como $\sim \frac{Z_1 Z_2}{E}$, por lo que la interacción del ión con los núcleos se vuelve predominante. Sin embargo, al ser las dimensiones del núcleo mucho menores a las del átomo, la interacción con los electrones comienza a ser considerable a velocidades $v \sim 0.1 v_0$ [18, 20, 26], donde v_0 es la velocidad de Bohr para un electrón en la primera capa del átomo de hidrógeno; i.e. $v_0 = Ze^2 / h \cong 2.2 \times 10^8 \text{ cm/sec}$.

Cuando la velocidad del ión es mucho mayor que la de uno de sus electrones orbitales, la influencia de la partícula incidente en el átomo puede ser vista como una pequeña perturbación externa. Bohr basado en el modelo atómico de Thomas-Fermi, sugirió que la carga efectiva del ión debería de escribirse como [27]:

$$\frac{Z^*}{Z} = \frac{v_1}{v_0 Z_1^{2/3}} \quad (1.49)$$

siendo Z el número atómico, Z^* es la carga del ión, v_1 la velocidad del ión. La diferencia $Z - Z^*$ es el número de electrones que quedan en el ión.

Esta relación nos entrega dos casos límite:

$$v < v_0 Z_1^{2/3} \quad (1.50)$$

que implica $\frac{Z^*}{Z} < 1$ y entonces el ión conserva algunos de sus electrones.

$$v \geq v_0 Z_1^{2/3} \quad (1.51)$$

con lo que $\frac{Z^*}{Z} \approx 1$, y el ión se ha desprendido de todos sus electrones quedando únicamente el núcleo.

Para el caso $v \geq v_0 Z_1^{2/3}$, es decir, colisiones rápidas, el ión se ha convertido meramente en un núcleo, y sus interacciones con los electrones del sustrato pueden ser descritas por una interacción de tipo Coulombiana de forma precisa.

En 1913, Bohr derivó una expresión para el frenamiento electrónico de una partícula cargada a partir de consideraciones clásicas. Bethe, en 1930, utilizando estas suposiciones, pero utilizando teoría de perturbaciones para mecánica cuántica, obtuvo el mismo resultado [28]:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi Z_1^2 e^4 N}{m v^2} \ln \frac{2m_e v^2}{I} \quad (1.52)$$

donde, I es la energía de excitación promedio del electrón, que para la mayoría de los elementos es $I \cong 10 Z_2$, y N es la densidad atómica del sustrato.

Sin embargo, este modelo no toma en cuenta la estructura de capas de los átomos y la variación en la energía de amarre de los electrones, lo cual genera experimentalmente una pequeña desviación respecto al valor antes expuesto.

Por lo tanto, las interacciones electrónicas quedan compuestas por dos contribuciones:

1. Colisiones cercanas con grandes transferencias de momento, donde la partícula se aproxima dentro de las órbitas electrónicas.
2. Colisiones distantes donde la partícula se encuentra fuera de las órbitas electrónicas, y donde la transferencia de energía es debida a las resonancias.

Cuando los iones poseen velocidades $v < v_0 Z_1^{2/3}$, los electrones de los átomos del sustrato se mueven más rápido que los electrones del ión. En 1959, Firsov propuso un modelo donde las colisiones entre el ión y el átomo de la red pueden ser representados como la interacción entre dos átomos de Thomas-Fermi. Debido a la baja velocidad del ión, se producen colisiones donde el tiempo durante el cual el ión y el átomo interaccionan es lo suficientemente largo para visualizarlos como una cuasi-molécula compuesta por ambas partículas [29].

Durante la vida media de la cuasi-molécula, y en el periodo de colisión, los electrones que pasan del átomo del sustrato al ión necesitan ser acelerados a la velocidad v del ión, por lo que toman un momento $m_e v$ del ión contribuyendo entonces al frenamiento.

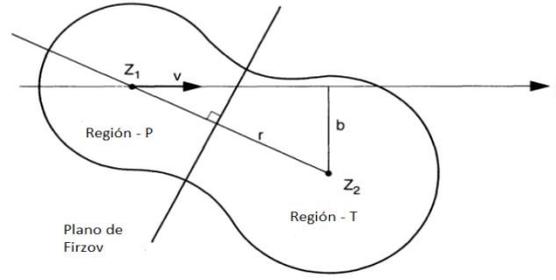


Figura 1.14 Cuasi-molécula en el modelo de Firzov.

Este modelo falla para los casos en que $\frac{Z_1}{Z_2}$ ó $\frac{Z_2}{Z_1}$ son mayores a 4. En 1961 Lindhard y

Scharff [30], basados en el modelo de Firzov, modificaron el potencial utilizado por éste suponiendo que el promedio de las interacciones del campo Coulombiano para la cuasimolécula formada por un ión cualquiera y un átomo de la red está bien representado por dos veces la media geométrica del campo Coulombiano individual. Esto da como resultado una función de apantallamiento χ_{TF} , cuyo argumento es:

$(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}$, por lo que el potencial interatómico apropiado se convierte en:

$$V(r) = \frac{2(Z_1 Z_2)^{1/2} e^2}{r} \chi_{TF} \left[1, 1 \ 3 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2} \right] \left(\frac{r}{a_0} \right) \quad (1.53)$$

Obteniendo de esta manera la ecuación de Lindhard-Scharff para el frenamiento electrónico [30]:

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_e = \zeta_L 8\pi e^2 a_0 N \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \left(\frac{v}{v_0} \right) \quad (1.54)$$

donde el factor $\zeta_L \cong Z_1^{1/6}$ es una constante empírica adimensional.

1.4.6 Alcance.

Al atravesar un sólido el ión modifica su trayectoria de manera aleatoria hasta llegar al reposo, por lo que dos iones con semejantes características y con la misma energía en general no tendrán el mismo alcance [18,20]. A bajas afluencias y en ausencia de efectos producidos por la orientación cristalina, la distribución del alcance se asemeja a una distribución gaussiana.

El alcance esperado R_p es la distancia medida perpendicularmente del punto de reposo a la superficie del material.

1.4.7 Dispersión en la pérdida de energía ("Straggling").

El proceso de pérdida de energía del ion al penetrar en un material está sujeto a variaciones estadísticas, este fenómeno es conocido como "straggling". Dicho fenómeno limita la precisión no solo en el calculo de la pérdida de energía, sino también la habilidad para identificar las masas de los átomos del material, pues el haz después de cruzar la superficie deja de ser monoenergético.

La distribución en profundidad de iones implantados $N(x)$, normalizada para una cantidad de átomos por centímetro cuadrado implantados (ϕ_i), suponiendo que todos quedaron implantados en el sustrato, viene dada por la expresión [18]:

$$N(x) = \frac{\phi_i}{\Delta R_p (2\pi)^{1/2}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x - R_p}{\Delta R_p}\right)^2\right] \quad (1.55)$$

donde ΔR_p es la desviación estándar por la dispersión del alcance esperado o "straggling".

Debido a que la distribución del alcance de los iones en la red es muy similar a una distribución gaussiana, acoplamos la función de probabilidad gaussiana con la función de la distribución de iones, remplazando la media μ por el alcance esperado R_p y la desviación estándar por la dispersión del alcance esperado o straggling ΔR_p . Suponiendo que todos los iones quedaron implantados en el sustrato, la relación de la dosis implantada con la distribución de profundidad de los iones queda:

$$\phi_i = \int_{-\infty}^{\infty} N(x) dx \quad (1.56)$$

Y por ende, el valor del alcance esperado R_p se obtiene al hacer $x = R_p$ a partir de la distribución de iones implantados:

$$N(R_p) \equiv N_p = \frac{\phi_i}{\Delta R_p (2\pi)^{1/2}} \cong \frac{0.4 \phi_i}{\Delta R_p} \quad (1.57)$$

N_p está en unidades de átomos por centímetro cúbico, ϕ_i en unidades de átomos por centímetro cuadrado y R_p en centímetros.

La distribución del alcance se deja como un problema de transporte que describe el frenamiento de iones energéticos en materia. Sin embargo, existen otros métodos tanto analíticos como numéricos en los cuales se asume un sustrato amorfo cuyos efectos de orientación cristalina pueden despreciarse. En estos casos, el alcance R_p de un proyectil energético con energía E_0 depende de la razón con la cual pierde energía el ión a través de su trayectoria y está dada por la ecuación:

$$R_p = \int_{E_0}^0 \frac{dE}{dE/dx} = \int_{E_0}^0 \frac{dE}{NS(E)} \quad (1.58)$$

1.4.8 Efectos en el material.

La energía necesaria para desplazar el átomo de la red representa el umbral de desplazamiento y se le conoce como energía de desplazamiento, E_d . Si en la colisión la energía cedida al átomo T , es menor que E_d , se generaran vibraciones que dispersarán la energía a los primeros vecinos, generando una fuente localizable de calor.

A los átomos de la red que son desplazados por los iones incidentes se les llama *PKAs* o *Primary Knock-on Atoms*. Los *PKAs* pueden también desplazar a otros átomos llamados *Secondary knock-on Atoms*, generando una cascada de colisiones atómicas y una distribución de lugares vacantes en la red. La cantidad total de desorden y su distribución con la profundidad dependen del tipo de iones, la temperatura, su energía, la dosis total y los efectos de canalización [31].

Al número promedio de átomos desplazados en una cascada producto del *PKA* de energía E se le conoce como “función daño de desplazamiento” y se le denota $\langle N_d(E) \rangle$.

En 1955 Kinchin-Pease [32] realiza el primer cálculo sobre el número de desplazamientos, bajo la condición de esfera rígida e ignorando el frenamiento electrónico, donde el valor medio está dado por la expresión:

$$\langle N_d(E) \rangle = \frac{E}{2Ed} \quad (1.59)$$

En 1969, Sigmund [33] propuso lo que se conoce como el modelo de Kinchin-Pease modificado, realizando el cálculo utilizando un potencial más realista, tomando en cuenta el frenamiento electrónico:

$$\langle N_d(E) \rangle = \frac{\xi V(E)}{2Ed} \quad (1.60)$$

donde $\xi < 1$ depende del potencial de interacción. Métodos analíticos y simulaciones en general establecen un valor $\xi \cong 0.8$, donde $V(E)$ es la cantidad de energía del *PKA* que no se pierde por excitación electrónica, también llamada energía de daño.

Existen diferentes modelos para la estimación de la energía de daño, sin embargo, lo más común es utilizar programas como SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [34], que calcula no solo la energía de daño, también genera las tablas de frenamiento electrónico y nuclear, o la distribución de los iones implantados para diversos sustratos por medio del método de Montecarlo [18].

De acuerdo a lo descrito en este capítulo, las características de la matriz y de los iones determinan el estado posterior a la implantación. La interacción entre ambos dará cuenta del alcance de los iones y el daño en la red cristalina. También se estudiaron los fenómenos físicos presentes en las colisiones.

Asimismo, se estudió la interacción de una onda electromagnética con una nanopartícula metálica inmersa en una matriz dieléctrica. Esto nos permitirá definir en el siguiente capítulo las técnicas experimentales empleadas en el desarrollo de este trabajo.

Capítulo 2

Técnicas de análisis

Basados en los conceptos físicos discutidos en la sección anterior, en este capítulo se aborda la teoría de la retrodispersión de Rutherford, técnica de análisis para determinar la composición de las muestras en estudio en función de la energía del ion incidente y de su ángulo de dispersión.

Se hace también una breve descripción de la teoría de Mie y del método de simulación del plasmón de superficie "Matriz T", necesarios para el estudio de la extinción de una onda electromagnética. En este capítulo se explica también como la forma y tamaño de las nanopartículas modifican la respuesta de dicho plasmón.

Asimismo, se hace referencia a la microscopía de transmisión de electrones, técnica que nos permitirá caracterizar las nanopartículas que se encuentran dentro del sustrato de zafiro, su forma y distribuciones de tamaños.

2.1 Retrodispersión de Rutherford.

El objetivo del análisis por retrodispersión es la obtención de información cuantitativa acerca de la distribución en profundidad de cada una de las especies atómicas (en nuestro caso oro y plata) presentes bajo la superficie de la muestra. Lo anterior es posible gracias a que en la retrodispersión se presenta una relación entre la energía inicial y final del ión incidente con las masas atómicas del ión y los átomos presentes en la muestra.

La retrodispersión de Rutherford se presenta cuando iones ligeros que han sido acelerados y hechos colisionar con una muestra física sufren grandes cambios en energía y dirección debidos a la gran fuerza coulombiana producto de los encuentros cercanos con los núcleos atómicos de la misma.

Las partículas cargadas se producen en una fuente de iones. Su energía se incrementa típicamente a 2 ó 3 millones de electrón voltios en un acelerador de partículas. El haz de partículas cargadas es colimado y filtrado a fin de obtener un haz mono energético que golpea a la muestra en una cámara al vacío. Algunos de los iones retrodispersados son captados por los detectores donde se genera una señal eléctrica. Esta señal es amplificada y procesada electrónicamente produciendo un espectro digitalizado, de ahí el nombre de espectrometría de retrodispersión [19].

2.1.1 Escala de profundidad.

Son cuatro los conceptos físicos básicos que intervienen en la espectrometría de retrodispersión (los cuales han sido tratados en detalle en el capítulo 1):

- La energía transferida del proyectil al blanco, es decir, el concepto del factor cinemático **K**. El cual esta definido en términos de las masas del proyectil y los

átomos del blanco.

- La probabilidad de que ocurra la colisión, el concepto de sección eficaz y la capacidad de un análisis cuantitativo de la composición atómica.
- El concepto de la sección eficaz de frenamiento y la definición de una escala de profundidad.
- La limitación de la resolución de la espectroscopía por retrodispersión, es decir, la fluctuación estadística de la pérdida de energía de un átomo moviéndose en un medio denso.

En esta sección se describe cómo se relaciona la energía del ión detectado y la profundidad a la cual ocurre la retro dispersión en una muestra formada por un solo elemento. En la figura 2.1 se observa el ión incidente con energía E_0 , la energía E , inmediatamente antes de la retrodispersión a una profundidad X y la energía E_1 con la que emerge el ión de la muestra; las cuales se encuentran en un mismo plano, donde el ángulo de dispersión en el sistema de laboratorio viene dado por: $\theta = 180^\circ - \theta_1 - \theta_2$.

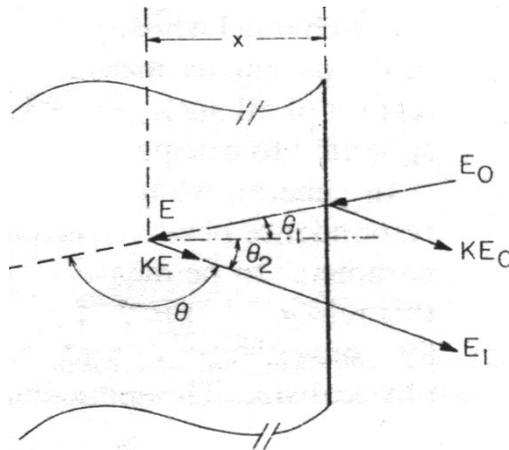


Figura 2.1 Esquema de las energías en una muestra de un solo elemento.

A partir de la ecuación $\frac{dE}{dx} = \frac{dE}{dx} \Big|_n + \frac{dE}{dx} \Big|_e$ (1.34), podemos relacionar la integral de los caminos de entrada y salida del ión en la muestra con la pérdida de energía [19]:

$$\frac{x}{\cos \theta_1} = - \int_{E_0}^E \frac{dE}{(dE/dx)} \quad (2.1)$$

$$\frac{x}{\cos \theta_2} = - \int_{KE}^{E_1} \frac{dE}{(dE/dx)} \quad (2.2)$$

La diferencia $E_0 - E$ es la energía perdida a través del camino de ingreso en el material ΔE_{in} , $KE - E_1$ es la pérdida de energía en el camino de salida del ión ΔE_{out} . Para relacionar la energía E_1 de la partícula detectada con la profundidad X a la cual es dispersada es necesario poder determinar el valor de la energía E justo antes de la dispersión, el cual, desafortunadamente no resulta ser un valor accesible

experimentalmente, solo E_0 y E_1 lo son. Debemos encontrar a X como función de E_0 y E_1 , para lo cual existen tres métodos:

1. Utilizar valores tabulados de $\frac{dE}{dx}$ y realizar numéricamente la integración.
2. Aproximar el comportamiento de $\frac{dE}{dx}$ por medio de una función analítica integrable.
3. Suponer que $\frac{dE}{dx}$ es constante sobre una cierta trayectoria, integrar las ecuaciones 2.1 y 2.2 y así poder eliminar el valor de E .

2.1.2 Factor de Pérdida de Energía $[S]$.

Suponiendo el valor de $\frac{dE}{dx}$ constante a través del camino de entrada y salida del ión en la muestra, las integrales (2.1) y (2.2) se reducen a:

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{in} \quad (2.3)$$

$$E = KE - \frac{x}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{out} \quad (2.4)$$

Eliminando E de ambos términos nos queda:

$$KE_0 - E_1 = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{in} + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{out} \right] x \quad (2.5)$$

La energía KE_0 es el borde del espectro de dispersión y corresponde a la energía de las partículas dispersadas por los átomos superficiales de la muestra. El valor E_1 es la energía medida para una partícula dispersada por un átomo a cierta profundidad X . Introduciendo $\Delta E = KE_0 - E_1$ como la diferencia de energía, se redefine la escala de profundidad como:

$$\Delta E = [S]x \quad (2.6)$$

donde,

$$[S] = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{in} + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{out} \right] \quad (2.7)$$

recibe el nombre factor de pérdida de energía o factor S y posee la propiedad de ser lineal. Reescribiendo la ecuación 2.7 a partir de un conjunto de ecuaciones que

dependen de las secciones eficaces de frenamiento en vez de $\frac{dE}{dx}$, obtenemos una expresión equivalente:

$$\Delta E = [\varepsilon]Nx \quad (2.8)$$

donde,

$$[\varepsilon] = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \varepsilon_{in} + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon_{out} \right] \quad (2.9)$$

es el llamado factor de la sección eficaz de frenamiento o factor $[\varepsilon]$.

Al suponer el valor de $\frac{dE}{dx}$ constante, a través del camino de entrada y salida del ión en la muestra nos permite obtener una relación lineal entre ΔE , debajo del límite KE_0 y la profundidad X a la cual ocurre la retrodispersión.

2.1.3 Energía E antes de la dispersión.

La importancia de E no radica únicamente en el cálculo de $[S]$ y de $[\varepsilon]$, sino también en la variación de la sección eficaz $\sigma(E)$ de dispersión a cierta profundidad, ya que ésta varía inversamente con el cuadrado de la energía E .

Para determinar la energía antes de la dispersión existen varios métodos; el que mencionaremos a continuación es el método iterativo, el cual converge rápidamente, con lo cual se puede establecer una escala precisa de profundidad. El método comienza usando la aproximación de la energía superficial, la cual considera $E_{in} \approx E_0$ y $E_{out} \approx KE_0$, y establece que $[S] = [S_0]$ o bien $[\varepsilon] = [\varepsilon_0]$ para obtener una profundidad X que representa la aproximación a orden cero a la cual ocurre la dispersión, para ello usa la ecuación $\Delta E = [S]x$ y un valor dado de

$\Delta E = KE_0 - E_1$. Entonces, se calcula una energía E de orden cero utilizando $\frac{dE}{dx}$ o bien

ε evaluado en E_0 . Con este valor de E , se obtiene un nuevo y mejorado valor de E_{in} y E_{out} con ayuda las ecuaciones [19]:

$$E_{in} = \frac{1}{2}(E + E_0) \quad (2.10)$$

$$y, \quad E_{out} = \frac{1}{2}(E_1 + KE) \quad (2.11)$$

Estas mejoras definen una aproximación a primer orden de $[S]$ o $[\varepsilon]$. Este proceso puede seguir siendo iterado hasta conseguir mejores aproximaciones de X , E y de $[S]$ o $[\varepsilon]$.

2.1.4 Altura del espectro de energía.

Hasta ahora solo ha sido discutida la relación existente entre la energía del ión retrodispersado (abscisa del espectro de energía) y la profundidad dentro de la muestra donde se lleva a cabo la retrodispersión. A continuación se analizará la relación, a una energía dada, entre el número de átomos retrodispersados detectados (ordenada del espectro de energía o bien su altura) y el ancho del canal de energía.

El número de cuentas H_i en el canal i de ancho ε se encuentra determinado por dos factores: el espesor τ_i y el número de centros de dispersión por unidad de área $N\tau_i$ en la capa de espesor τ_i .

Si el ancho τ_i es conocido, el número total de partículas detectadas en el canal i , dado por la fórmula $H_i = \sigma(E_i)\Omega Q N\tau_i$ (para un haz normal a la superficie) [19], para un haz incidente a cualquier ángulo es:

$$H_i = \sigma(E_i)\Omega Q N\tau_i / \cos \theta_i \quad (2.12)$$

donde Ω es el ángulo sólido dado por el detector, Q es el número total de partículas incidentes y N es la densidad atómica del elemento de la muestra.

Reescribiendo la ecuación anterior en forma general:

$$H(E_i) = \sigma(E)\Omega Q N\tau / \cos \theta_i \quad (2.13)$$

La sección eficaz σ es entonces una función de la variable continua energía E , inmediatamente antes de la dispersión a cualquier profundidad X . De igual forma, H es función de la variable continua E_i , la energía de la partícula detectada, y τ el grosor de una capa que produce partículas detectadas en el intervalo de energía ε (el ancho de energía de un canal en el multicanal). Hay que tener muy en claro que $\varepsilon \neq \varepsilon'$, ya que, ε' es la diferencia de energía de una partícula dispersada entre las dos caras de la película de grosor τ .

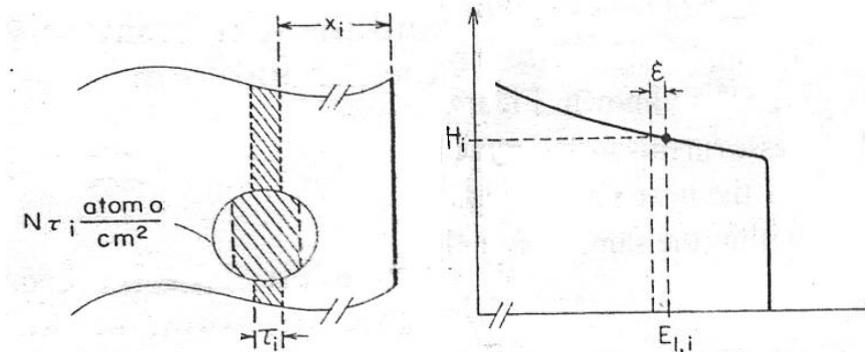


Figura 2.2 Altura correspondiente a una región a una cierta profundidad, donde se muestra que el ancho del canal corresponde a un pequeña región de anchura τ de la muestra.

A una profundidad X de la muestra la energía inmediatamente antes de la colisión puede variar mucho con respecto a la energía inicial, con lo que el grosor τ se tiene que calcular en términos del intervalo de energía ε' , para posteriormente expresarlo en términos de ε , pues ε' no es una cantidad que se pueda obtener de manera experimental [19]. De la ecuación 2.8 se sigue:

$$\varepsilon' = [\varepsilon(E)]N\tau \quad (2.14)$$

donde el factor de la sección transversal de frenamiento está dado por :

$$[\varepsilon(E)] = \frac{K}{\cos \theta_1} \varepsilon(E) + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon(KE) \quad (2.15)$$

Sustituyendo 2.14 en 2.13, la altura del espectro queda:

$$H(E_1) = \sigma(E)\Omega QN(\varepsilon'/[\varepsilon(E)]c \cos \theta_1) \quad (2.16)$$

Como habíamos mencionado ε' no se obtiene experimentalmente, para expresarlo en términos de ε , usamos la ecuación que relaciona la pérdida de energía a través del camino de salida:

$$Nx / \cos \theta_2 = -\int_{KE}^{E_1} dE / \varepsilon \quad (2.17)$$

Ya que el grosor τ de la capa de la muestra es muy delgado comparado con la profundidad a la cual se lleva a cabo la dispersión podemos suponer que la dispersión a la misma profundidad con diferentes energías es aproximadamente igual a la situación real donde las partículas son dispersadas al frente y al final de la muestra. Como el camino de salida es esencialmente el mismo para ambas partículas, el lado derecho de 2.17 tiene el mismo valor en ambos casos y se tiene que:

$$\int_{KE}^{E_1} dE / \varepsilon = \int_{KE-\varepsilon'}^{E_1-\varepsilon} dE / \varepsilon \quad (2.18)$$

Por hipótesis, ε y ε' son valores pequeños en comparación con KE y E_1 , por lo que es posible tratarlos como diferenciales, por lo que: $\varepsilon / \varepsilon(E_1) = \varepsilon' / \varepsilon(KE)$, o bien [35]

$$\varepsilon' / \varepsilon = \varepsilon(KE) / \varepsilon(E_1) \quad (2.19)$$

Entonces la ecuación para la altura del espectro se transforma en:

$$H(E_1) = \sigma(E)\Omega QN \frac{\varepsilon}{[\varepsilon(E)]c \cos \theta_1} \frac{\varepsilon(KE)}{\varepsilon(E_1)} \quad (2.20)$$

2.1.5 Muestras multicomponentes.

Debido a la geometría de la retrodispersión, una partícula penetrando una muestra a una profundidad X conlleva una pérdida de energía a través del camino de entrada,

sin embargo, cuando la muestra está compuesta por más de un elemento, se presentan dos principales diferencias con el caso elemental:

- Mientras las partículas penetran la muestra pierden energía, por lo tanto, la sección eficaz de frenamiento depende de la composición de la muestra.

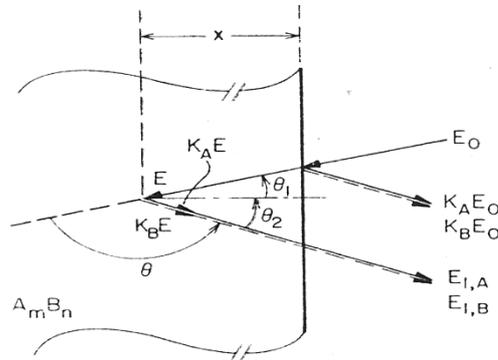


Figura 2.3 Esquema de la energía de una muestra compuesta por una mezcla homogénea de dos elementos A y B.

- Cuando la partícula con energía E sea retrodispersada a una determinada profundidad dentro de la muestra, el valor del factor cinemático K y la sección eficaz de dispersión σ dependerán de la masa particular del átomo con el cual colisione.

Supongamos una muestra compuesta por dos elementos diferentes, la pérdida de energía entre partículas dispersadas en la superficie y a una profundidad X puede tener dos valores diferentes: ΔE_A y ΔE_B , dependiendo de la partícula responsable de dispersar el ión. Esto se puede ver de forma análoga al caso de un solo elemento [19]:

$$\Delta E_A = [\varepsilon]_A^{AB} N^{AB} x \quad (2.21)$$

y,

$$\Delta E_B = [\varepsilon]_B^{AB} N^{AB} x \quad (2.22)$$

donde,

$$[\varepsilon]_A^{AB} = \frac{K_A}{\cos \theta_1} \varepsilon_{in}^{AB} + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon_{out,A}^{AB} \quad (2.23)$$

$$[\varepsilon]_B^{AB} = \frac{K_B}{\cos \theta_2} \varepsilon_{in}^{AB} + \frac{1}{\cos \theta_1} \varepsilon_{out,B}^{AB} \quad (2.24)$$

A partir de estas expresiones, al igual que como se realizó para un material compuesto por un solo átomo, podemos obtener aproximaciones de $[\varepsilon]$.

Altura del espectro en muestras multicomponentes.

Este espectro de energía consiste en una superposición de dos señales generadas por los elementos A y B en el sustrato. El borde de cada señal está definido por el factor cinemático K de cada uno de los dos elementos. Si $H_A(E_A)$ y $H_B(E_B)$ son las señales

detectadas con energía E_1 antes de ser dispersado por los elementos A y B por separado, la altura total del espectro H, en general, viene dada por la expresión:

$$H(E_1) = H_A(E_1) + H_B(E_1) \quad (2.25)$$

El cálculo de la altura del espectro $H(E_1)$ para partículas detectadas con energía E_1 es complicado por el hecho de que señales generadas por los átomos A y B poseen diferentes escalas de profundidad, es decir, partículas detectadas con energía E_1 son dispersadas por A a una profundidad X_A , mientras que aquellos dispersados por átomos B provienen de una profundidad $X_B \neq X_A$. Las energías E_A y E_B de las partículas inmediatamente después de ser dispersadas diferirán, por lo que análogamente al caso de una muestra elemental, la altura de cada señal se escribe como:

$$H_A(E_1) = \sigma(E_A) \Omega Q m (\mathcal{E}_A)' / [\mathcal{E}(E_A)]_A^{AB} \cos \theta_1 \quad (2.26)$$

$$\text{y,} \quad H_B(E_1) = \sigma(E_B) \Omega Q m (\mathcal{E}_B)' / [\mathcal{E}(E_B)]_B^{AB} \cos \theta_1 \quad (2.27)$$

donde \mathcal{E}_A' y \mathcal{E}_B' son los intervalos de energía subtendidos por las partículas inmediatamente antes de dispersarse dentro de la capa del material de grosor τ_A y τ_B a una profundidad X_A y X_B . Siguiendo el mismo procedimiento que en el caso elemental, las ecuaciones para las alturas se convierten en:

$$H_A(E_1) = \sigma_A(E_A) \Omega Q m \frac{\mathcal{E}}{[\mathcal{E}(E_A)]_A^{AB} \cos \theta_1} \frac{\mathcal{E}^{AB}(K_A E_A)}{\mathcal{E}^{AB}(E_1)} \quad (2.28)$$

$$H_B(E_1) = \sigma_B(E_B) \Omega Q n \frac{\mathcal{E}}{[\mathcal{E}(E_B)]_B^{AB} \cos \theta_1} \frac{\mathcal{E}^{AB}(K_B E_B)}{\mathcal{E}^{AB}(E_1)} \quad (2.29)$$

Los cambios principales en comparación con las alturas superficiales son debido a las variaciones en la sección eficaz σ_A y σ_B y de los factores de la sección eficaz de frenamiento $[\mathcal{E}]_A^{AB}$ y $[\mathcal{E}]_B^{AB}$ con la energía.

2.1.6 Impurezas distribuidas en profundidad en una muestra elemental.

Cuando su concentración es lo suficientemente baja para desprestigiar su contribución al poder de frenamiento, el cálculo del número Nt de las impurezas por centímetro cuadrado se realiza directamente, a partir del área de la señal A por el número total de cuentas integrado sobre la región de interés [19]:

$$A_i = \sigma_i \Omega Q (Nt)_i \quad (2.30)$$

Otra manera de determinar $(Nt)_i$ es usar el grueso de la señal del blanco del sustrato como referencia, combinando la ecuación anterior y la ecuación para la altura del espectro (2.20) se reescribe la dosis de la impureza como:

$$(Nt)_c = \frac{A_c \sigma_A(E) \mathcal{E}}{H_A \sigma_c(E) [\mathcal{E}]_A} \quad (2.31)$$

donde, c representa el elemento implantado tratado como una impureza, y A el elemento que compone a la muestra.

La máxima concentración de la impureza c en la muestra A puede ser estimada de la altura del pico de la señal de la impureza:

$$\frac{N_c}{N_A} = \frac{H_c \sigma_A(E) [\mathcal{E}]_c^A}{H_A \sigma_c(E) [\mathcal{E}]_A^A} \quad (2.32)$$

fórmula que permite el cálculo de la máxima densidad de la impureza en la red.

El perfil de concentración se obtiene utilizando el factor de la sección eficaz de frenamiento $[\mathcal{E}]_c^A$, que proporciona una conversión de energía por profundidad en la muestra.

A partir del corrimiento en la posición del máximo para c es posible calcular, en el caso de iones implantados, el alcance esperado por medio de:

$$N_A R_p = \Delta E / [\mathcal{E}]_c^A \quad (2.33)$$

Cuando la distribución de la implantación es Gaussiana, el perfil de profundidad puede describirse por medio de un alcance esperado R_p y una dispersión del alcance ΔR_p , que es la desviación estándar de la distribución Gaussiana con la profundidad. La desviación estándar puede relacionarse con el FWHM de la distribución Gaussiana.

Debido a que la energía del haz no es homogénea y existen pequeñas variaciones, debemos corregir el valor de FWHM.

Con ayuda del programa RUMP [36,37], que calcula por métodos numéricos los valores del frenamiento nuclear y electrónico, se obtiene el espectro teórico que se ajusta mejor a los valores experimentales el cual nos provee de los perfiles de concentración, del alcance esperado, la distribución de los iones implantados, y la concentración de los elementos que componen a nuestra muestra.

2.2 Espectroscopía de extinción óptica.

2.2.1 Ecuaciones de Maxwell.

El tamaño de las nanopartículas en nuestro sistema nos permite aplicar la teoría electromagnética clásica para describir su interacción con la luz. Hay que considerar sin embargo, que las nanopartículas siguen siendo lo suficientemente pequeñas para observar una dependencia entre su tamaño, forma y ambiente donde se encuentran, con sus propiedades físicas [38].

La respuesta de un sistema a un campo electromagnético externo se obtiene resolviendo las ecuaciones de Maxwell en un medio material e imponiendo las condiciones a la frontera adecuadas. Estas ecuaciones son [39]:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho, \quad \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad \nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2.34)$$

Donde \mathbf{E} es el campo eléctrico, \mathbf{B} es el campo de inducción magnética, ρ la densidad de carga eléctrica \mathbf{J} , la densidad de corriente eléctrica y c la velocidad de la luz. En la aproximación de respuesta lineal,

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = \epsilon\mathbf{E} \quad \text{y} \quad \mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi\mathbf{M} \quad (2.35)$$

donde $\mathbf{P} = \chi\mathbf{E}$ y $\mathbf{M} = \chi_m\mathbf{H}$, son los campos de polarización y χ , χ_m , las susceptibilidades eléctrica y magnética, respectivamente. Y $\epsilon = 1 + 4\pi\chi$ la función dieléctrica.

Si la radiación incidente es una onda electromagnética plana de longitud de onda arbitraria tenemos entonces las ecuaciones vectoriales de Helmholtz [40]

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0 \quad (2.36)$$

$$\nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0 \quad (2.37)$$

donde $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$, con μ la permeabilidad y ω la frecuencia de la onda.

Suponiendo que la partícula es eléctricamente neutra y que la onda plana varía armónicamente en el tiempo, tenemos que las ecuaciones de Maxwell son

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \quad \nabla \times \mathbf{E} = i\omega\mu\mathbf{H}, \quad \nabla \cdot \mathbf{H} = 0, \quad \nabla \times \mathbf{H} = -i\omega\mu\mathbf{H} \quad (2.38)$$

La solución de estas ecuaciones se expresa mediante una serie que involucra los polinomios de Legendre y las funciones esféricas de Bessel. Una vez que se tiene la solución a los campos es posible calcular el vector de Poynting promediado en el tiempo [38]

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*) \quad (2.39)$$

donde $*$ significa el complejo conjugado. Con el vector de Poynting es posible calcular la cantidad de energía electromagnética por unidad de tiempo que cruza la superficie de la esfera mediante:

$$W_{abs} = -\int_A \vec{S} \cdot \hat{e}_r d\vec{A} \quad (2.40)$$

El vector de Poynting es la suma de energía de cada uno de los campos: el incidente (S_{inc}), el dispersado (S_{dis}) y el extinguido (S_{ext}). Si la energía es absorbida ($W_{abs} > 0$), esta energía es igual a la suma:

$$W_{abs} = -W_{dis} + W_{ext} \quad (2.41)$$

dado que la energía absorbida del campo incidente en un medio no absorbente es igual a cero. Finalmente uno puede definir la sección eficaz de extinción como la razón entre la potencia total que cruza a la esfera entre la irradiancia incidente,

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_{inc}}, \quad \text{donde} \quad I_{inc} = \frac{1}{2} \frac{k}{\omega\mu} |E_{inc}|^2 \quad (2.42)$$

donde C_{ext} tiene unidades de área, por lo que se identifica con una sección eficaz. De igual forma podemos definir las secciones eficaces de absorción C_{abs} y dispersión C_{dis} , donde tenemos la relación:

$$C_{ext} = C_{dis} + C_{abs} \quad (2.43)$$

2.2.2 Teoría de Mie.

Una buena aproximación para caracterizar los fenómenos de dispersión que se producen en una partícula esférica de radio arbitrario, homogénea, isotrópica y cuya respuesta óptica es lineal, iluminada por ondas planas que varían armónicamente en el tiempo, fue dada por Lorenz (1890) [41] y por Gustav Mie (1908) [42].

Este método de cálculo, se basa en la descomposición de las ondas electromagnéticas incidentes en ondas esféricas en términos de funciones armónicas adaptadas a las condiciones de contorno de la partícula. El campo total dispersado, en campo lejano, se obtiene sumando un número suficiente de ondas parciales esféricas, dando como resultado dos soluciones independientes, en función de la excitación paralela y perpendicular del campo incidente. En la teoría de Mie se considera que la fuente de la radiación, la partícula dispersora y el detector forman el llamado plano de dispersión, como se muestra en la figura 2.4 [38].

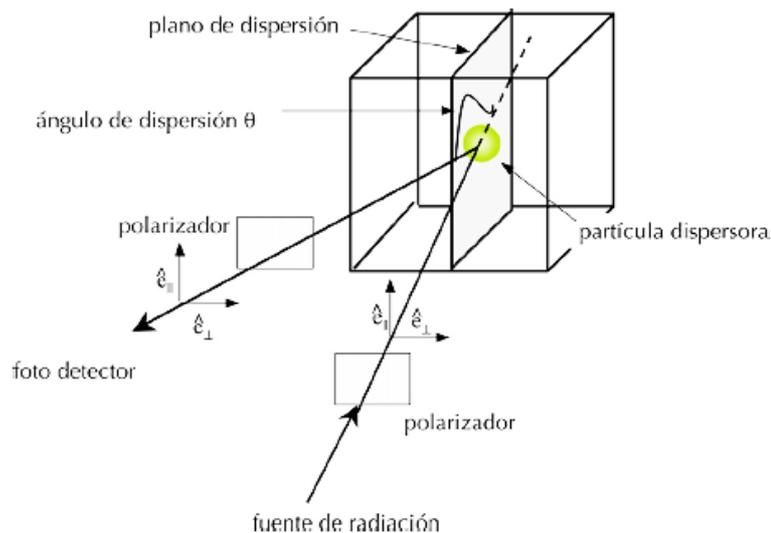


Figura 2.4 Definición del plano y ángulo de dispersión.

Tanto la luz incidente como la dispersada se pueden describir en términos de sus componentes paralelas y perpendiculares al plano de dispersión. La relación entre

dichas componentes de los campos incidente y dispersado se pueden relacionar mediante la llamada matriz de dispersión [24]:

$$\begin{bmatrix} E_{\parallel,dis} \\ E_{\perp,dis} \end{bmatrix} = \frac{\exp(-ik(r-z))}{-ikr} \begin{bmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{\parallel,inc} \\ E_{\perp,inc} \end{bmatrix} \quad (2.44)$$

Cuando se observa el campo de dispersión en el límite de campo lejano a una distancia r de la partícula dispersora con diámetro $d=2a$, tal que $kr \gg (d/\lambda)^2$, donde $k = 2\pi/\lambda$, se tiene que los elementos fuera de la diagonal principal son nulos. Por otro lado experimentalmente es más fácil medir la intensidad que los campos mismos, donde la intensidad es igual a $I = \langle E E^* \rangle = 1/2A^2$, en donde $E = A \exp(-i\delta)$, donde A es la amplitud y δ es la fase del campo eléctrico. A una misma distancia r pero a distintos ángulos, el factor exponencial en la ecuación 2.44 es una constante y por lo tanto

$$\begin{bmatrix} I_{\parallel,dis} \\ I_{\perp,dis} \end{bmatrix} = constante \begin{bmatrix} |S_2|^2 & 0 \\ 0 & |S_1|^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_{\parallel,inc} \\ I_{\perp,inc} \end{bmatrix} \quad (2.45)$$

La teoría de Mie calcula la dependencia angular de los elementos $S_1(\theta)$ y $S_2(\theta)$ de la matriz de dispersión en función del ángulo de dispersión. De estos elementos de matriz se puede calcular las intensidades de la luz polarizada.

2.2.3 Método de la Matriz T.

El espectro de extinción medido por la densidad óptica, representa a la superposición de la respuesta de los plasmones de superficie locales de cada NP de oro contenida en el nanocompuesto. Por lo tanto ese espectro de extinción, representa un efecto estadístico global de los plasmones de superficie de todas las NPs y por consiguiente nos proporciona una información general de la población de los tamaños y de las formas de las NPs que existen en el nanocompuesto. Como se mostrará más adelante es difícil extraer esa información de dichos espectros, por lo que es necesario poder obtener cálculos adecuados que nos proporcionen las respuestas de los plasmones de superficie locales de las NPs de oro. Aquí utilizamos un método basado en la Matriz de Extinción que se obtiene a través de la Matriz de Dispersión, dado por el código de la Matriz de Transición.

Al utilizar una adaptación del método que desarrolló la NASA [43] para explicar la dispersión óptica que producen partículas suspendidas, llamado el método de la Matriz de Transición (T-Matrix, en inglés) que permite obtener el campo electromagnético dispersado por NPs con simetría plana o axial [44], adaptación realizada por Vladimir Rodríguez Iglesias en su trabajo de tesis doctoral [8], se pretende reproducir los espectros de densidad óptica producidos por las nanopartículas presentes dentro de la matriz de zafiro. Las micrografías obtenidas por la técnica de contraste Z (HAADF) proporcionaron los radios de las nanopartículas presentes en la muestra, los cuales sirvieron para ser usados en la simulación del espectro de extinción óptica.

La idea general del método es expandir los campos eléctricos incidente E_i y el dispersado E_d en términos de funciones de armónicos esféricos y luego correlacionar

estos armónicos esféricos por medio de una matriz de transición (Matriz T). La relación entre los coeficientes de expansión del campo dispersado y el incidente se obtiene utilizando una representación integral de los campos.

Los campos eléctricos con una longitud de onda en un medio deben satisfacer las ecuaciones de Maxwell, que expresados como ecuación vectorial de Helmholtz queda que

$$\nabla^2 \vec{E} - k^2 \vec{E} = 0 \quad (2.46)$$

donde $k(\vec{r}) = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\vec{r}) \mu(\vec{r})$

Para un esferoide, las funciones que forman la base más apropiada son vectores de onda esféricos, \vec{M}_{mn} y \vec{N}_{mn} , donde m y n representan a los subíndices de las funciones de armónicos esféricos. Cuando se utiliza $e^{-i\omega t}$ como dependencia temporal, donde $\omega = 2\pi c/\lambda$ (c es la velocidad de la luz en el vacío) las funciones están dadas por

$$\vec{M}_{mn} = \nabla \times \vec{r} \cdot \exp(-im\phi) P_n^m(\cos(\theta)) \times [j_n(kr) + in_n(kr)] \quad (2.47)$$

$$\vec{N}_{mn} = k^{-1} \nabla \times \vec{M}_{mn} \quad (2.48)$$

donde los parámetros se definen como en la referencia [43]; $P_n^m(\cos(\theta))$ son las funciones asociadas de Legendre, $j_n(kr)$ son las funciones esféricas de Bessel, $n_n(kr)$ son las funciones de Neumann y los subíndices $n=1, 2, 3, \dots$ y $m=-n, -n+1, \dots, n-1, n$.

Estas son funciones que viajan hacia afuera y son singulares en el origen. Además satisfacen la ecuación vectorial de Helmholtz y forman un conjunto completo de funciones en la esfera unidad. Las funciones correspondientes que son regulares (finitas) en el origen se obtienen excluyendo la función de Neumann $n_n(kr)$ en la ecuación 2.46 y 2.47, de esa forma los vectores de onda regulares \vec{M}_{mn} y \vec{N}_{mn} solo dependen radialmente de las funciones de Bessel [8].

El campo incidente, en el medio que rodea el objeto, es regular en el origen y por tanto se expande en ondas regulares [44]

$$\vec{E}_i(k_{medio} \vec{r}) = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n D_{mn} [a_{mn} \vec{M}_{mn}^r(k_{medio} \vec{r}) + b_{mn} \vec{N}_{mn}^r(k_{medio} \vec{r})] \quad (2.49)$$

donde E_0 es la amplitud del campo incidente, D_{mn} es una constante de normalización. Finalmente, a_{mn} y b_{mn} son los coeficientes de expansión, los cuales se suponen conocidos y para una onda plana incidente se expresan en términos de las funciones asociadas de Legendre y sus derivadas [8].

Por otro lado el campo dispersado saliente, puede ser expresado en términos de ondas esféricas salientes \vec{M}_{mn}^s y \vec{N}_{mn}^s (conservando la función de Neumann en las ecuaciones 2.44 y 2.45) así:

$$\vec{E}_d(k_{medio} \vec{r}) = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n D_{mn} [f_{mn} \vec{M}_{mn}^s(k_{medio} \vec{r}) + g_{mn} \vec{N}_{mn}^s(k_{medio} \vec{r})] \quad (2.50)$$

donde f_{mn} y g_{mn} son los coeficientes de expansión que caracterizan el campo dispersado [8].

Debido a la linealidad de las ecuaciones de Maxwell y las relaciones constitutivas, la relación entre los coeficientes de expansión del campo dispersado f_{mn} y g_{mn} con los coeficientes de expansión del campo incidente a_{mn} y b_{mn} también es lineal y está dada por la llamada matriz de transición.

$$f_{mn} = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} (T_{mnm'n'}^{11} a_{n'm'} + T_{mnm'n'}^{12} b_{n'm'}) \quad (2.51)$$

$$g_{mn} = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} (T_{mnm'n'}^{21} a_{n'm'} + T_{mnm'n'}^{22} b_{n'm'}) \quad (2.52)$$

Expresado en forma matricial tenemos que

$$\begin{bmatrix} f \\ g \end{bmatrix} = T \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T^{11} & T^{12} \\ T^{21} & T^{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} \quad (2.53)$$

La ecuación 2.53 es la principal expresión del método de la Matriz T [8, 44]. Ahora el problema se reduce a calcular los coeficientes de expansión del campo incidente y de los elementos de la matriz de transición para obtener el campo dispersado. Esto nos permite obtener la matriz de dispersión [43], ya que

$$\vec{E}_d = \mathbf{S} \vec{E}_i \quad (2.54)$$

Sabemos que con esa matriz de dispersión S, podemos obtener la matriz de extinción K con la que podemos obtener la sección eficaz de extinción [43] por medio de

$$\sigma_{ext} = \frac{1}{I_{inc}} [K_{11} I_{inc} + K_{12} Q_{inc} + K_{13} U_{inc} + K_{14} V_{inc}] \quad (2.55)$$

donde $[I_{inc}, Q_{inc}, U_{inc}, V_{inc}]$ son los parámetros de Stokes [43]. Para un haz de luz linealmente polarizado en un ángulo γ al plano de dispersión, el vector de Stokes toma la forma $I_{inc} [1, \cos(2\gamma), \sin(2\gamma), 0]^T$ [45].

Una vez calculada σ_{ext} podemos utilizar la ecuación de densidad óptica (DO) $DO = \alpha L \log(e) = \log(e) LN \sigma_{ext}$ para obtener el espectro de extinción, donde L es el ancho de la muestra y N el número de nanopartículas por unidad de volumen, sin embargo falta considerar que $LN = \frac{f}{Vd}$, donde f es la afluencia de la muestra (atm/cm^2), d es la densidad atómica del metal (atm/cm^3) y V es el volumen de la NP.

La característica principal de la Matriz de Transición es que sólo depende de las propiedades físicas y geométricas del objeto que dispersa (en nuestro caso, de la NP) las cuales son: tamaño relativo del nanocúmulo con respecto a la longitud de onda del campo incidente, forma (morfología), índice de refracción relativo con respecto al de la matriz (medio que lo rodea) y la orientación del nanocúmulo con respecto al sistema de laboratorio. Por otro lado es totalmente independiente a las direcciones de propagación y a la polarización tanto del campo incidente como del dispersado. Esto hace que la Matriz de Transición sólo se calcule una vez para cada objeto y luego se le puede usar para los cálculos de cualquier dirección o estado de polarización del campo incidente o dispersado, con su consecuente ahorro de tiempo de cálculo y eficiencia [8].

Cuando se utiliza el método de la Matriz T para simular la densidad óptica de nanopartículas esféricas, el campo eléctrico dispersado se reduce al que se obtiene usando Teoría de Mie.

2.2.4 Efectos debidos al tamaño.

Hay tres efectos fundamentales relacionados con el tamaño de las partículas. Uno de ellos está relacionado con la absorción debido a las resonancias de plasma de los metales, otro con el camino libre medio de los electrones y el tercer fenómeno está relacionado con el amortiguamiento que sufren los electrones debido a los efectos de radiación de las cargas.

A. Absorción por oscilaciones o resonancias de plasma: modos de polarización.

Cuando el tamaño de la esfera es muy pequeño comparado con la longitud de onda del sistema ($a \ll \lambda$) el desplazamiento de las cargas en una partícula esférica es homogéneo y se puede describir mediante una distribución dipolar. En la aproximación dipolar cuasiestática, las eficiencias de extinción y de dispersión están dadas por [38]:

$$C_{ext}(\lambda) = \frac{8\pi^2 n_{med}}{\lambda} \text{Im}[\alpha_d(\lambda)] \quad (2.56)$$

$$C_{abs}(\lambda) = \frac{16\pi a^2}{3} \left(\frac{2\pi a n_{med}}{\lambda} \right)^4 |\tilde{\alpha}_d(\lambda)|^2 \quad (2.57)$$

donde,

$$\tilde{\alpha}_d(\lambda) = \frac{\alpha_d(\lambda)}{a^3} = \frac{\epsilon_{esf}(\lambda) - \epsilon_{med}}{\epsilon_{esf}(\lambda) + 2\epsilon_{med}}$$

con n_{med} el índice de refracción del medio donde se encuentra inmersa la nanopartícula, ϵ_{med} su función dieléctrica, $\epsilon_{esf}(\lambda)$ la función dieléctrica de la esfera, $\alpha_d(\lambda)$ es la polarizabilidad dipolar de una partícula esférica e $\text{Im}[\alpha_d(\lambda)]$ su parte imaginaria.

Conforme aumenta el tamaño de la partícula la distribución de la carga se vuelve inhomogénea y es necesario describir la distribución de carga incluyendo momentos

multipolares de orden mayor. Cuando esto sucede, el espectro de absorción muestra más de una resonancia y por lo tanto el espectro se hace más ancho y asimétrico. En la figura 2.5 se muestran los espectros de extinción, obtenidos por nosotros, para nanopartículas de 5 y 100 nm de radio.

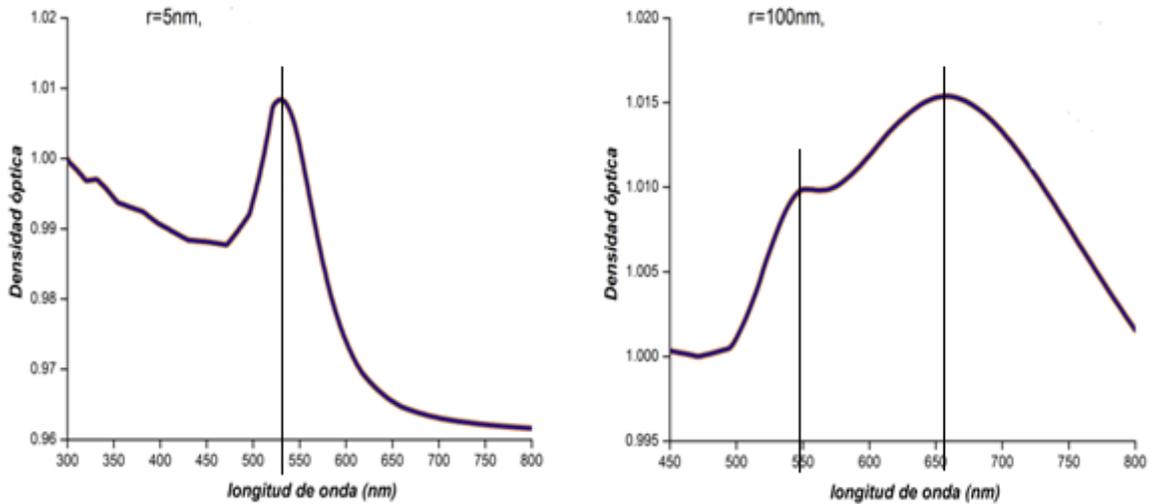


Figura 2.5 Plasmones de superficie de NPs esféricas de oro embebidas en sílice, de dos diferentes tamaños: de 5 nm y de 100 nm de radio, respectivamente.

En las NPs de 5 nm de radio aparece una resonancia alrededor de los 540 nm de longitud de onda, correspondiente al plasmón de superficie dipolar, mientras que en el espectro de las nanopartículas de 100 nm de radio se presentan dos picos de resonancia; el primero alrededor de 550 nm correspondiente a la contribución de los términos cuadrupolares y el segundo alrededor de los 650 nm, debido a la contribución del término dipolar [46].

B. Efectos del camino libre medio de los electrones o dispersión superficial.

La función dieléctrica de los metales se puede obtener partiendo de la ecuación de movimiento de un electrón en un campo eléctrico que oscila a una frecuencia ω [22]

$$m \left[\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} \right] = -eE \quad (2.58)$$

donde γ es un factor de amortiguamiento debido a la colisión entre las cargas del sistema y que está dado por el camino libre medio de los electrones y m la masa. Si x y E tienen una dependencia temporal $e^{-i\omega t}$, entonces $-\omega m x = e E$; $x = e E / m\omega^2$ y el momento del electrón es $-e x$, con lo que la polarización definida como el momento dipolar por unidad de volumen será $P = -n e x$.

Tenemos entonces que la función dieléctrica está dada por [22, 47]

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.59)$$

donde ω_p es la frecuencia de plasma. Para la mayoría de los metales a temperatura ambiente, γ es mucho menor que ω_p y la frecuencia de plasma para metales se encuentra usualmente en el visible y en el UV, con energías $\hbar\omega_p$ que van de 3 a 20 eV.

El tiempo de colisión determina el camino libre medio del electrón λ_c , el cual, a temperatura ambiente, es del orden de unos pocos nanómetros, por lo que debemos considerar que los electrones pueden ser dispersados por la superficie de la NP, ya que el camino libre medio del electrón es ahora comparable o mayor que las dimensiones de ésta. Entonces, debemos incluir un término extra de amortiguamiento $\gamma(a)$, en la función dieléctrica, debido a la dispersión superficial de los electrones libres, que no solo depende del tamaño de la NP, sino también de su forma [48].

$$\epsilon(\omega, a) = \{\epsilon_{\text{intrin}}(\omega)\} \left\{ 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega(\gamma + \gamma(a))} \right\} \quad (2.60)$$

donde se considera la dispersión superficial de una esfera de radio a dada por $\gamma = v_f / a$ [49], con v_f la velocidad de Fermi de la nube electrónica, por lo que mientras más pequeña sea la partícula, será más importante el efecto de dispersión superficial. Una vez que se tiene la función dieléctrica, se usan distintos métodos, como la aproximación de dipolo discreto (DDA por sus siglas en inglés) [50, 51], representación espectral y diferencias finitas [49], por mencionar algunos, para encontrar las RPS.

En la figura 2.6 se muestran la sección eficaz de extinción para esferas de 1, 5, 10 y 50 nm de radio calculadas usando la teoría de Mie usando los datos experimentales de la función dieléctrica de la plata en un sistema macroscópico (línea roja) y cuando se consideran las correcciones a la función dieléctrica debido al efecto del cambio en el camino libre medio de una nanopartícula o también llamado efecto de amortiguamiento debido a efectos de superficie (línea verde). Conforme aumenta el radio de la esfera, las correcciones son cada vez menos importantes y para esferas con $a > 50$ nm son despreciables. Por otro lado, para esferas pequeñas estas correcciones son muy importantes. La corrección no cambia la longitud de onda a la cual se tiene la máxima extinción, lo único que hace es modificar el ancho del pico de absorción.

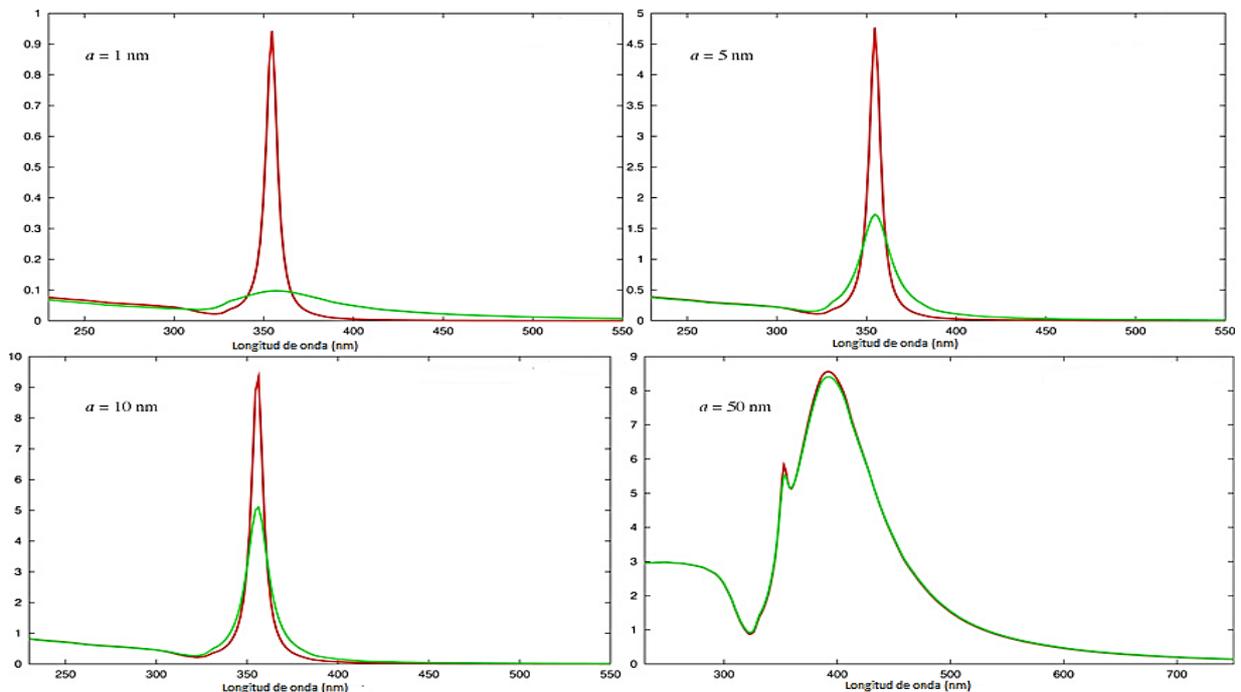


Figura 2.6 Secciones eficaces de extinción de esferas de diferente radio calculada usando la teoría de Mie; (línea verde) tomando correcciones debidas al efecto del camino libre medio, (línea roja) sin correcciones.

C. Efectos de amortiguamiento debido a la radiación.

Cuando la partícula se encuentra bajo la acción de un campo electromagnético externo, las cargas se aceleran y a su vez radian energía electromagnética en todas las direcciones. Esta radiación secundaria es la llamada radiación dispersada o esparcida. Durante este proceso los electrones sufren un efecto de amortiguamiento debido a los efectos radiación [38].

En el caso dipolar cuasiestático consideramos que el tamaño de la partícula dispersora es comparable a la longitud de onda de la luz incidente, dada por el campo electromagnético externo \vec{E}_{ext} . Consideremos también que el modo de polarización de la partícula se puede describir mediante un dipolo eléctrico localizado en el centro de la partícula. Este dipolo es inducido por el campo externo más un campo de depolarización o radiación generado por el material polarizado alrededor del centro. Este campo de radiación se calcula suponiendo que cada elemento de volumen $dV(r, \theta, \varphi)$ tiene un momento dipolar $d\vec{p}(\vec{r}) = \vec{P}dV$ en donde \vec{P} es el momento dipolar total por unidad de volumen, el cual se supone homogéneo sobre el volumen de la esfera. Cada elemento $d\vec{p}(\vec{r})$ genera un campo de depolarización en el centro de la esfera, dado por $d\vec{E}_{rad}$. Por lo tanto, el momento dipolar total por unidad de volumen en el centro de la esfera está dado por $\vec{P} = \alpha [\vec{E}_{ext} + \vec{E}_{rad}]$ donde \vec{E}_{rad} es el campo de radiación que se obtiene al integrar $d\vec{E}_{rad}$ sobre toda la esfera. Calculando \vec{P} de manera auto consistente se obtiene:

$$\vec{E}_{rad} = \left[-\frac{4\pi}{3} + k^2 \frac{4\pi}{3} a^2 + ik^3 \frac{2}{3} \frac{4\pi}{3} a^3 \right] \vec{P} \quad (2.61)$$

donde, $k = 2\pi / \lambda$, es decir

$$\vec{P} = \frac{3}{4\pi} \frac{\epsilon - 1}{(\epsilon + 2) - (\epsilon - 1)(ka)^2 - i(\epsilon - 1)(2/3)(ka)^3} \vec{E}_{ext} \quad (2.62)$$

el término en el denominador $i(\epsilon - 1)(2/3)(ka)^3$, es debido a la emisión espontánea de la radiación por el dipolo inducido. Esta emisión crece rápidamente con el tamaño de la partícula y hace que el máximo del espectro de extinción disminuya y el pico se ensanche. El otro término en el denominador $(\epsilon - 1)(ka)^2$, es un factor de depolarización debido a la radiación dado el tamaño finito de la partícula. Este término hace que el modo de resonancia se corra hacia el rojo (longitudes de onda grandes) cuando aumenta el tamaño de la partícula (figura 2.7).

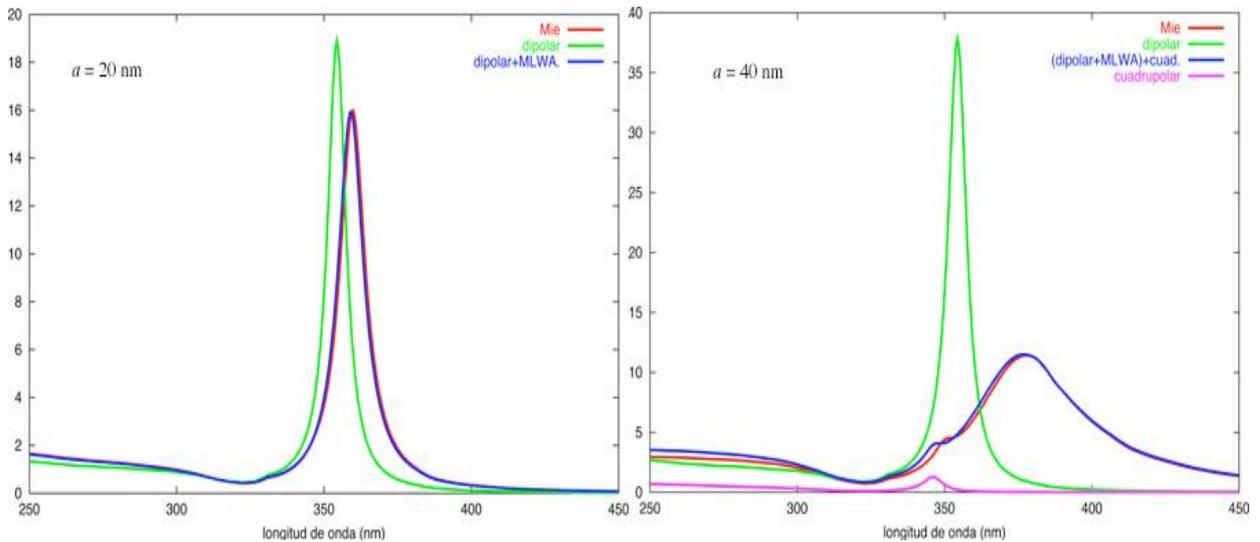


Figura 2.7 Sección eficaz de extinción para esferas de 20 y 40 nm. En rojo se encuentra la solución exacta de Mie, en verde la aproximación dipolar, en azul la aproximación dipolar más las correcciones debido a la emisión espontánea de radiación (para la partícula de 40nm se incluye los efectos cuadripolares, que además se muestran por separado en color rosa).

2.3 Espectroscopía de fotoluminiscencia.

La comprensión del fenómeno está asociada a la teoría de bandas energéticas de los sólidos, en particular para los materiales en estudio, y está en relación con la captura de los portadores de carga, dentro de la brecha de energía prohibida, en estados energéticos asociados a las imperfecciones del cristal o a las impurezas dentro del mismo.

Este análisis es no destructivo, simple y versátil. La instrumentación que se requiere para un análisis ordinario es modesta: una fuente óptica, una lámpara policromática de alta potencia y un monocromador para seleccionar la longitud de onda de excitación (en nuestro caso se usó un generador paramétrico óptico -OPG "optical parametric generator"-) y un espectrofotómetro.

Dentro de las limitaciones de la espectroscopía de fotoluminiscencia se encuentra su dependencia de los eventos radiativos, con lo que materiales, tales como los semiconductores de brecha indirecta, donde el mínimo de la banda de conducción está separado del máximo de la banda de valencia en el espacio de momentos, tienen de manera inherente una pobre eficiencia radiativa. En estos materiales la recombinación no radiativa tiende a dominar la relajación de los electrones excitados.

2.3.1 Excitación de la fotoluminiscencia.

La espectroscopía de fotoluminiscencia depende de la naturaleza de la excitación óptica. Las energías de excitación y la intensidad del haz

incidente son escogidas para sondear las características de la muestra:

- La intensidad de la luz con la que estamos excitando es muy importante pues controla la densidad de electrones excitados y huecos que se inducen. Cada mecanismo de recombinación electrón-hueco tiene una dependencia funcional en la densidad de carga. La intensidad de la señal de fotoluminiscencia depende de la densidad de los electrones excitados y nos proporciona información de los niveles de impurezas (si bien la espectroscopía de fotoluminiscencia nos permite estimar la densidad de estados de las impurezas presentes en una muestra, no es posible medir su densidad absoluta).
- La energía de excitación por su parte selecciona el estado inicial de excitación y gobierna la profundidad de penetración;

En la mayoría de los materiales la absorción depende de la energía, la profundidad de penetración dependerá de la longitud de onda de la luz de excitación, con lo que diferentes energías de excitación sondean diferentes regiones de la muestra.

La fotoluminiscencia ordinaria sólo revela los estados energéticos más bajos, pues el estado inicial de excitación es de una vida media varios órdenes de magnitud más corta que la recombinación.

Dependiendo de la naturaleza del material, la señal de luminiscencia puede o no depender de la posición de la señal de excitación [52].

2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

El principio físico del microscopio electrónico se basa en el concepto propuesto por de Broglie, con el cual es posible asignarle una longitud de onda a un ensamble de partículas, esta longitud de onda es inversamente proporcional a la velocidad de la partícula. En el microscopio electrónico es posible acelerar electrones por medio de campos eléctricos intensos y así proporcionarles la suficiente energía cinética para conseguir longitudes de onda asociadas del orden de centésimos de Angstrom. Los electrones acelerados alcanzan velocidades cercanas a la velocidad de la luz, por lo que es necesario usar la ecuación relativista de de Broglie para calcular la longitud de onda asociada [53], es decir

$$\lambda = \frac{h}{\left[2m_0eV\left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.63)$$

Así para un voltaje de aceleración de 200 kV, tendríamos una longitud de onda de 0.00251 nm, que permitiría que los electrones puedan ser difractados por los planos atómicos de un sólido cristalino, como sucede con la difracción de rayos X. Aunado a esto la carga eléctrica de los electrones le permite al microscopio electrónico

manipular su trayectoria mediante campos magnéticos intensos los cuales cumplen una función análoga a la de las lentes de un sistema óptico. Puesto que los electrones interactúan fuertemente con los átomos del espécimen a través de dispersiones elásticas e inelásticas, el espécimen debe ser muy delgado, típicamente del orden de 50 a 100 nm, dependiendo de la densidad, de la composición elemental del objeto y de la resolución deseada [54].

2.4.1 Sistema de iluminación.

Se refiere al sistema de iluminación del espécimen por medio de un haz coherente de electrones para el caso de emisión de electrones por campo (FEG). Este sistema consiste en un conjunto de lentes y aperturas magnéticas llamadas "condensadoras", y un cañón del cual se extraen y se aceleran los electrones por medio de una diferencia de potencial de unos cuantos cientos de kV.

En el caso de un TEM de emisión de campo, se tiene un cañón que consta de un cátodo en forma de aguja hecha de ZrO/W. La punta de esta aguja es una semiesfera con un radio aproximado de 0.1 μm . El primer ánodo aplica un voltaje de simetría esférica de unos cuantos kV. El sistema de punta de la aguja y el primer ánodo conforman un capacitor esférico, por lo que el campo eléctrico es de la forma: $E \propto V/r$, lo que nos permite con radios muy pequeños obtener campos eléctricos muy grandes [54]. Los campos eléctricos intensos permiten romper la barrera de potencial del material metálico de la aguja y extraer los electrones por efecto túnel, por lo que a este sistema de extracción se le conoce como "emisión de campo" (FEG por sus siglas en inglés).

La emisión por campo requiere de un vacío ultra alto con presiones del orden de 10^{-8} Pa. En la figura 2.8 se muestra un esquema del cañón de electrones.

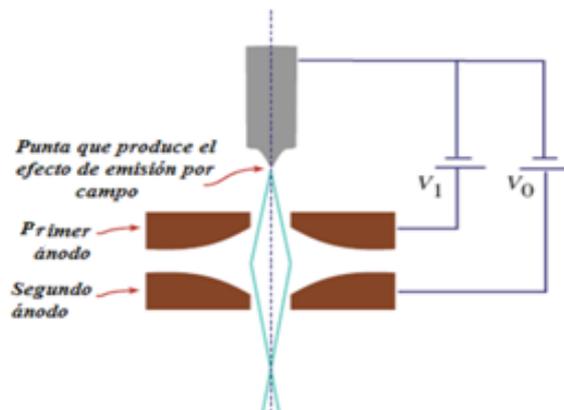


Figura 2.8 Cañón de electrones del tipo emisión por campo (FEG) [53].

El sistema de aperturas y lentes condensadoras constituyen la última parte del sistema de iluminación. Este consiste en un sistema de lentes magnéticas y aperturas que enfocan o amplían el haz, según se opere en modo STEM o TEM.

En la Figura 2.9 se ilustra el sistema de iluminación para el modo TEM, en el que por medio de lentes condensadoras y aperturas se obtiene un haz de iluminación casi colimado (paralelo al eje óptico), es decir que el ángulo α es muy pequeño.

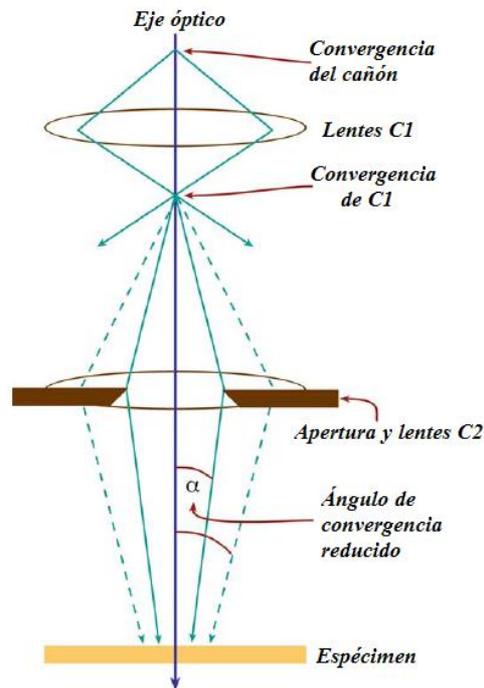


Figura 2.9 Sistema de iluminación para el modo de operación TEM [53].

En el modo STEM el sistema de iluminación de haz convergente requiere poner el punto focal del haz sobre la muestra como se indica en la Figura 2.10

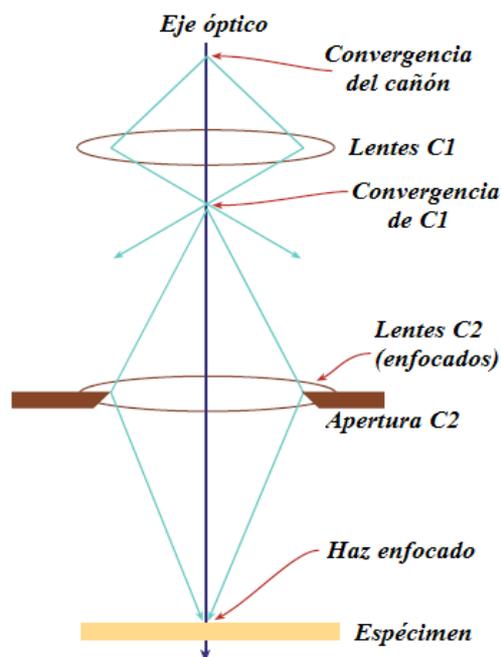


Figura 2.10 Sistema de iluminación para el modo de operación STEM [53].

2.4.2 Modo de operación TEM.

En este modo de operación del microscopio, una zona de la muestra es “iluminada” con un haz coherente de electrones. Los electrones que la atraviesan son dispersados y recolectados por la lente objetiva. Esta es la encargada de formar la imagen en el plano focal posterior (PFP). La amplificación máxima de la imagen en este proceso no excede a una magnificación de 50 [54].

La lente intermedia es la principal responsable de que se puedan realizar dos operaciones básicas en el modo de operación TEM del microscopio: el “modo de difracción” y el “modo imagen”. En la Figura 2.11 se ilustran estas dos operaciones básicas del TEM [53]

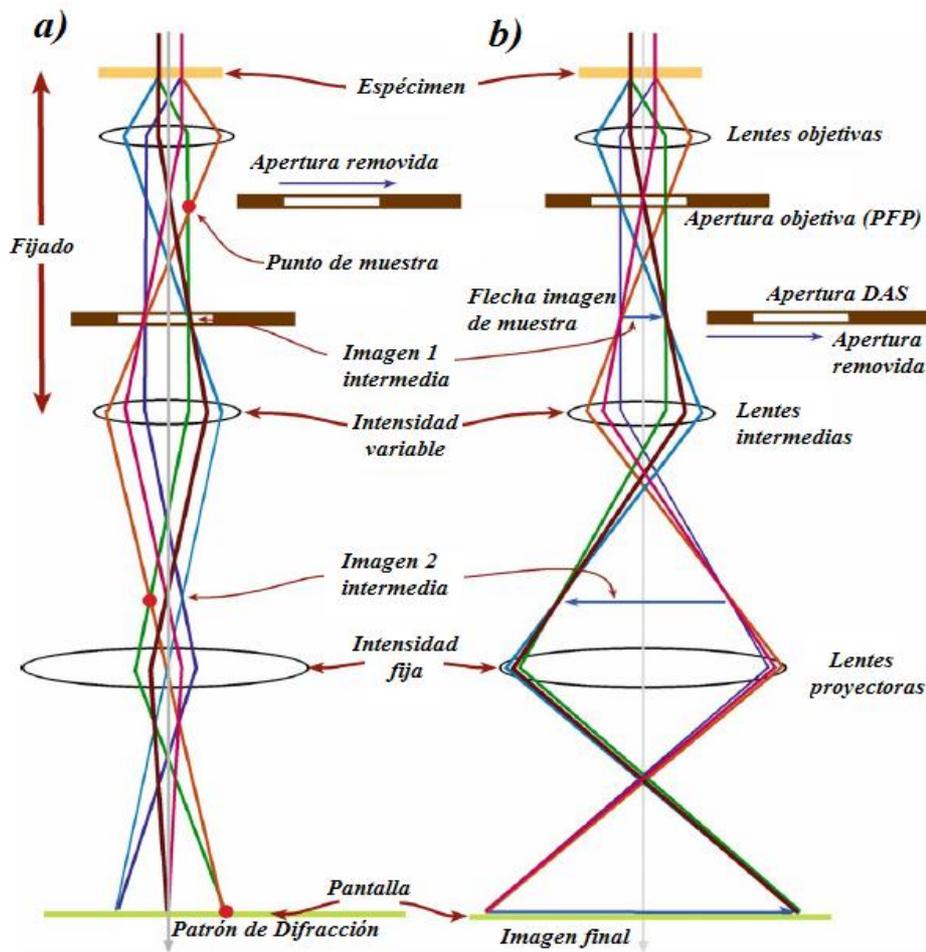


Figura 2.11 Dos operaciones básicas del TEM: a) modo difracción y b) modo imagen. PFP se refiere al plano focal posterior y DAS a la difracción de área selecta. La información de cualquiera de los dos modos es recolectada en la pantalla de detección [53].

- “Modo de difracción”. En este modo de operación el patrón de difracción de la muestra se forma en el plano focal posterior, donde la abertura objetiva se retira para no limitar la información que porta el haz. Posteriormente en la abertura de área selecta (DAS) se selecciona al patrón de difracción principal para que llegue a la lente intermedia. Ésta última ajusta su foco lo

suficientemente lejos, para que el objeto imagen de la lente proyectora sea el patrón de difracción.

- “*Modo imagen*”. En este modo de operación se hace necesario el uso de la abertura objetiva para limitar los haces difractados y esencialmente quedarnos con el haz central, a partir del cual se puede reconstruir toda la imagen (en la figura 2.11 b se representa la imagen con una flecha azul a la que le llamamos “flecha imagen de muestra”). En este modo se hace innecesario el uso de la abertura DAS. El foco de la lente intermedia se ajusta, en este caso, para que la imagen de la muestra se convierta en el objeto imagen de la lente proyectora.

La lente proyectora, que tiene un foco fijo, se encarga de amplificar el objeto imagen y dirigirlo a la pantalla de observación, la cual emite luz de frecuencias cercanas a los 550 nm cuando el haz de electrones choca con ella [53].

El uso combinado de las aberturas objetiva y DAS, permite seleccionar otra variante de obtención de imágenes en el modo TEM: las imágenes del campo claro (BF) y las imágenes del campo oscuro (DF). Las imágenes DF se forman al usar un solo rayo difractado en TEM, lo que causa que todas las regiones del espécimen que no tengan la misma estructura cristalina o la misma orientación que la región que produjo el rayo difractado, sean representadas con una zona oscura en la imagen final. Las imágenes BF se forman exclusivamente con electrones que no han sido dispersados.

2.4.3 Detectores de electrones en un TEM.

Los electrones que arriban a la muestra en el TEM pueden ser dispersados, transmitidos o retrodispersados. Asimismo pueden generar electrones secundarios o rayos X.

Los electrones secundarios son producidos por un electrón que pasa lo suficientemente “cerca” de un átomo del espécimen como para transferirle energía a otro electrón de las capas centrales (generalmente la capa K), con lo que el electrón incidente cambia su trayectoria y el electrón atómico es removido del átomo, convirtiéndose en un electrón secundario, el cual tiene una energía relativamente baja y es emitido de la muestra en direcciones arbitrarias. Para detectar electrones secundarios (SE) se utiliza un fotomultiplicador. Este detector recolecta los SE mediante una capa metálica con potencial positivo, la cual acelera a los SE hacia una pantalla de fósforo, donde se produce un fotón que es posteriormente amplificado. La respuesta de un fotomultiplicador es muy rápida.

Los electrones retrodispersados son aquellos que han “colisionado” (interacción de Coulomb) con un núcleo del espécimen que se encuentra normal a su trayectoria, siendo dispersados elásticamente con un ángulo cercano a los 180 grados. La producción de electrones retrodispersados varía directamente con el número atómico del espécimen, así los elementos con un mayor número atómico aparecen

más brillantes. Para detectar a los electrones retrodispersados (BSE) se utiliza un detector semiconductor, donde los electrones retrodispersados que lo golpean crean pares electrón-hueco, los cuales son contabilizados.

Para los electrones que atraviesan la muestra existen tres tipos de detectores: el detector de campo claro (BF), que detectan al haz electrónico central, es decir a los electrones que llegan con un ángulo pequeño con respecto al eje óptico, el detector de campo oscuro (DF) para los electrones que tienen ángulos de dispersión intermedios y el detector anular de gran ángulo (HAADF) para recolectar a los electrones que son dispersados con un gran ángulo con respecto al eje óptico. En la Figura 2.12 se ilustran varios tipos de detectores de electrones que se usan en un TEM.

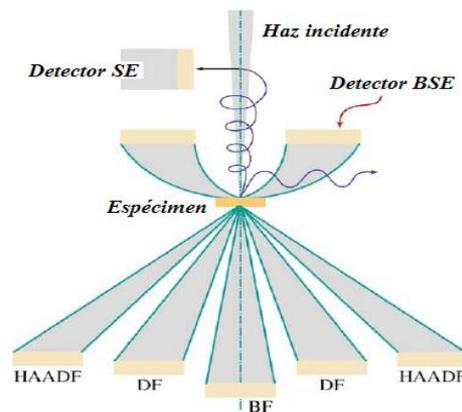


Figura 2.12 Detectores de un microscopio TEM [53].

2.4.4 Formación de imágenes.

La función de onda de los electrones tiene una amplitud y una fase, las variaciones de éstas al atravesar la muestra dan origen a la variación del contraste en la imagen. Así que en una imagen de TEM podemos tener diversos contrastes debido a la variación de la amplitud o debido a la variación de la fase. En general, ambos tipos contribuyen a la formación de imágenes, pero uno de ellos tiende a dominar. El contraste debido a la variación de la amplitud de la onda se presenta en los electrones que resultan de una dispersión incoherente y elástica, mientras que el contraste por la variación de la fase surge con la dispersión coherente y elástica de los electrones que atraviesan el espécimen [55].

Vamos a ilustrar lo anterior con las funciones de onda de dos haces de electrones, que al atravesar el espécimen emergen con diferentes características, digamos

$$\psi_1(\vec{r}) = \psi_{01}(\vec{r}) e^{i(\alpha t + \delta_1)} \quad \text{y} \quad \psi_2(\vec{r}) = \psi_{02}(\vec{r}) e^{i(\alpha t + \delta_2)} \quad (2.64)$$

Como las amplitudes de estas funciones de onda en general son números complejos, tendríamos que la distribución de la intensidad en el plano imagen estaría dada por la interferencia de estas ondas como:

$$I(\vec{r}) = |\psi_1(\vec{r}) + \psi_2(\vec{r})|^2 = |\psi_{01}(\vec{r})|^2 + |\psi_{02}(\vec{r})|^2 + \text{Re} \left[\psi_{01}(\vec{r}) \psi_{02}^*(\vec{r}) e^{i(\delta_1 - \delta_2)} \right] \quad (2.65)$$

Sin embargo si al atravesar la muestra sólo las fases de las ondas de los electrones se modifican, esto es, si $\psi_{01}(\vec{r}) = \psi_{02}(\vec{r})$, entonces la intensidad registrada en el plano imagen será consecuencia de un *contraste por diferencia de fase*:

$$I(\vec{r}) = 2|\psi_{01}(\vec{r})|^2 [\cos(\delta_1 - \delta_2) + 1] \quad (2.66)$$

Mientras que, cuando sólo las amplitudes de las ondas de los electrones cambian, que equivale a decir que $\delta_1 = \delta_2$, obtendríamos un *contraste por la diferencia de las amplitudes*:

$$I(\vec{r}) = |\psi_{01}(\vec{r}) + \psi_{02}(\vec{r})|^2 \quad (2.67)$$

2.4.5 Imágenes de contraste Z (HAADF).

Las imágenes se obtienen en el modo de operación STEM, barriendo el haz convergente sobre el espécimen y detectando los electrones dispersados a un gran ángulo con un detector anular HAADF (Figura 2.13). Las imágenes se generan por contraste por amplitud, a partir de la interacción directa entre los electrones del haz y los núcleos de la muestra, que originan una dispersión elástica e incoherente a gran ángulo.

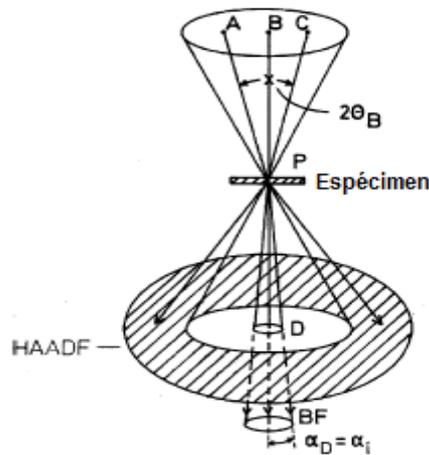


Figura 2.13 STEM que usa al detector HAADF, para la técnica de contraste Z [54].

El electrón que incide en el espécimen es dispersado por el núcleo debido a una interacción coulombiana. Usando el modelo de dispersión de Rutherford, sabemos que la sección eficaz está dada por:

$$\sigma = \pi b^2 \quad (2.68)$$

donde \mathbf{b} es el parámetro de impacto, el cual depende directamente del número atómico e inversamente del cuadrado del ángulo de dispersión (1.27-1.31).

Si consideramos que los electrones que llegan al detector angular HAADF, lo hacen prácticamente con el mismo ángulo, entonces tendríamos que la única variable sería Z , con lo que la sección eficaz se puede escribir como:

$$\sigma = KZ^2 \quad (2.69)$$

siendo K una constante.

Esta sección eficaz fue calculada para un solo átomo, si se toma en consideración todos los átomos que forman el sólido y que dispersan en conjunto al electrón, el radio efectivo de la sección eficaz disminuye y se modifican los valores de la constante \mathbf{K} y el exponente de \mathbf{Z} . Existen resultados teóricos publicados por S. Hillyard y J. Silcox [56], en donde muestran que el valor del exponente de \mathbf{Z} se encuentra en el intervalo de 1.5 a 1.7. Luis Rendón *et al* [57], obtienen experimentalmente un exponente de 1.7113.

Se sabe que la intensidad que registra el detector HAADF es proporcional a la sección eficaz de dispersión del sólido, así que en una micrografía de contraste Z lo que se registra es:

$$I(\bar{r}) = C\sigma = K'Z^{1.71} \quad (2.70)$$

En este capítulo se discutieron los detalles técnicos de los aparatos e instrumentos utilizados, así como los procedimientos necesarios para llevar a cabo correctamente las técnicas experimentales. En el siguiente capítulo se especificarán los parámetros bajo los cuales cada una de ellas será realizada.

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

En el presente capítulo se realiza la descripción de las técnicas y montajes experimentales empleados, tanto en la preparación de los nanocompuestos metálicos, como en el análisis por RBS y el análisis óptico de los mismos.

Posteriormente se describen las técnicas de preparación de muestras para microscopía electrónica así como los programas usados para la visualización e interpretación de las micrografías obtenidas mediante la técnica de contraste Z.

3.1 Preparación de los nanocompuestos.

Los sustratos de zafiro sintético utilizados se compraron a la compañía *Guild Optical Associates, INC.* Son muestras con dimensiones: $20 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$ y con el eje óptico orientado perpendicularmente a la superficie.

La preparación de los nanocompuestos consta de dos etapas: la implantación del oro o la plata dentro del zafiro y el recocido térmico necesario para la formación de nanopartículas dentro del mismo. La manipulación controlada de ambas etapas nos permite tener un control minucioso en el crecimiento y densidad de las nanopartículas dentro de la muestra, parámetros que influyen fuertemente en la respuesta óptica de los nanocompuestos [58].

3.1.1 Implantación.

Para producir nanopartículas de oro o plata dentro de la matriz de zafiro, primero se debe introducir el material metálico dentro del sólido. La técnica empleada por nosotros es la implantación iónica, la cual consiste en acelerar iones con la suficiente energía para ser introducidos dentro de un sólido llamado matriz. 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 y la posibilidad de manufacturar estructuras a lo largo de patrones preestablecidos [59]. Además es una técnica muy limpia, ya que sólo los iones deseados son depositados dentro de la matriz [59], las impurezas, que llegan a presentarse esporádicamente, suelen depositarse en la superficie, éstas son fáciles de eliminar mediante métodos químicos o mecánicos sin afectar a los iones implantados.

El equipo necesario para la implantación es el acelerador Pelletron de 3 MV tipo tandem, construido por la National Electrostatic Corp. modelo 9SDH-2, del Instituto de Física de la UNAM (figura 3.1), el cual consiste principalmente en una fuente de iones que produce los iones negativos del elemento a implantar, un tubo de aceleración

que le permite a los iones alcanzar altas energías, así como una cámara de implantación donde los iones impactan al objetivo o blanco, en nuestro caso la matriz de zafiro.

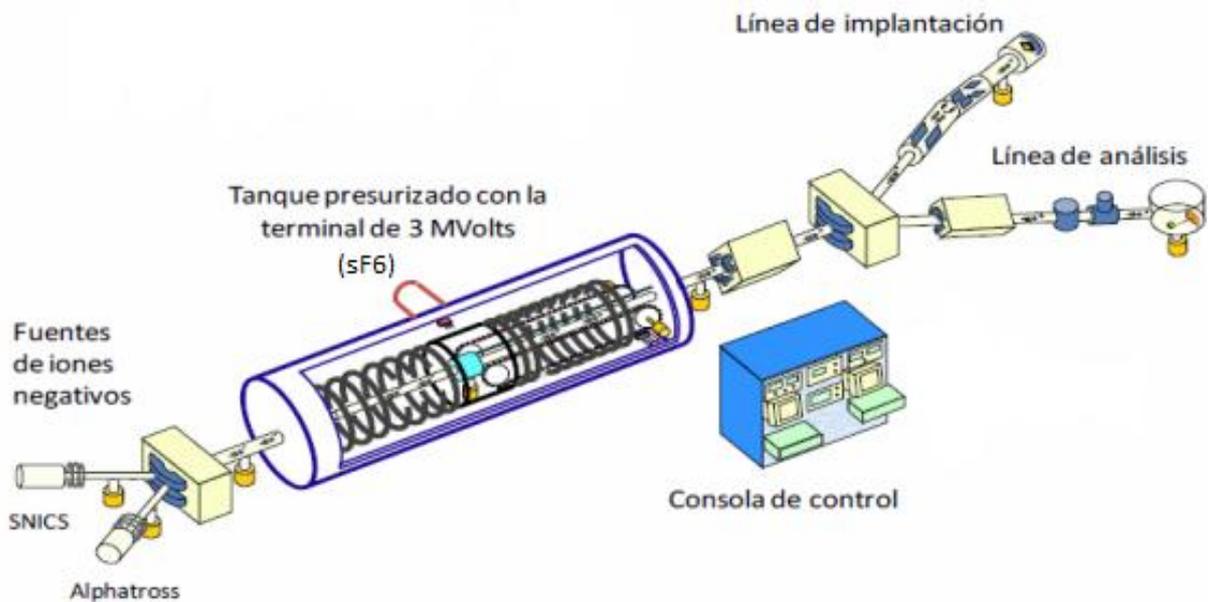


Figura 3.1 Esquema del acelerador Pelletron del Instituto de Física, U.N.A.M. [60]

Para generar iones el acelerador cuenta con dos diferentes tipos de fuentes de iones negativos; una de tipo SNICS (Secondary Negative Ions by Cesium Sputtering) que genera iones de cualquier sólido que posea un ión negativo estable, y otra de Radio Frecuencias tipo ALPHATROSS (Generador de iones positivos), para generar iones a partir de gases, en especial de helio.

En la fuente tipo alphatross se generan iones de helio, que pueden ser He^+ o He^{++} . Para realizar nuestro análisis se utilizaron iones He^{++} , los cuales después de ser generados pasan por un ambiente de rubidio en estado gaseoso donde adquieren las condiciones de carga (negativa) para ser ingresadas al tubo acelerador.

La fuente tipo SNICS se utilizó para generar los iones de oro y plata implantados dentro de las muestras. Ésta fuente funciona con vapor de cesio producido en un horno donde pasa a una cámara y se sitúa entre el cátodo frío (termoiónico) y la superficie ionizante a alta temperatura. En el cátodo se coloca el material del cual se desea generar los iones. Una parte del cesio se condensa en la superficie del cátodo (correspondiente al material de nuestro interés) mientras que el resto es ionizado por la superficie caliente, el átomo ionizado se acelera hacia el cátodo impactándolo y produciendo así iones por medio de erosión iónica ("sputtering") a través de la capa de cesio.

Algunos materiales generan directamente iones negativos sin embargo, algunos otros generan iones positivos o neutros, éstos últimos capturan electrones al pasar a través de la capa de cesio, convirtiéndose en iones negativos y así son extraídos por medio de los anillos equipotenciales para ser dirigidos a un imán inyector hacia el tubo donde son acelerados.

Para cargar positivamente la terminal de alto voltaje ubicada en el centro del tanque del acelerador se utilizan un par de cadenas formadas por barras conductoras ("pellets") conectados entre sí por uniones aislantes de nylon.

Desde la terminal de alto voltaje, se encuentran conectados hacia ambos lados una serie de anillos equipotenciales, separados por resistencias, que se encargan de producir el campo eléctrico necesario para acelerar de manera homogénea a los iones.

En el centro de la terminal de alto voltaje los iones interactúan con una atmósfera de nitrógeno que fluye de manera perpendicular al haz de iones. Debido al frenamiento electrónico producido por dicha atmósfera, los iones pierden electrones volviéndose iones positivos, siendo ahora repelidos por la terminal de alto voltaje hacia el otro extremo del tanque. Los iones expulsados del tanque pasan por un cuadrupolo magnético, que enfoca el haz antes de pasar al imán selector que selecciona y dirige el haz de interés hacia la línea de implantación.

Todo el sistema, desde la generación, aceleración y distintas etapas de enfoque, hasta la utilización del haz en una línea específica, se encuentra a un vacío del orden de 10^{-6} - 10^{-8} Torr, para ello se emplean bombas mecánicas y turbomoleculares.

El potencial de la terminal de alto voltaje tiene un intervalo que va típicamente de 1 hasta 3 MV. Este potencial proporciona la suficiente energía a los iones para que estos penetren dentro de la matriz, quedando de esta manera protegidos contra la intemperie.

La línea de implantación del acelerador cuenta con un sistema de placas que producen campos eléctricos capaces de deflectar el haz iónico, haciendo un barrido que permite irradiar en forma uniforme blancos hasta de 25 cm^2 localizados en una cámara de implantación al vacío. En la Figura 3.2 se muestra un diagrama del barredor y del deflector del haz.

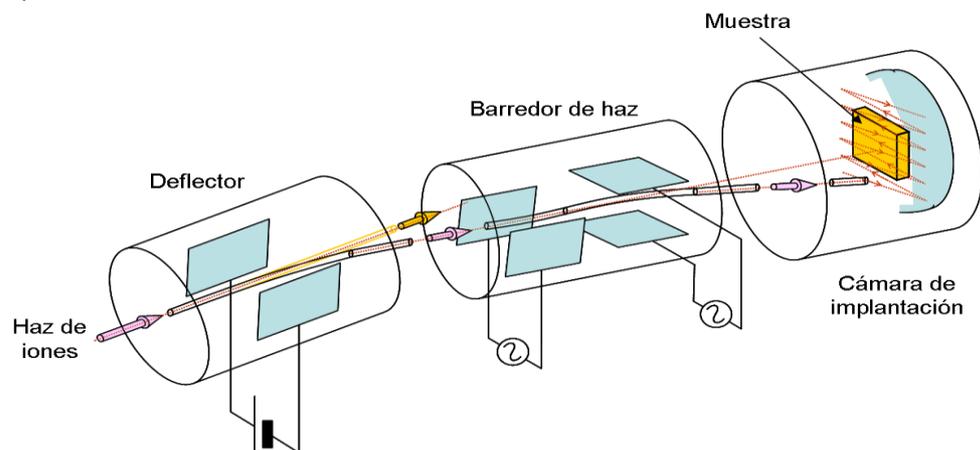


Figura 3.2 Esquema del sistema implantador del acelerador Pelletron [60].

Como sustrato se usó zafiro (Al_2O_3) de alta pureza cortado previamente en placas cuadradas (2.0 cm por lado con un espesor de 0.1 cm). El sustrato de zafiro se colocó dentro de la cámara de implantación, a una presión típica de $1 \times 10^{-6}\text{ mbar}$, sobre un porta muestras colocado con un ángulo de 8° de la normal del haz respecto a la superficie del sustrato, para evitar efectos de canalización. El porta muestras se conecta a un integrador de corriente, de forma que podemos calcular la carga acumulada o la afluencia de iones sobre el sustrato.

Para este trabajo de tesis se implantaron iones de Au^{2+} y Ag^{2+} . Las muestras de oro fueron implantadas con la misma energía (2 MV), pero con diferentes afluencias; $2.5 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ y $5.0 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$.

Para la plata, se produjeron tres series de muestras; para la primera serie la afluencia fue de $6.5 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ y la energía de implantación de 1.5 MV. Para la segunda y tercer serie la afluencia fue de $3.3 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ y la energía de implantación de 2 MV.

3.1.2 Tratamiento térmico.

Toda vez que se han implantado los iones metálicos dentro de la matriz de zafiro es necesario calentar el conjunto para que se formen las nanopartículas en el interior. Durante el tratamiento térmico o recocido podemos controlar el tiempo y la atmósfera en la cual se lleva a cabo el fenómeno de nucleación y crecimiento.

En la figura 3.3 se muestra el dispositivo usado para el recocido de las muestras.



Figura 3.3 Imagen del horno utilizado para la aplicación de los tratamientos térmicos.

El tratamiento térmico se lleva a cabo con la ayuda del horno tubular F9300 de la compañía Thermolyne, en el laboratorio de preparación de muestras I del Instituto de Física de la UNAM. El horno posee un sistema de calentamiento compuesto por varias resistencias dentro de un material refractario que rodean a un tubo de cuarzo de diferentes medidas (1, 2 y 3 pulgadas de diámetro). En el centro del tubo de cuarzo se coloca la muestra a tratar insertada previamente dentro de otro pequeño tubo de cuarzo, a modo de portamuestras, el cual evita el contacto con las impurezas que pudieran estar depositadas dentro del horno.

En el caso de las muestras implantadas con oro, se recocieron tres series:

- la primera serie recibió un tratamiento en atmósfera reductora (50 % H_2 , 50 % N_2) a dos diferentes temperaturas: 1000 y 1100 °C.

Para la temperatura de 1100 °C se manejaron 5 distintas muestras (R11, R01, R02, R03 y R07), cada una de las cuales estuvo sometida a dicha temperatura durante distinto tiempo: 15, 30, 60, 90 y 120 minutos.

Para la temperatura de 1000 °C se manejaron también 5 muestras (R10, R04, R05, R06 y R12) a los mismos tiempos que las anteriores.

La afluencia para ambas series fue la misma ($5.0 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$).

- La segunda serie recibió un tratamiento en una atmósfera oxidante (aire), a dos diferentes temperaturas: 1000 y 1100 °C.

Para la temperatura de 1100 °C se manejaron 2 muestras distintas; la primera (PA03) se recoció durante 30 minutos mientras que la segunda (PA05) recibió el tratamiento térmico por 120 minutos.

Para la temperatura de 1000 °C se manejaron 3 muestras (PB03, PB02 y PB01) a distintos tiempos; 30, 60 y 90 minutos respectivamente.

La afluencia para ambas series fue la misma ($2.5 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$).

- La tercera serie consta de tres muestras (R02, R09 y R08) con la misma afluencia ($5.0 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$), todas recocidas a 1100 °C por un tiempo de 60 minutos, pero cada una de ellas en distintas atmósferas; reductora, nitrógeno y argón, respectivamente.

En las siguientes tablas se resumen las características de las tres series de muestras que fueron implantadas con oro.

AU

Serie 1

Atmósfera reductora (50 % H ₂ , 50 % N ₂) Afluencia $5.0 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$			
Temperatura 1100 °C		Temperatura 1000 °C	
Muestra	Tiempo de recocido(min)	Muestra	Tiempo de recocido(min)
R11	15	R10	15
R01	30	R04	30
R02	60	R05	60
R03	90	R06	90
R07	120	R12	120

Serie 2

Atmósfera oxidante (aire) Afluencia $2.5 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$			
Temperatura 1100 °C		Temperatura 1000 °C	
Muestra	Tiempo de recocido(min)	Muestra	Tiempo de recocido(min)
PA03	30	PB03	30
PA05	120	PB02	60
		PB01	90

Serie 3

Temperatura	1100 °C	Afluencia	$2.5 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$	Tiempo	60 min
Muestra	R02	Atmósfera	Reductora		
	R09		Nitrógeno		
	R08		Argón		

En el caso de las muestras implantadas con plata se recocieron dos series, todas en un ambiente con atmósfera reductora:

- La primera serie consta de 4 muestras (S06, S01, S03 y S05), todas ellas con una afluencia de $6.5 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ recibieron tratamiento térmico a 800 °C, pero durante distinto tiempo; 0, 120, 150 y 180 minutos, respectivamente.
- La segunda serie recibió un tratamiento a dos diferentes temperaturas: 800 y 1100 °C, ambas con la misma afluencia ($3.0 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$). Para cada una de las temperaturas se manejaron 3 muestras

Para la temperatura de 800 °C los tiempos para las distintas muestras fueron 60 (Q06), 90 (Q07) y 150 minutos (Q08).

Para la temperatura de 1100 °C los tiempos para las muestras fueron 90 (Q02), 120 (Q01) y 150 minutos (Q03).

En las siguientes tablas se resumen las características de las dos series de muestras que fueron implantadas con plata.

Ag

Serie 1

Atmósfera reductora	Afluencia	$6.5 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$	Temperatura	800 °C
Muestra	Tiempo (min)			
S06	0			
S01	120			
S03	150			
S05	180			

Serie 2

Atmósfera reductora (50 % H ₂ , 50 % N ₂)			
Afluencia $3.0 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$			
Temperatura 800 °C		Temperatura 1100 °C	
Muestra	Tiempo de recocido (min)	Muestra	Tiempo de recocido (min)
Q06	60	Q02	90
Q07	90	Q01	120
Q08	150	Q03	150

3.2 Retrodispersión de Rutherford (RBS).

La técnica de RBS nos permitió determinar cuantitativamente el perfil de concentración del material implantado mediante las relaciones ya detalladas en el capítulo 2.

En nuestro caso, las muestras fueron caracterizadas usando iones He^{2+} cuyas energías variaron entre 2 y 2.5 MV a un ángulo de 163° usando una configuración geométrica IBM [3] (El haz de partículas incidentes, el haz de partículas que salen y la normal a la superficie de la muestra se encuentran en el mismo plano). En la siguiente figura se muestra esta geometría.

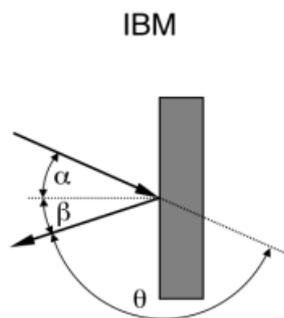


Figura 3.4 Esquema de la geometría IBM.

Los iones de helio son producidos en la fuente ALPHATROSS del acelerador pelletron mencionado previamente. Con ayuda del imán selector, el haz de helio es dirigido a la cámara de análisis correspondiente, donde se encuentra localizado un detector de barrera superficial que analiza la energía de los iones retrodispersados. En este detector cada vez que llega una partícula se genera un pulso eléctrico proporcional a la energía de la partícula, el cual es enviado a un pre-amplificador. Éste pulso pasa después a un amplificador y finalmente a un multicanal (analizador de pulsos) que cuenta el número de pulsos que recibe en cada intervalo de energía (canal). El multicanal muestra el número de cuentas en cada canal, dando así el "espectro" de la muestra. Los espectros generados son histogramas que representan el número de partículas detectadas en una determinada dirección en función de su energía.

3.3 Método de medición de la extinción óptica.

El estudio de la extinción óptica se utilizó básicamente para determinar la presencia de nanopartículas de metales nobles dentro de un medio transparente. Con esta técnica podemos caracterizar la resonancia del plasmón de superficie y extraer información sin infringir ningún tipo de daño al nanocompuesto, lo que nos permite utilizarla en cualquier parte del proceso de la elaboración de las muestras para poder hacer un seguimiento de la evolución y modificación aproximada de la misma.

Es bien conocida la relación que existe entre el plasmón de superficie (SPR) en el espectro de extinción óptica y el tamaño de las nanopartículas presentes [61][62]. Esta relación nos permitió determinar la distribución de tamaños en nuestro sistema, mediante el uso del programa MieLab [63], el cual está basado en la teoría de

Mie [42]. Este programa nos permitió ajustar un espectro teórico con una distribución gaussiana de tamaños al correspondiente espectro experimental.

Los espectros de absorción se realizaron a temperatura ambiente con la ayuda del espectrofotómetro USB2000 de *Ocean Optics Inc.*, del instituto de física de la UNAM, en el intervalo de longitudes de onda que va de los 300 a los 800 nm.

El arreglo para la obtención del espectro de absorción óptica está compuesto por una lámpara con dos diferentes fuentes luminosas, una fuente de halógeno y otra de Deuterio, por lo que se puede observar un espectro desde el infrarrojo cercano hasta el UV.

El haz proveniente de la fuente es transportado por una fibra óptica de (300 μm) a una lente que evita que la luz diverja, el haz de luz atraviesa la muestra, la cual es colocada previamente en un portamuestras con una abertura circular, incidiendo sobre otra lente, el cual está conectado a una segunda fibra óptica (600 μm), que guía al haz hasta el espectrómetro. Éste último se conecta a una computadora portátil. Los datos enviados por el espectrofotómetro a la computadora son interpretados por el programa 001Base32, quien funge como interfaz y calcula la absorbancia.

En los experimentos de extinción óptica medimos la densidad óptica en función de la longitud de onda. En la figura 3.5 se ilustra el sistema óptico que se monta para realizar los experimentos de extinción óptica.

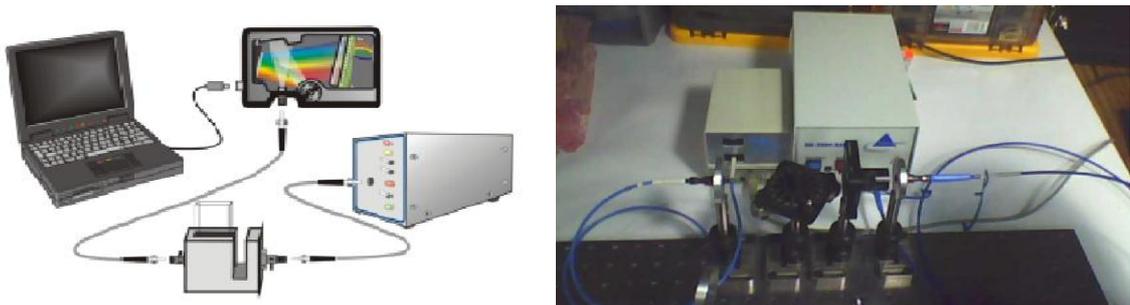


Figura 3.5 Esquema del sistema óptico que se utiliza para medir el espectro de extinción óptica.

3.4 Espectroscopía de fotoluminiscencia.

El dispositivo experimental para el estudio de la fotoluminiscencia (figura 3.6) consta de una fuente de luz láser que genera la luz que producirá las excitaciones a observar, previo paso por un generador paramétrico óptico (OPG), que es el encargado de generar distintas longitudes de onda a partir de la luz láser de entrada. La emisión generada por el OPG es colimada e incide directamente en la muestra excitándola. La luz emitida por la muestra al volver al equilibrio se recoge y se transporta mediante fibra óptica hasta el espectrofotómetro, quien posteriormente envía los datos a la computadora que produce los espectros de emisión o de excitación según sea el caso.

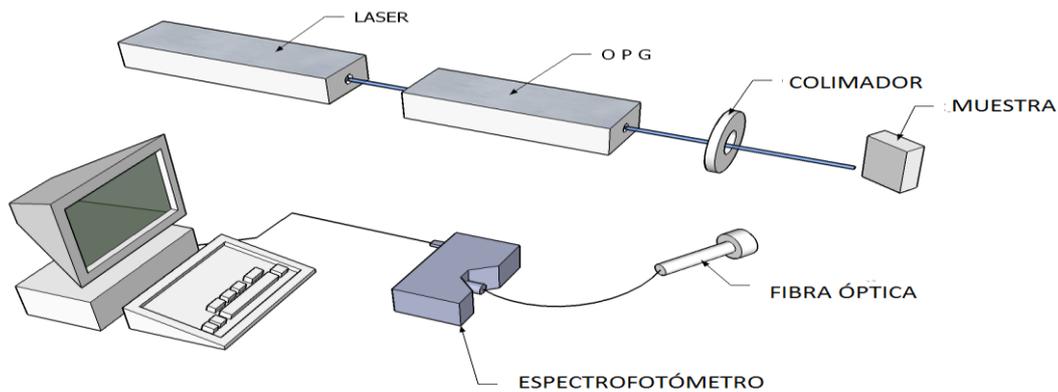


Figura 3.6 Montaje del experimento de OLS.

La fuente de luz empleada en el experimento fue el laser Nd:YAG EKSPLA PL2143A del instituto de física de la UNAM, con salidas en 1064, 532 y 355nm, en el cual la frecuencia fundamental se encuentra en el infrarrojo cercano, en los 1064 nm, mientras su segundo armónico se encuentra a la mitad del visible, en los 532 nm, con una duración de pulso de 26 picosegundos (del ancho a media altura – FWHM).

El generador paramétrico óptico utilizado fue el modelo EKSPLA PG401/SH del laboratorio de óptica no lineal del instituto de física de la UNAM.

La emisión del OPG se basa en el principio de generación de armónicos por suma y diferencia de frecuencias, fenómeno óptico no lineal. En este proceso el OPG es alimentado por un fotón de un pulso de luz laser, el cual es dividido en dos fotones por un cristal óptico no lineal, cuya suma de energía es igual a la energía del fotón inicial. Las longitudes de onda de los dos pulsos laser que se generan (llamados el pulso señal y el pulso ocioso –idler-) están determinadas por la correspondencia de fase, la cual depende de factores como la temperatura y el ángulo entre el haz de alimentación del laser y el eje óptico del cristal. De este modo las longitudes de onda de los dos fotones generados pueden ser seleccionadas cambiando las condiciones de correspondencia de fase.

El OPG presenta la ventaja de ser una sola fuente capaz de proporcionar longitudes de onda que abarcan el espectro ultravioleta, el visible y el infrarrojo, generando longitudes de onda que van de los 210 nm a los 340 nm, continuando en 420 nm y llegando hasta los 2300 nm.

Durante el experimento fue preciso ajustar la intensidad del laser de bombeo, con el fin de lograr una energía uniforme de salida para cada una de las longitudes de onda generadas por el OPG.

3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

3.5.1 Preparación de especímenes.

Para poder observar el espécimen en el microscopio electrónico de transmisión es preciso que el grosor de la muestra sea menor a los 100 nanómetros.

Considerando que el ancho original de la muestra es de 1 mm y que las nanopartículas se encuentran a una profundidad de entre 200 y 380 nanómetros dentro de la misma, es necesario quitar una capa delgada de aproximadamente 200 nm desde la superficie y devastar por la parte posterior de la misma alrededor de "casi" un milímetro de material.

Cabe decir que esta capa debe permanecer idealmente paralela a la superficie.

Para obtener un espécimen con estas características es necesario en primer término contar con una muestra cuyo largo y ancho no excedan los 3 mm X 3 mm, para lo cual se corta con un esmeril de diamante la placa original que contiene el nanocompuesto.

En seguida se procede al pulido de la cara frontal para eliminar la capa superficial donde se realizó la implantación, hasta llegar a la capa donde se encuentran las nanopartículas. Para llevar a cabo este pulido se utilizó lija de diamante de 30 μm de grano y un tripie. Durante este proceso de pulido se intercalan mediciones de densidad óptica sobre el espécimen, de tal forma que cuando la resonancia del plasmón de superficie decrece en altura podemos considerar que las nanopartículas se encuentran en la capa superficial.

En la Figura 3.7, se ilustra este primer procedimiento.

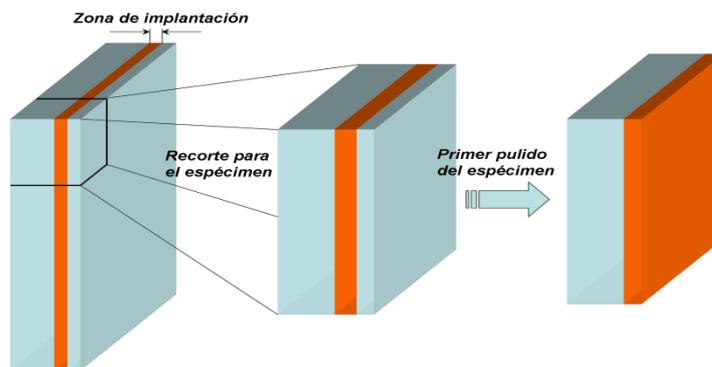


Figura 3.7 Preparación del espécimen antes de adherirlo a la rejilla portamuestras del TEM.

En la segunda etapa de preparación de la muestra usamos un pegamento epóxico especial para adherir la parte pulida del espécimen (cara roja de la figura 3.7) a una rejilla de cobre especial para TEM. La rejilla tiene un radio de 3 mm, con una ranura de 1 mm de largo y 0.5 mm de ancho en el centro (Figura 3.8 a).

Para alcanzar un grosor de 40 micras es necesario cortar la parte expuesta de la muestra (cara azul de la figura 3.8a) con un disco de diamante hasta una profundidad aproximada de 200 a 300 micras. En seguida se procede a una devastación mediante lija de diamante de grano 45 μm , 30 μm y 15 μm , de manera sucesiva hasta alcanzar en la muestra el grosor deseado.

En la última etapa de pulido se hace uso de un devastador iónico de gas argón (precision ion polishing system – PIPS Mod. 69) de Gatan Inc. propiedad del Instituto de Física de la UNAM, para producir un hoyo en el centro de la muestra del grosor deseado (aproximadamente 100 nm).

El espécimen terminado se ilustra en la Figura 3.7 b).

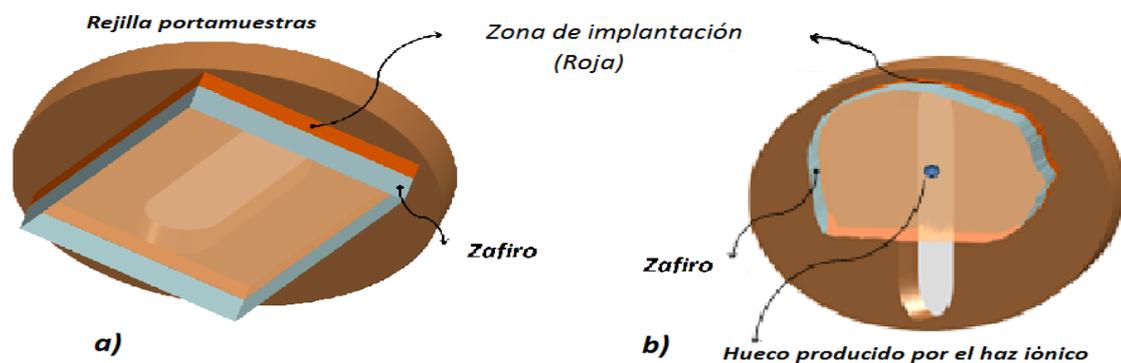


Figura 3.8 a) Especimen adherido a la rejilla portamuestras del TEM y b) Especimen terminado.

3.5.2 Contraste Z.

La técnica de campo oscuro anular de ángulo amplio (HAADF, por sus siglas en inglés), conocido también como contraste Z nos permite visualizar las distribuciones de nanopartículas presentes dentro de la muestra y nos proporciona evidencia directa de sus características con un alto grado de precisión.

En nuestro caso se usó el microscopio electrónico de transmisión JEM-2010F FASTEM TEM de emisión de campo (FEG -cañón de electrones de emisión de campo ZrO₂/W Schottky) del Instituto de Física de la U.N.A.M., con Voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución punto a punto de 0.19 nm.

Las micrografías panorámicas de contraste Z (HAADF) nos permiten evaluar la información obtenida en los espectros de absorción óptica, para lo cual es necesario realizar mediciones individuales de los diámetros de cada una de las nanopartículas presentes en más de una micrografía.

En el microscopio de transmisión se tomaron micrografías de contraste Z a tres muestras implantadas con oro y dos implantadas con plata. Para cada una de las muestras se obtuvieron alrededor de 100 micrografías de distintas zonas de la misma, de las cuales

se eligieron las más claras y las más representativas de los distintos tipos de distribuciones de tamaños presentes.

De cada una de las micrografías seleccionadas se midió el radio de cada nanopartícula individual mediante el uso del programa de análisis de computadora de Gatan "DigitalMicrograph".

3.5.3 Método de la Matriz T.

El método numérico que utiliza el código de la *Matriz T* [64] nos permite extraer los espectros de extinción de las mediciones realizadas por TEM y así cotejarlas con las mediciones experimentales realizadas para cada muestra.

Existen dos formas de introducir la información al programa: introduciendo directamente los radios medidos a las nanopartículas o bien ingresando el volumen de cada una de ellas.

Al ingresar las mediciones individuales de cada NP del nanocompuesto como los datos de entrada para el programa de la *Matriz T*, la simulación numérica realizada por el programa considerará la respuesta óptica de cada una de las NPs que existen en la muestra y superpondrá todas ellas entre sí para obtener la respuesta óptica total del nanocompuesto.

Por otro lado podemos introducir al programa el volumen de cada nanopartícula, calculado en base al radio de cada una de ellas. Los datos así ingresados estarán en función de la cantidad de material de cada nanopartícula. En éste modo la simulación numérica considera mayor la respuesta óptica de una partícula entre mayor volumen posea, por lo que una NP grande puede tener la cantidad de material equivalente a la de miles o cientos de miles de NPs pequeñas, cuya respuesta óptica guarda la misma proporción.

En este capítulo quedan sentados los parámetros y valores bajo los cuales se llevarán a cabo cada uno de los experimentos. En el siguiente capítulo se presentarán y analizarán los resultados obtenidos.

Capítulo 4

Resultados y conclusiones

Como consecuencia del proceso de implantación de iones, la red cristalina del zafiro sufre daño. Los tratamientos térmicos que reciben las muestras provocan su recomposición e inducen los procesos de nucleación y crecimiento de las nanopartículas metálicas en su seno. La forma y tamaño de estas nanopartículas depende de las características de la matriz, del material implantado, así como también del tiempo y tipo de atmósfera utilizado en el recocido de las muestras [65]. Esta forma y tamaño determina, como ya se ha comentado, la posición y forma del plasmón de superficie en el espectro de extinción óptica.

Del mismo modo, el proceso de recomposición de la red cristalina del zafiro influye directamente en la recombinación de los defectos dentro de la matriz y en la relación que éstos mantienen con las nanopartículas, por lo que el espectro de emisión de la fotoluminiscencia se ve también afectado.

A continuación se presentan los resultados que se obtuvieron del análisis realizado a nuestras muestras mediante las técnicas mencionadas en el tercer capítulo.

4.1 Retrodispersión de Rutherford.

La afluencia de los iones y su distribución en profundidad fueron determinados mediante espectrometría de retrodispersión de Rutherford, usando un haz de $^4\text{He}^+$ de 2 MeV de energía.

Las partículas retrodispersadas fueron detectadas a un ángulo de 8° de la normal del haz respecto a la superficie del sustrato. Usando el programa RUMP [36, 37] se ajustó una distribución gaussiana a los espectros experimentales para transformarlos en perfiles de concentración de los iones implantados.

Los resultados obtenidos para las muestras implantadas con oro a 2 MeV muestran que el alcance es de aproximadamente 190 nm y una dispersión (σ) de ~ 72 nm.

Para las muestras implantadas con plata el alcance resulta ser ~ 360 nm, con una dispersión (σ) de ~ 85 nm para el caso de las muestras implantadas a 1.5 MeV y de ~ 420 nm y una dispersión (σ) en promedio de ~ 98 nm para el caso de las muestras implantadas a 2 MeV. La distribución de los iones ajusta bien con la teoría y con los cálculos llevados a cabo con el programa SRIM [34].

ión	Energía (MeV)	Rango Proyectoado (nm)	FWHM (nm)	Profundidad de daño máximo (nm)
Au	2.0	310	170	190
Ag	1.5	390	200	360
	2.0	470	230	420

Tabla 4.1 Resumen de los cálculos efectuados con el programa SRIM [65].

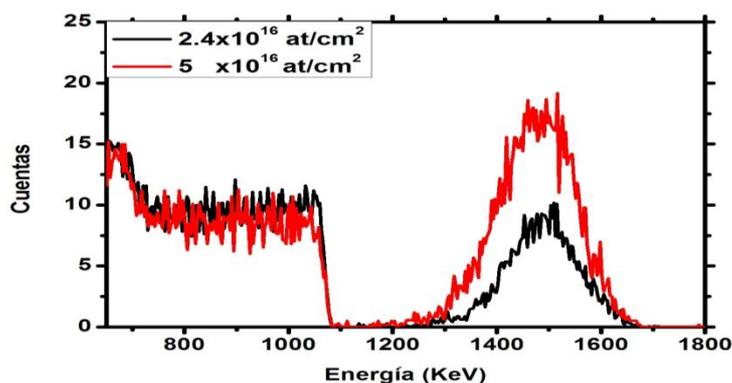


Figura 4.1 Espectro de retrodispersión de Rutherford mostrando las distintas afluencias.

4.2 Caracterización óptica.

Las características ópticas del zafiro han sido estudiadas desde hace varias décadas [67]. La siguiente tabla muestra un resumen de las principales bandas de absorción, emisión y los centros asociados a cada una de ellas que han sido reportados en la literatura [66-69].

Centro de color	F	F^+	F^+	F_2^+	Al_i^+	F_3^+	F_2^{2+}
Emisión (nm)	410	328	328	452	506	380	567
Absorción (nm)	204	227	256	282	302	360	450

Tabla 4.2 Resumen de las bandas de emisión y absorción y sus centros asociados [66].

4.2.1 Zafiro virgen.

Como primer paso se realizó la caracterización del zafiro virgen a utilizar como sustrato, a fin de poder comparar el comportamiento futuro que se debe suscitar debido a los diferentes tratamientos a los que fuera sometido.

En cuanto a la absorción óptica, ninguno de los espectros de extinción del zafiro virgen exhibe bandas de absorción al ser irradiados con longitudes de onda desde 220nm y hasta los 850 nm, comprobando la transparencia de la muestra en la región de interés.

Los espectros de emisión de fotoluminiscencia tampoco presentan ninguna banda al ser excitadas las muestras con radiación de longitud de onda en el intervalo de los 210 a los 340 nm, continuando en 420 nm y llegando hasta los 2300 nm, lo que nos muestra la ausencia de centros de color u otros defectos dentro de la muestra.

4.2.2 Zafiro implantado.

Extinción óptica del zafiro implantado.

Toda vez que se han implantado iones de oro o plata en la matriz de zafiro virgen aparecen bandas en el espectro de extinción óptica en la región ultravioleta y visible del espectro.

Estas bandas son debidas a los centros de color F , F^+ , F_2^+ , Al_i^+ y F_2^{2+} . Estas bandas no se aprecian correctamente en los espectros de absorción óptica, como lo muestra la figura 4.2 (la posición del máximo de las bandas no se puede definir con precisión y no tienen un ancho suficiente para ajustarles una curva gaussiana, en el caso, por ejemplo, de querer calcular el área bajo la curva para hacer un cálculo del número de centros de color presentes en la muestra), lo que motivó el estudio de fotoluminiscencia para su completa identificación.

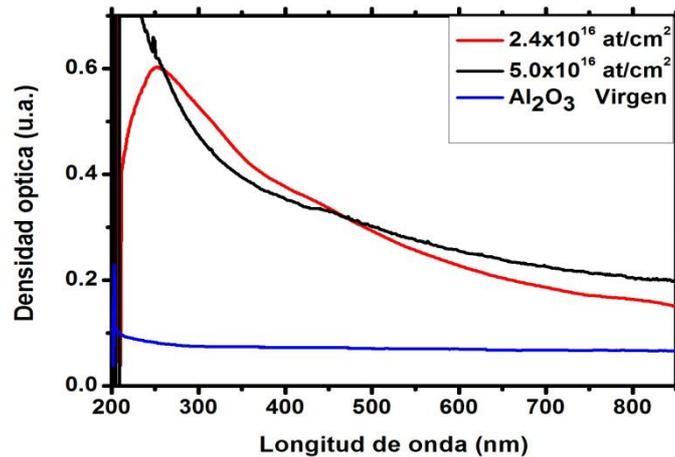


Figura 4.2 Espectro de extinción óptica de una muestra implantada con iones de oro sin tratamiento térmico.

Fotoluminiscencia del zafiro implantado.

El primer paso en la caracterización por el método de luminiscencia ópticamente estimulada fue obtener el espectro de excitación. El espectro de excitación nos permitió obtener las bandas de luminiscencia que presentan nuestras muestras y además conocer la longitud de onda de excitación a la cual alcanzan su mayor intensidad.

Excitamos con luz de longitudes de onda que fueron de los 210 nm a los 340 nm y de los 420 nm hasta los 600 nm. Encontramos para las muestras implantadas con iones de oro, pero sin tratamiento térmico, una única banda de fotoluminiscencia, a una longitud de onda de 328 nm. Dicha banda presenta dos máximos de intensidad apreciable a dos longitudes de onda de excitación diferentes; 228 y 256 nanómetros. Esta banda corresponde a los centros de color F^+ producidos al implantar los iones de oro en la matriz de zafiro [66].

En la figura 4.3 se aprecia el espectro de excitación y el espectro de excitación con la intensidad normalizada (derecha) para la banda F^+ , donde se pueden observar las longitudes de onda a las que ésta banda presenta su mayor intensidad. Aquí, con el proceso de luminiscencia, podemos observar muy bien la absorción debida a los centros de color.

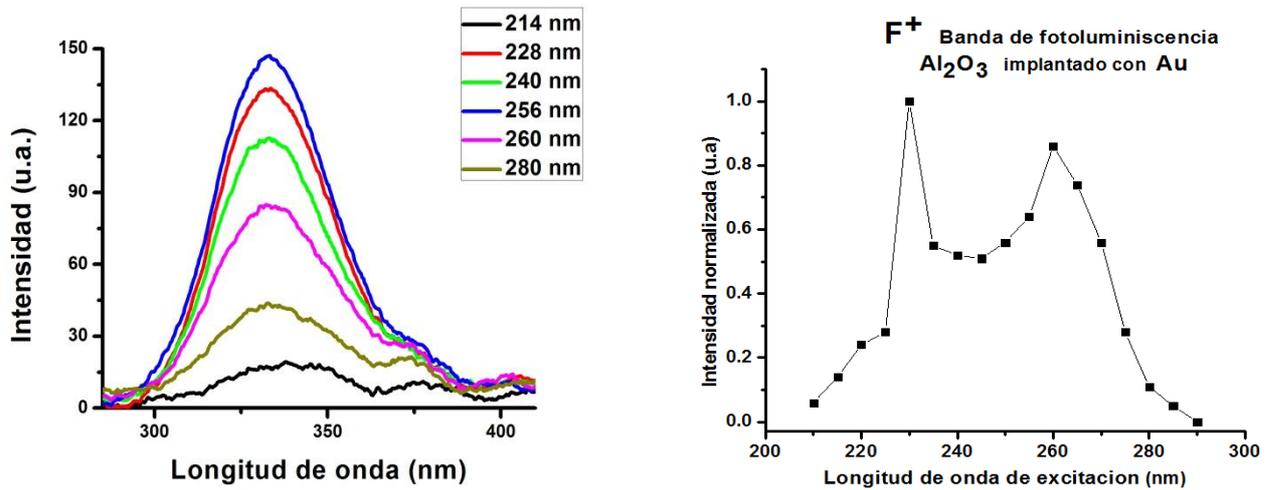


Figura 4.3 Espectro de excitación para la banda F^+ en muestras implantadas con iones de oro sin tratamiento térmico.

4.2.3 Zafiro después del tratamiento térmico.

Extinción óptica.

Una vez implantado el metal dentro del zafiro, éste se sometió a tratamiento térmico bajo distintas condiciones, logrando la nucleación y crecimiento de nanopartículas en el interior de la matriz, creando lo que llamamos un nanocompuesto.

Para las muestras implantadas con iones de oro que han recibido tratamiento térmico a temperaturas de 800 °C, observamos la presencia de los picos de absorción en la región UV ya mencionados, pero además se observa una resonancia debida al plasmón de superficie (SPR) (540 nm para el oro y 460 nm para la plata), con lo que notamos la aparición de nanopartículas metálicas en el interior del sustrato de zafiro. Al elevar la temperatura de recocido a 1100 °C observamos una disminución en los picos de absorción en la región UV, debidos a los centros de color. Al mismo tiempo que se aprecia una señal más clara e intensa del SPR.

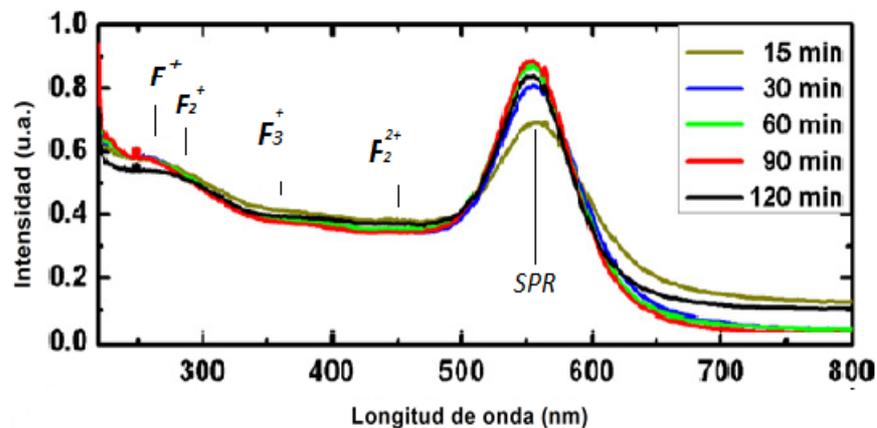


Figura 4.4 Espectros de extinción óptica de muestras implantadas con oro en una atmósfera reductora, a distintos tiempos.

En las muestras implantadas con plata es relevante notar que al aumentar la temperatura de recocido (>800 °C), hace aparición una segunda resonancia en el espectro alrededor de los 600 nanómetros (Figura 4.5). Este resultado será comentado

cuando se muestran los resultados obtenidos por TEM al analizar los histogramas por material obtenidos de las imágenes de contraste Z.

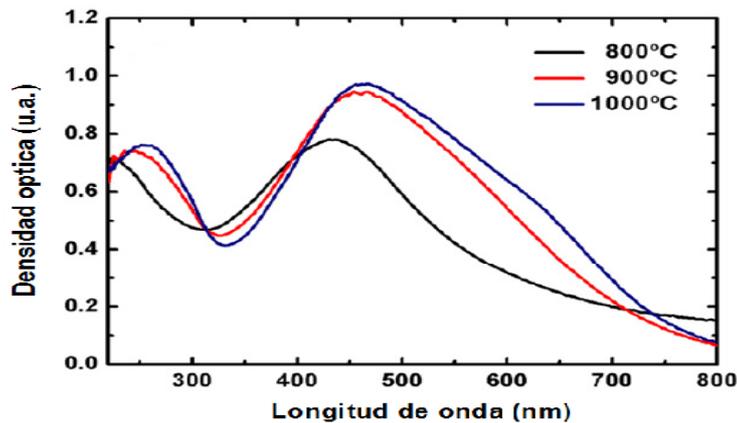


Figura 4.5 Espectros de extinción óptica de muestras implantados con plata, recocidas a distintas temperaturas durante 150 minutos.

En el caso de las muestras que recibieron tratamiento térmico en una atmósfera reductora la banda del SPR es más intensa y se define mejor que en la atmósfera oxidante (Figura 4.6), mientras las bandas debidas a los centros de color disminuyen más.

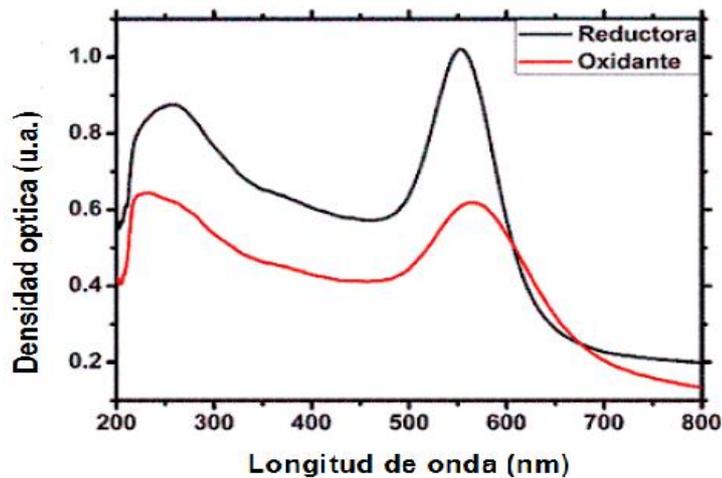


Figura 4.6 Espectros de extinción óptica de muestras calentadas en distintas atmósferas.

Fotoluminiscencia.

Al excitar lumínicamente las muestras que recibieron tratamiento térmico, se encontraron en los espectros de emisión cuatro bandas de fotoluminiscencia: F^+ , F , F_2^+ y Al_i^+ . Las dos últimas bandas, correspondientes a los centros F_2^+ y Al_i^+ , respectivamente, aparecen y se definen de manera apreciable en las muestras después de haber sido calentadas. Estas bandas presentan una intensidad considerablemente menor relativa a la banda F^+ .

En la tabla 4.3 se resumen las longitudes de onda correspondientes para cada una de las bandas de emisión encontradas, la longitud de onda de excitación a la cual se obtiene su mayor respuesta lumínica y el centro de color asociado a cada una de ellas.

Banda de fotoluminiscencia (nm)	328	410	445	510
Respuesta máxima (nm)	228, 256	214	280	310
Centro de color asociado	F^+	F	F_2^+	Al_i^+

Tabla 4.3 Bandas de fotoluminiscencia y las longitudes de onda a las cuales alcanzan el máximo de intensidad, así como el centro de color asociado.

En la figura 4.7 se observa el espectro de excitación, en él se aprecia la intensidad de las bandas de fotoluminiscencia normalizadas, dadas las diferentes longitudes de onda de excitación.

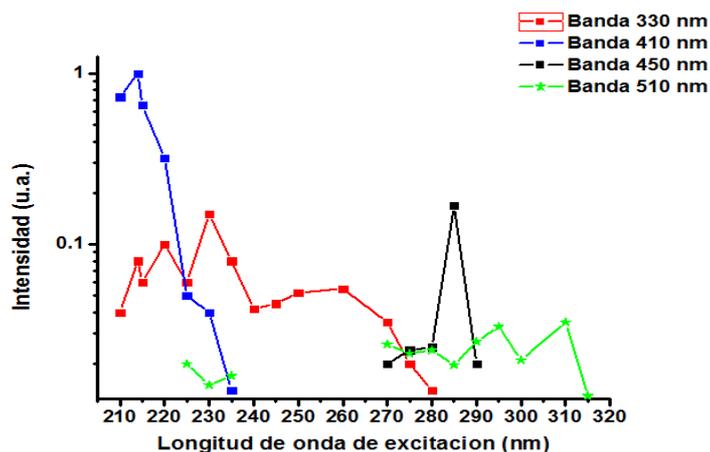


Figura 4.7 Intensidad normalizada de las bandas de fotoluminiscencia que presentan las muestras implantadas con oro.

La banda Al_i^+ (510 nm) no presenta luminiscencia entre las longitudes de onda de excitación de 240 a 270 nanómetros.

Las bandas que se encontraron en los espectros de emisión al excitar lumínicamente nuestros nanocompuestos corresponden a centros de color o defectos previamente identificados y estudiados [66].

A continuación vamos a ver detalladamente la evolución de cada una de estas bandas según el tratamiento particular al que halla sido sometida la muestra.

Para tener una comprensión más amplia de la relación entre los nanocompuestos y la respuesta óptica que presentan, es importante tener presente las variables que definen sus características: en primer lugar consideramos la atmósfera que se usa durante el tratamiento térmico, como segunda variable tenemos el tiempo de recocido, en tercer sitio consideramos la afluencia y como cuarta variable figura la temperatura usada para la preparación de las muestras.

La caracterización óptica de los nanocompuestos se realizó entonces dejando fijas 3 de las variables principales mientras se hacía variar la restante. Con este método se tienen 4 vertientes de investigación, que comprenden la respuesta óptica de los nanocompuestos cuando:

- 1) varía el tiempo de recocido.
- 2) varía la temperatura de recocido.
- 3) varía la afluencia.
- 4) han sido expuestos a distintas atmósferas durante el tratamiento térmico.

Con el fin de establecer los parámetros de comparación que se tomaron en cuenta para caracterizar las muestras implantadas con oro por el método OSL, se establece la tabla 4.4, la cual nos muestra los parámetros que variaron en cada una de las series de muestras analizadas:

COMPARACIÓN POR TIEMPOS DE RECOCIDO				
Atmósfera Reductora		Atmósfera Oxidante		
a) Afluencia $5,0 \times 10^{16}$ at/cm ²				
TIEMPO (min)	TEMPERATURA			
	1100°C	1000°C		
	Serie 1		Serie 2	
15	R11	R10	↓	
30	R01	R04		
60	R02	R05		
90	R03	R06		
120	R07	R12	↓	
b) Afluencia $2,5 \times 10^{16}$ at/cm ²				
TIEMPO (min)	TEMPERATURA			
	1100°C			
	Serie 3			
90	PA04		↓	
180	PD03		↓	
c) Afluencia $2,5 \times 10^{16}$ at/cm ²				
TIEMPO (min)	TEMPERATURA			
	1100°C	1000°C		
	Serie 4		Serie 5	
30	PA03	PB03	↓	
60		PB02	↓	
120	PA05		↓	

COMPARACIÓN POR TIEMPOS DE RECOCIDO		
Atmósfera Reductora		
Afluencia $3,0 \times 10^{16}$ at/cm ²		
TIEMPO (min)	TEMPERATURA	
	800°C	1100°C
60	Q06	Q02
90	Q07	Q01
120		Q03
150	Q08	Q03
↓		
Afluencia $6,5 \times 10^{16}$ at/cm ²		
TIEMPO (min)	TEMPERATURA	
	800°C	
0	S06	↓
120	S01	↓
150	S03	↓
180	S05	↓

Tabla 4.4 Parámetros de variación entre las distintas series de muestras Oro (izquierda), Plata (derecha).

En primer lugar tomamos como parámetro principal la variación por **tiempo de recocido**. La tabla 4.4 nos permite observar las variables que permanecieron fijas: la afluencia, la atmósfera y la temperatura.

Al variar el tiempo de recocido bajo estas condiciones, observamos en general que para todas las series:

- La banda de fotoluminiscencia F^+ disminuye su intensidad a tiempos de recocido grandes (120, 150 min). A tiempos de recocido intermedios (30, 60 o 90 min) la intensidad aumenta o disminuye intermitentemente.
- La banda de fotoluminiscencia F aumenta su intensidad de manera uniforme al incrementarse el tiempo de recocido de las muestras.
- Las bandas de fotoluminiscencia F_2^+ y Al_i^+ hacen aparición y se definen mejor, aunque el aumento en su intensidad no es significativo al incrementarse el tiempo de recocido.

En la figura 4.8 observamos el comportamiento que presentan las bandas de fotoluminiscencia F^+ y F , al variar el tiempo de recocido, mientras que en la figura 4.9 se observan las bandas Al_i^+ y F_2^+ .

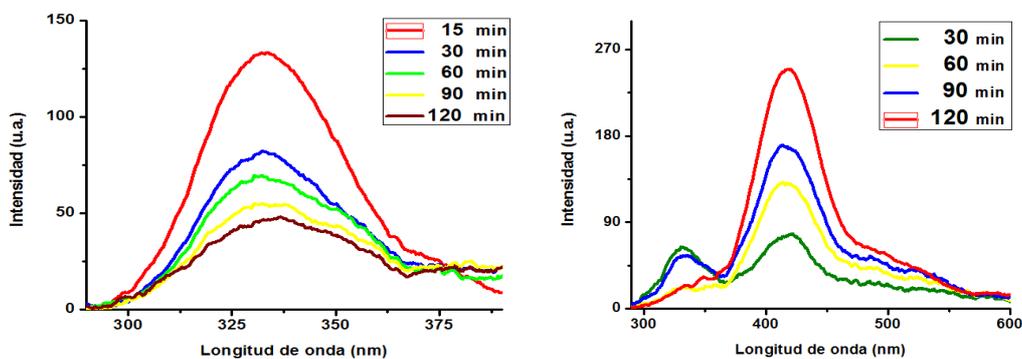


Figura 4.8 Espectros de emisión, a distintos tiempos de recocido, para las bandas F^+ (izquierda) y F (derecha), para la primera serie (oro).

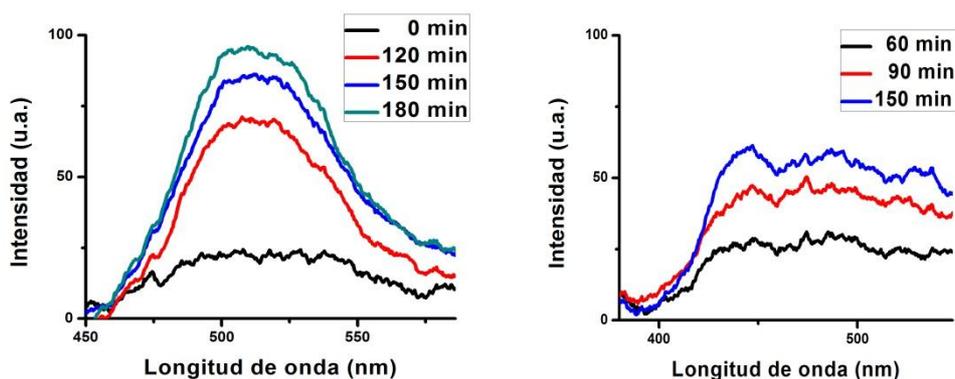


Figura 4.9 Espectros de emisión, a distintos tiempos de recocido, bandas Al_i^+ (izquierda) y F_2^+ (derecha), para la serie S (plata).

Una excepción a estos comportamientos lo presenta la banda F^+ en muestras implantadas con plata y tratadas a 800 °C, donde la intensidad de ésta banda se incrementa al incrementar el tiempo de recocido.

En segundo lugar se muestran los resultados obtenidos al tomar como parámetro principal **la atmósfera** utilizada durante el tratamiento térmico.

En éste caso se realizó la espectroscopia de fotoluminiscencia a cinco diferentes muestras (R02, R09, R08, T02, T03), todas ellas con iguales características en cuanto a temperatura, afluencia y tiempo de recocido, pero cuyo tratamiento térmico se aplicó en cuatro atmósferas distintas; reductora (50% H_2 , 50% N_2), oxidante (aire), argón y nitrógeno, con el fin de observar las diferencias entre las distintas bandas de luminiscencia.

La tabla 4.5 muestra las dos series de muestras estudiadas.

Temperatura (1100 °C), afluencia ($5.0 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$), tiempo de recocido (60 min)		
REDUCTORA R02	NITRÓGENO R09	ARGÓN R08
Temperatura (1000 °C), afluencia ($6.0 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$), tiempo de recocido (60 min)		
REDUCTORA T02	OXIDANTE T03	

Tabla 4.5 Distintas atmósferas en las que se hornearon las muestras.

Las muestras cuyo tratamiento se llevó a cabo en nitrógeno presentaron una mayor respuesta en cuanto a la intensidad de las bandas de luminiscencia, seguida por las atmósferas de argón y reductora respectivamente, mientras que las bandas de fotoluminiscencia de las muestras que fueron tratadas en una atmósfera oxidante presentaron la menor intensidad.

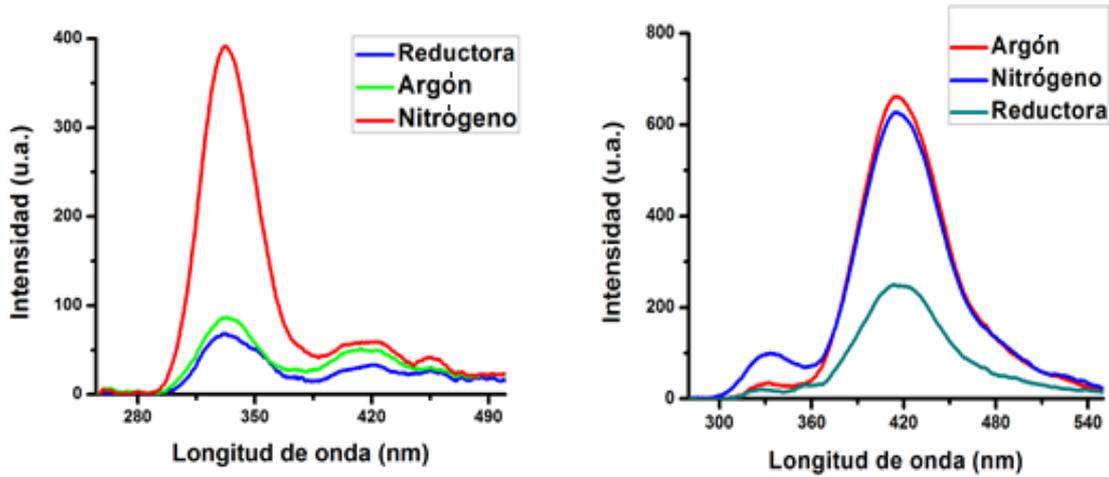


Figura 4.10 Espectros de emisión para muestras recocidas en diferentes atmósferas para las bandas F^+ (izquierda) y F (derecha).

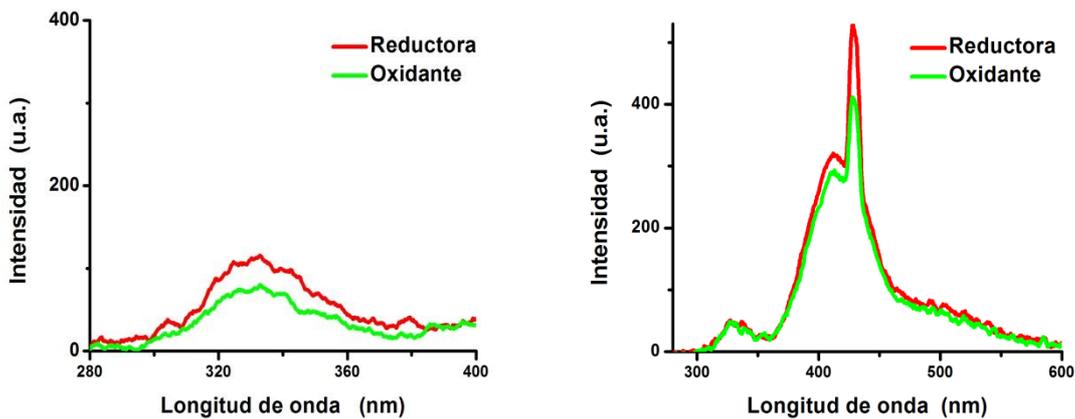


Figura 4.11 Espectros de emisión para muestras recocidas en diferentes atmósferas para las bandas de F^+ (izquierda) y F (derecha).

Como tercer parámetro de variación tenemos **la afluencia**. Los resultados que se presentan a continuación muestran el comportamiento de las bandas de luminiscencia al excitar 2 diferentes muestras (PA04 vs R03). La temperatura, la atmósfera y el tiempo de recocido permanecieron constantes.

La tabla 4.6 nos resume las características de las muestras.

Atmósfera (Reductora), Temperatura (800 °C), tiempo de recocido (90 min)	
Afluencia ($2.5 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$) PA04	Afluencia ($5 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$) R03

Tabla 4.6 Distintas atmósferas en las que se hornearon las muestras.

Cuando la afluencia es mayor, la intensidad de las bandas F^+ y F aumenta considerablemente, mientras que la intensidad de las bandas F_2^+ y Al_i^+ no presentan diferencias apreciables y son apenas perceptibles.

En la figura 4.12 se observa el comportamiento de las primeras dos bandas.

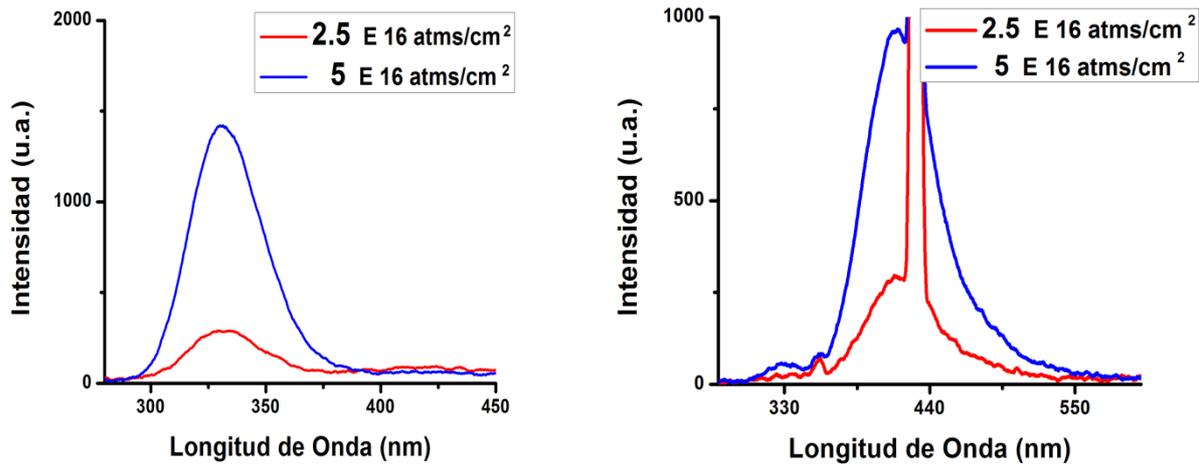


Figura 4.12 Espectros de emisión para muestras con diferente afluencia para las bandas F^+ (izquierda) y F (derecha). Muestras implantadas con oro.

Contrario a los resultados obtenidos en las muestras implantadas con oro, para las muestras implantadas con plata la intensidad de todas las bandas (F^+ , F , F_2^+ y Al_i^+) disminuye al aumentar la afluencia.

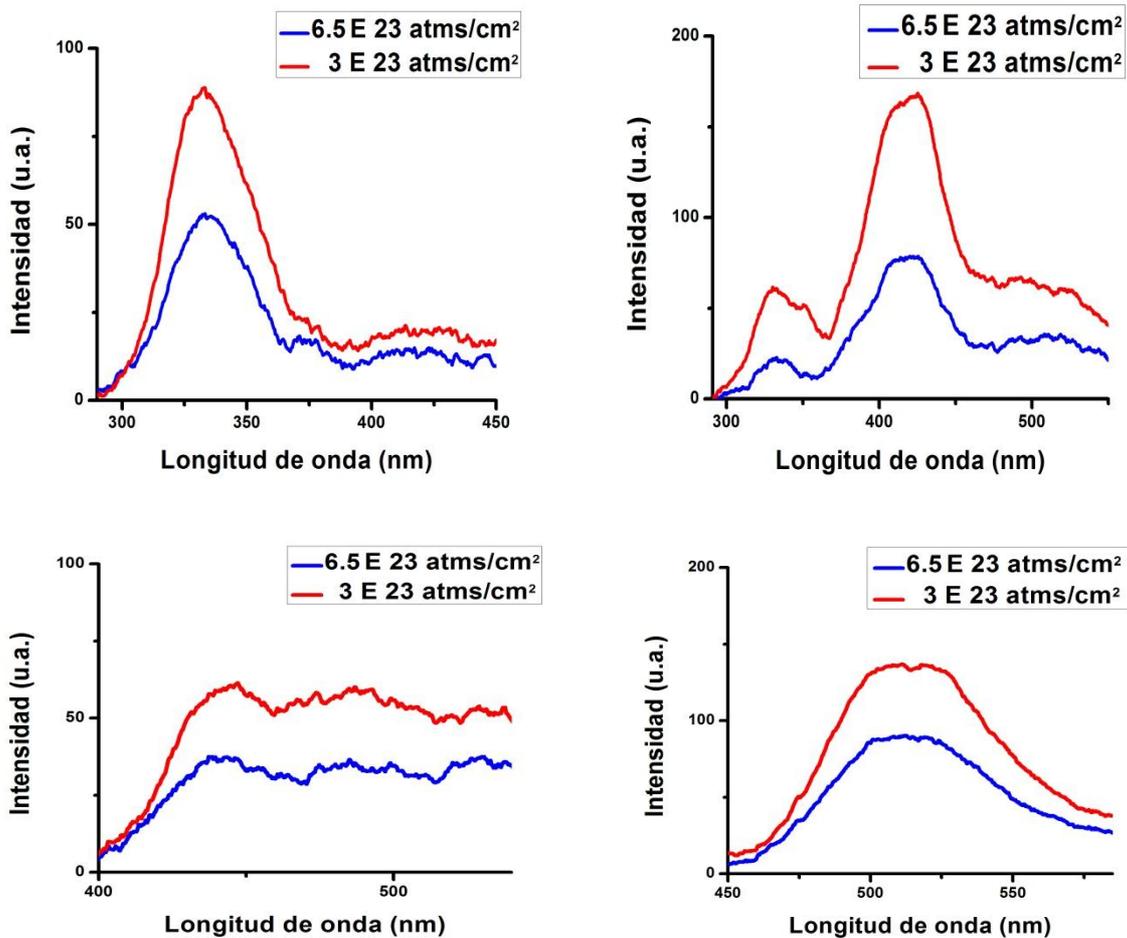


Figura 4.13 Espectros de emisión, a distintas afluencias para las bandas F^+ , F , F_2^+ y Al_i^+ . Muestras implantadas con plata.

Finalmente, el último de los cuatro parámetros que se hizo variar fue **la temperatura**, manteniendo afluencia, atmósfera y tiempo de recocido constantes.

En este rubro se compararon dos muestras con oro implantado (PA03, PB03). En la tabla siguiente se resumen sus características.

Atmósfera (Oxidante), afluencia ($2.5 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$), tiempo de recocido (30 min)	
Temperatura (1100°C) PA03	Temperatura (1000°C) PB03

Tabla 4.7 Distintas atmósferas en las que se hornearon las muestras.

Los resultados que observamos al estimular ópticamente ambas muestras fueron: las bandas de luminiscencia F , F_2^+ y Al_i^+ incrementan su intensidad al aumentar la temperatura, mientras que la intensidad de la banda F^+ disminuye.

En la figura 4.14 se observan las intensidades en las bandas de luminiscencia.

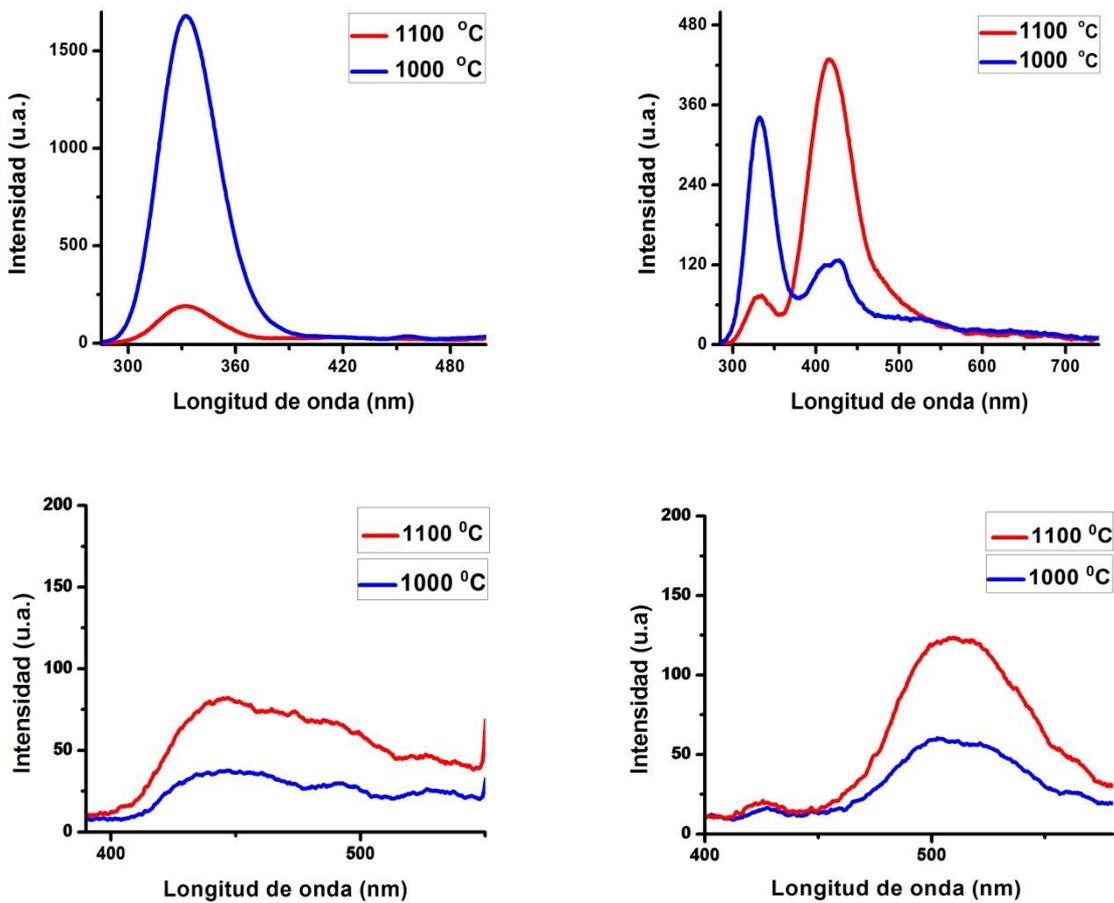


Figura 4.14 Espectros de emisión para muestras recocidas a diferente temperatura. Muestras implantadas con oro. Bandas F^+ , F , F_2^+ y Al_i^+ , respectivamente.

En el caso de las muestras implantadas con plata la única banda que concuerda con el comportamiento observado en las muestras implantadas con oro es la correspondiente a los centros F .

Las características de las muestras implantadas con plata se muestran en la tabla 4.8

Atmósfera (Reductora), afluencia (3×10^{16} at/cm ²), tiempo de recocido (90 min)			
1 ^{ra}	Temperatura (800°C)	Muestra Q07	Temperatura (1100 °C)
			Muestra Q02
Atmósfera (Reductora), afluencia (3×10^{16} at/cm ²), tiempo de recocido (150 min)			
2 ^{da}	Temperatura (800°C)	Muestra Q08	Temperatura (1100°C)
			Muestra Q03

Tabla 4.8 Características de las muestras implantadas con plata tratadas a distinta temperatura.

La figura 4.15 muestra los espectros de emisión de las distintas bandas.

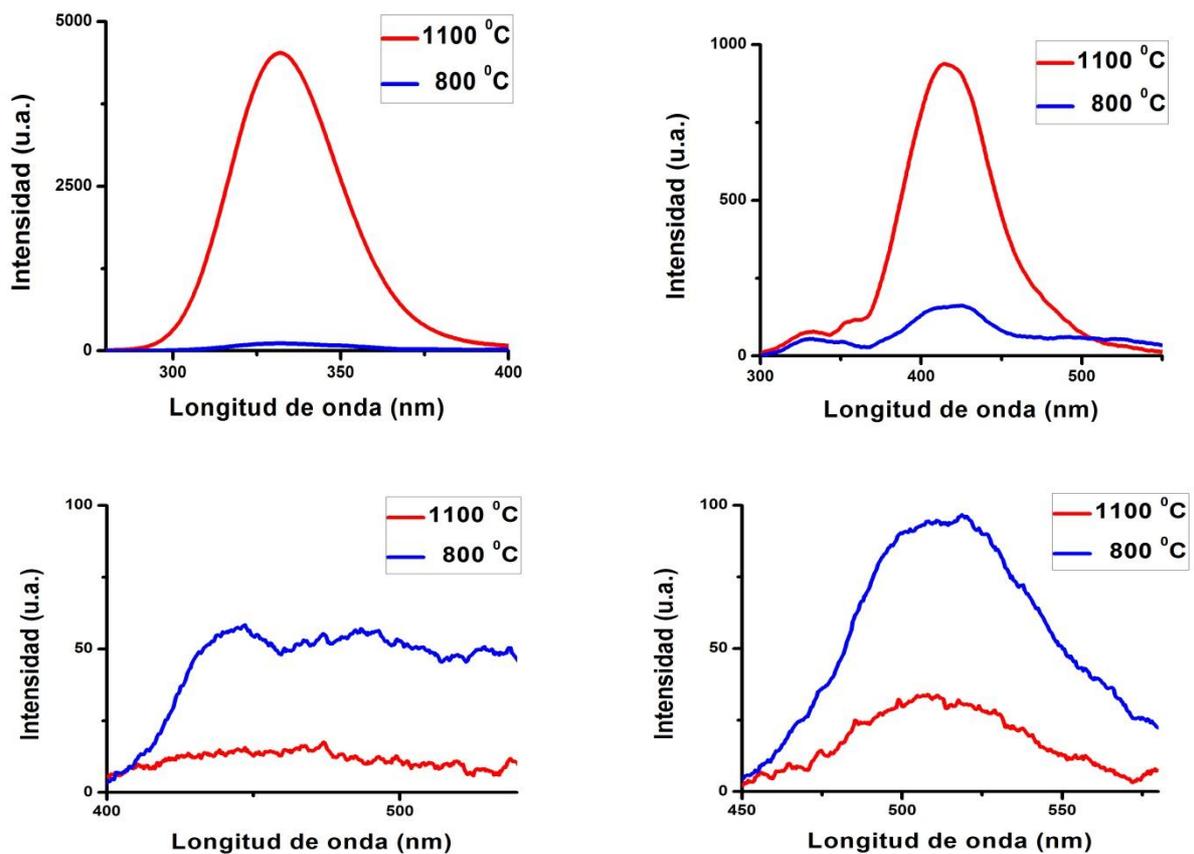


Figura 4.15 Espectros de emisión, a distintas temperaturas de recocido, muestras implantadas con plata. Bandas F⁺, F, F₂⁺ y Al_i⁺ respectivamente.

4.2.4 Espectro temporal de la intensidad lumínica.

El último resultado que concierne a la fotoluminiscencia, es el estudio del desarrollo temporal en la intensidad de la señal lumínica.

El primer resultado fue observar la reproducibilidad de las medidas obtenidas. En la imagen 4.16 observamos el gráfico de la intensidad de la banda F⁺ (grabada a una longitud de onda de emisión de 328 nm) contra el tiempo, en la muestra R11 implantada con oro (ver tabla 4.4), a dos longitudes de onda de excitación diferentes 214 y 228 nanómetros.

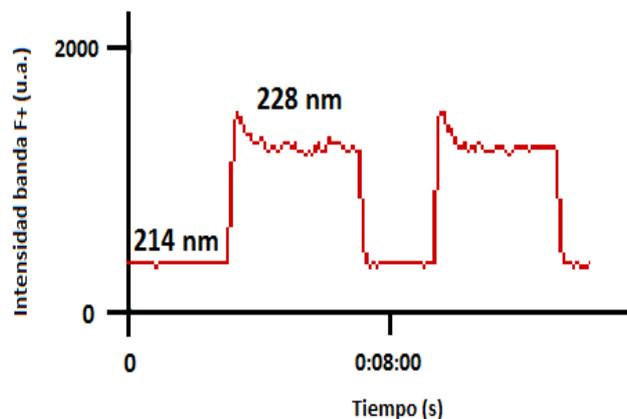


Figura 4.16 Espectro temporal de la intensidad lumínica al excitar con λ 214 y λ 228 nm.

Al excitar nuestra muestra con radiación de longitud de onda de 228 nm, la intensidad de la banda de emisión de 328 nm (F^+) presenta un máximo, disminuyendo después de unos minutos (~ 3 min) para permanecer casi estable.

En la gráfica se puede observar la respuesta que presenta la muestra a dos longitudes de excitación diferentes (214 y 228 nanómetros, con la primera no hay respuesta lumínica). Notamos que al volver a excitar con las longitudes de onda indicadas la intensidad de la señal presenta las mismas características, lo que nos permite afirmar que bajo las mismas condiciones la señal se puede volver a reproducir.

La banda F^+ presenta otro máximo en intensidad al ser excitada con luz de longitud de onda de 256 nm. El espectro temporal de la intensidad lumínica nos permitió observar que, con esta longitud de onda, ésta banda se blanquea con el tiempo.

En la figura 4.17 observamos el comportamiento de la banda F^+ al paso del tiempo, al ser excitada la muestra R11 alternativamente a longitudes de onda de 214 y 256 nm.

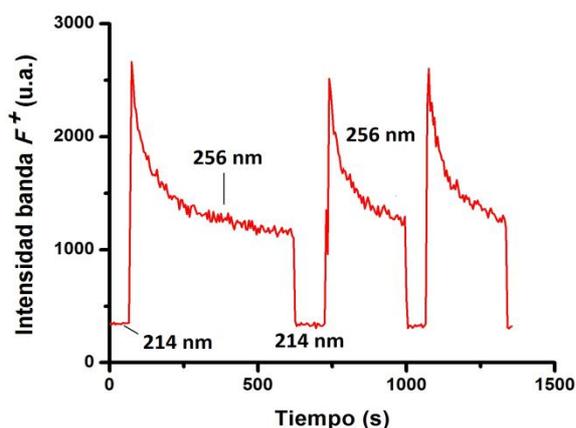


Figura 4.17 Espectro temporal de la intensidad lumínica al excitar con λ 214 y λ 256 nm.

Toda vez que la banda F^+ se ha blanqueado o disminuido considerablemente su intensidad al ser constantemente excitada con luz de longitud de onda de 256 nm, puede recobrar su intensidad original al excitar la muestra con longitudes de onda menores (de preferencia 214 nm).

Por otra parte, el desarrollo temporal nos permitió confirmar que la banda F (410 nm), al ser excitada la muestra con una longitud de onda de 214 nm, crece en intensidad al aumentar el tiempo de recocido.

Cabe observar, que para comparar varias muestras se colocan éstas en un mismo portamuestras bajo las mismas condiciones de iluminación y sin variar el detector ni ninguna otra parte del dispositivo que no sea solamente recorrer el portamuestras mediante el uso de un tornillo micrométrico. Posteriormente variamos las condiciones del experimento (iluminación, ángulo y distancia del detector, etc...) para dejarlas fijas bajo otra configuración, en la cual repetimos el experimento cambiando las muestras nuevamente sólo mediante el uso del tornillo micrométrico. Los resultados así obtenidos nos permiten observar cualitativamente, con ciertas reservas, el desarrollo de las intensidades en la emisión de la señal de las distintas muestras, pues sabemos que en la luminiscencia las condiciones de humedad, temperatura, alineación, energía de la fuente de excitación, etc... cambian constantemente durante la adquisición de resultados.

En la figura 4.18 se muestra el desarrollo temporal de la banda *F* para 5 muestras distintas (serie 2, tabla 4.4) al ser excitadas con longitudes de onda de 214 y 228 nm cada una.

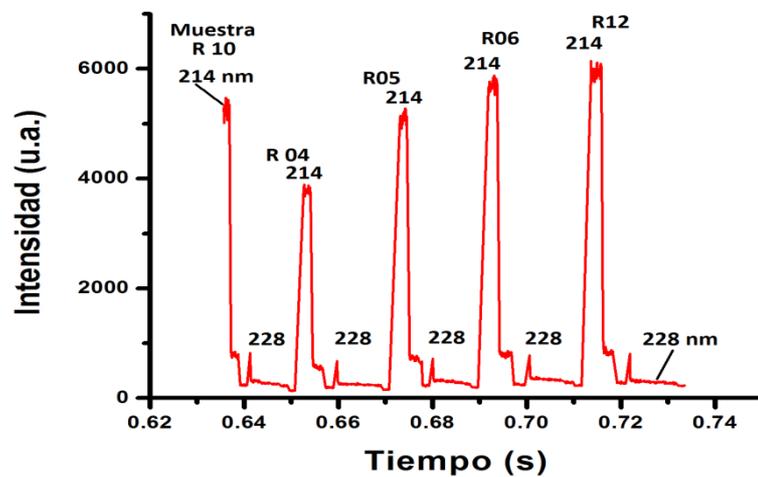


Figura 4.18 Intensidad de la banda de 410 nm al paso del tiempo para la serie 2. Los picos muestran la emisión al excitar con 214 y 228 nm a cada una de las muestras.

En la imagen se pueden observar las fluctuaciones en intensidad que dicha banda presenta alrededor de un valor constante. Estas fluctuaciones nos permiten localizar los máximos y mínimos en la intensidad de la emisión de la señal y con ello determinar un intervalo de valores al que llamamos incertidumbre, sólo para la intensidad de la emisión de esa muestra a una longitud de excitación dada.

4.3 Microscopía Electrónica.

4.3.1 Medición de las nanopartículas utilizando TEM.

Para realizar mediciones individuales a los diámetros de cada una de las nanopartículas que componen los nanocompuestos, utilizamos micrografías panorámicas de Contraste Z (HAADF).

Se analizaron 5 muestras por esta técnica, tres muestras implantadas con oro (R04, R12 y PA04) y dos con plata (Q03 y S10), con el fin de obtener experimentalmente las

imágenes de las nanopartículas presentes en el sustrato de zafiro después del tratamiento térmico al que fueron sometidas.

A continuación se muestran las micrografías que por su calidad y por las características de las nanopartículas presentes, nos ofrecen una muestra representativa del total de las micrografías obtenidas.

En primer lugar observamos micrografías de las muestras de oro, comenzando con la muestra R12 (afluencia: 5×10^{16} at/cm², temperatura, atmósfera y tiempo de recocido: 1000°C, reductora, 120 minutos).

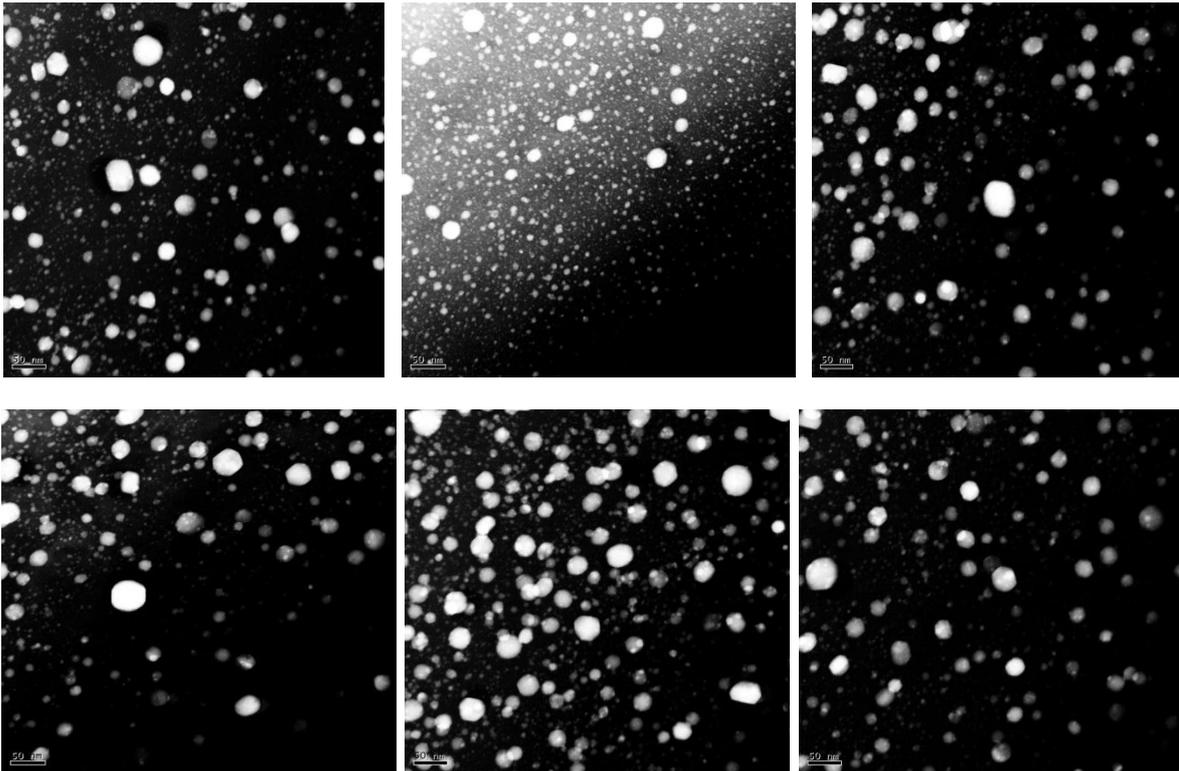


Figura 4.19 Micrografías en Contraste Z de diferentes zonas de la muestra R12. La escala es de 50 nanómetros.

En las micrografías se observan nanopartículas metálicas cuyos diámetros van de los 3 a los 60 nanómetros.

A continuación se presenta el histograma de radios correspondiente a la muestra R12, el cual se obtuvo del análisis de dos de las micrografías y que conllevó el conteo de 2000 nanopartículas.

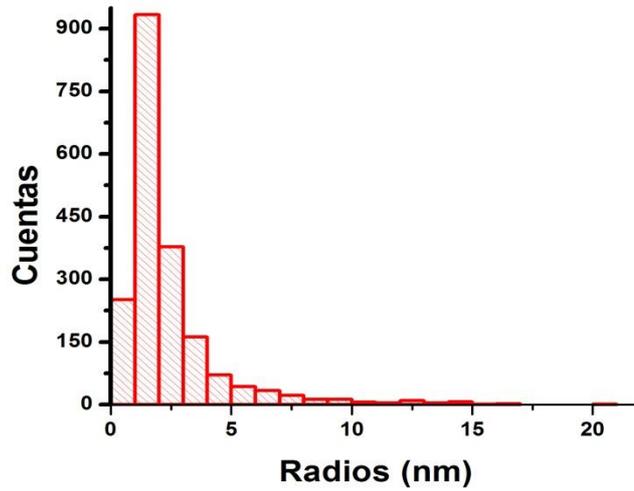


Figura 4.20 Histograma de las mediciones de los radios de las NPs esféricas de la muestra R12.

Como la respuesta óptica es más importante cuanto mayor es el tamaño de la nanopartícula, es importante, basándonos en los radios obtenidos en las micrográficas, ponderar cada nanopartícula por su volumen.

A continuación se presenta el histograma por cantidad de material correspondiente a las nanopartículas presentes en la muestra R12.

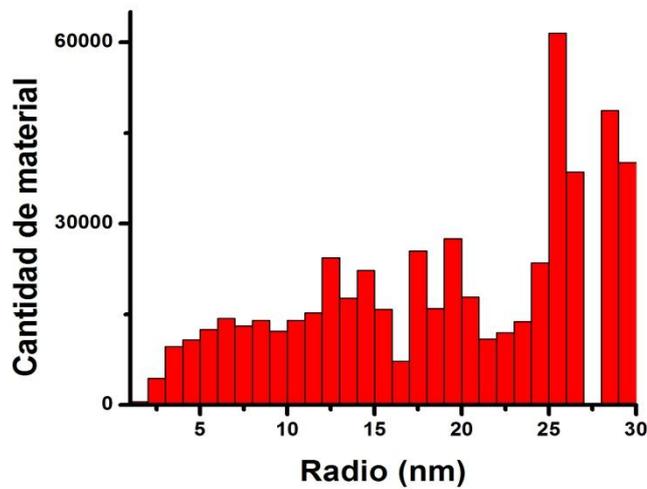


Figura 4.21 Distribución de tamaños ponderado por volumen de las mediciones extraídas de la muestra R12.

Enseguida se muestran algunas micrográficas correspondientes a la segunda muestra implantada con oro. La muestra R04 (afluencia: $5 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$, temperatura, atmósfera y tiempo de recocido: 1000°C , reductora, 30 minutos).

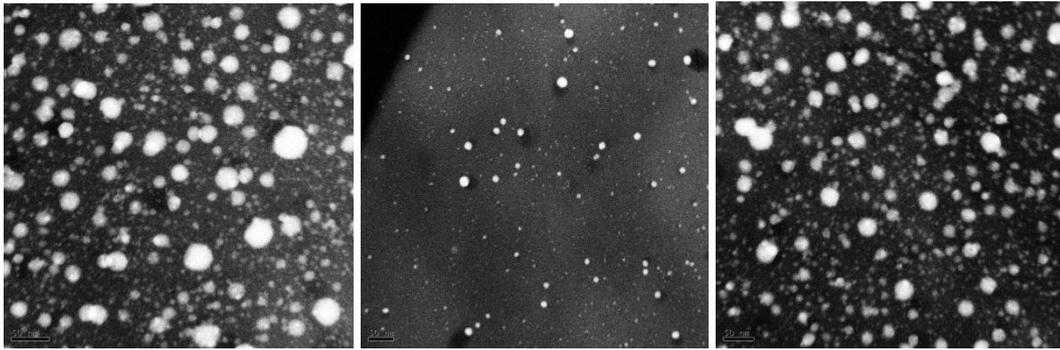


Figura 4.22 Micrográficas en Contraste Z de distintas zonas de la muestra R04. La escala es de 50 nanómetros.

En las micrográficas se observan nanopartículas metálicas cuyos diámetros van de los 2 a los 45 nanómetros.

A continuación se presenta el histograma de radios correspondiente a la muestra R04, el cual se obtuvo del análisis de 10 micrográficas y que conllevó el conteo de alrededor de 1000 nanopartículas.

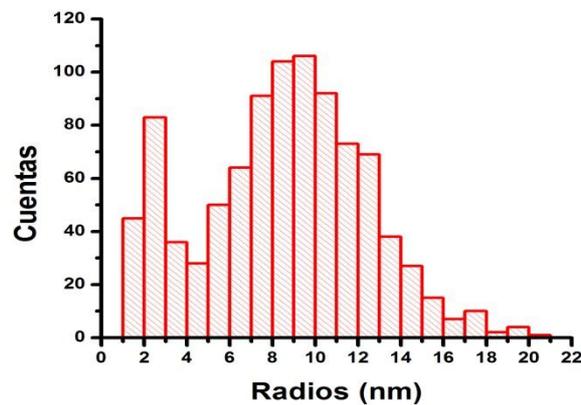


Figura 4.23 Histograma de las mediciones de las NPs esféricas de la muestra R04.

La figura 4.24 muestra el histograma por cantidad de material para esta muestra.

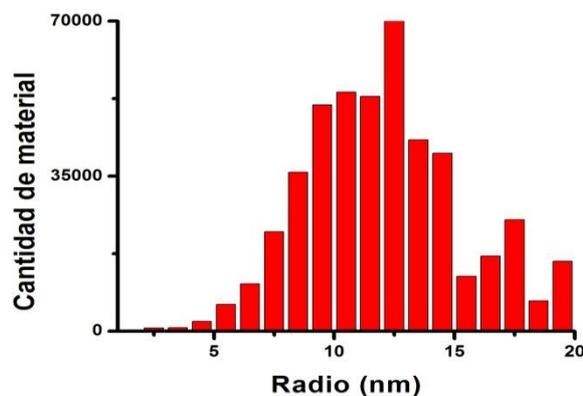


Figura 4.24 Distribución de tamaños ponderado por volumen de las mediciones extraídas de la muestra R04.

A continuación se muestran las micrografías de la muestra PA04 (afluencia: 2.5×10^{16} at/cm^2 , temperatura, atmósfera y tiempo de recocido: 1100°C, reductora, 90 minutos).

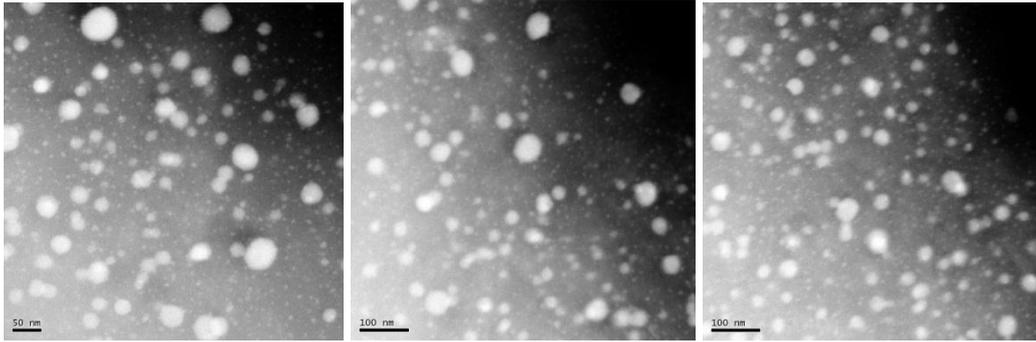


Figura 4.25 Micrografías en Contraste Z correspondientes a distintas zonas de la muestra PA04. La escala de la primera micrografía es de 50 nanómetros, mientras que las dos restantes tienen una escala de 100 nm.

El histograma de radios para la muestra PA04 se obtuvo de las nanopartículas medidas en 4 micrografías, cuyos diámetros oscilan entre 2 y 60 nanómetros.

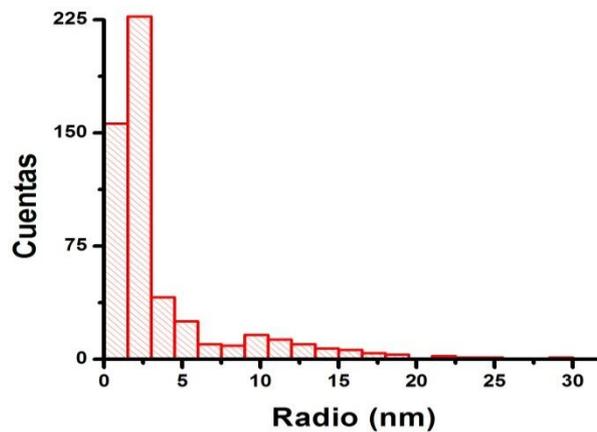


Figura 4.26 Histograma de las mediciones de las NPs esféricas de la muestra R04.

El correspondiente histograma por cantidad de material se muestra a continuación.

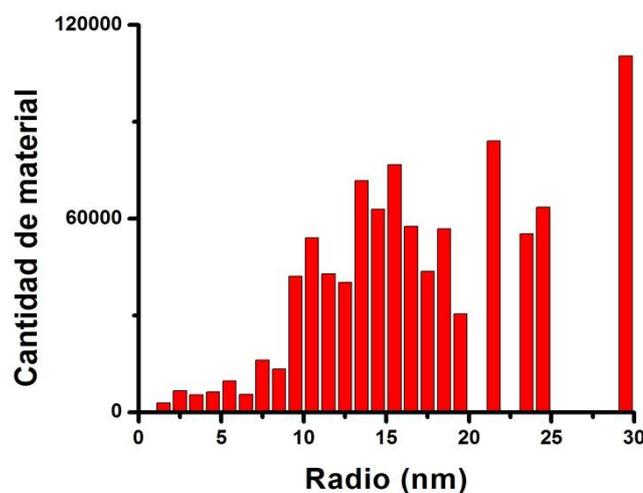


Figura 4.27 Distribución de tamaños ponderado por volumen de las mediciones extraídas de la muestra R04.

Enseguida se presentan las micrografías de la muestra Q03, implantada con plata (afluencia: $3 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$, temperatura, atmósfera y tiempo de recocido: 1100°C , atmósfera reductora, 150 minutos).

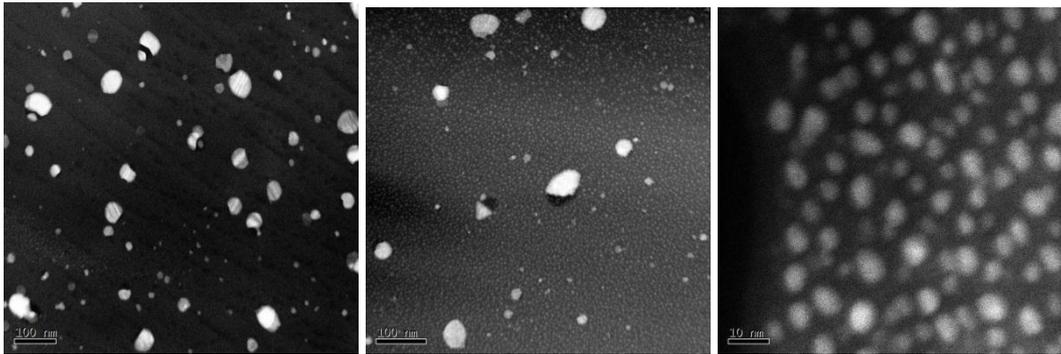


Figura 4.28 Micrografías en Contraste Z correspondientes a distintas zonas de la muestra Q03 (plata). Las dos primeras micrografías presentan una escala de 100 nm, mientras que la tercera se encuentra a una escala de 10 nm.

En estas micrografías es posible observar distintas distribuciones en el tamaño de las nanopartículas, con diámetros que van de los 4 a los 80 nm. Cabe precisar que las nanopartículas más grandes se han fraccionado, perdiendo su forma esférica, probablemente debido al proceso de preparación de la muestra, pues el grosor de la misma y el diámetro de estas nanopartículas es semejante (100 nm).

La siguiente figura muestra el histograma de radios de las nanopartículas medidas.

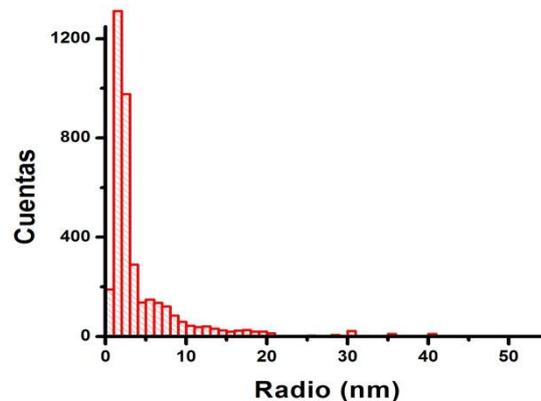


Figura 4.29 Histograma de las mediciones de las NPs esféricas de la muestra R04.

La figura siguiente muestra el histograma por cantidad de material para la misma muestra.

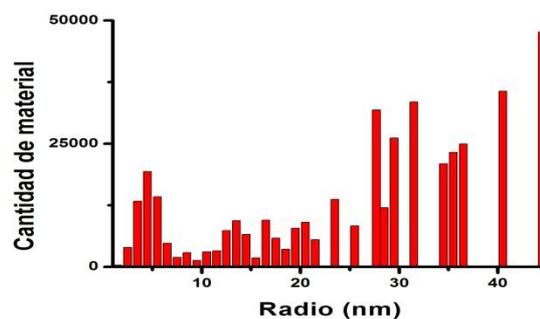


Figura 4.30 Distribución de tamaños ponderado por volumen de las mediciones extraídas de la muestra Q03.

Las siguientes micrografías corresponden a la muestra S10, implantada con plata (afluencia: 3×10^{16} at/cm², temperatura, atmósfera y tiempo de recocido: 1100°C, reductora, 150 minutos).

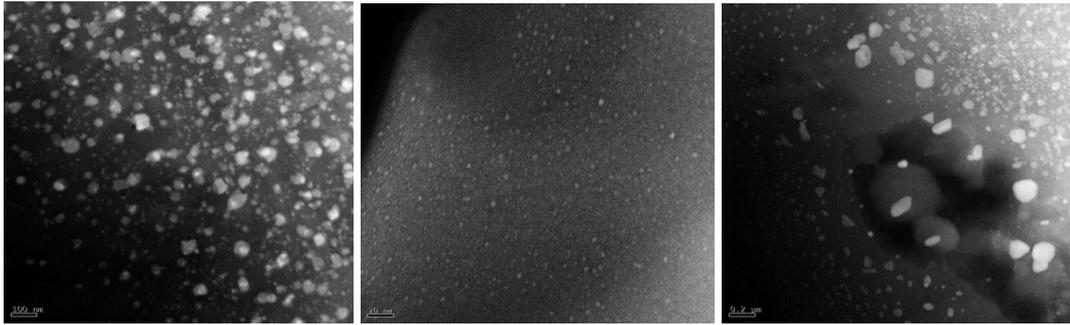


Figura 4.33 Micrografías en Contraste Z de distintas partes de la muestra S10 (plata). La primer micrografía está a una escala de 100 nm, la segunda a una escala de 20 nm y la tercera a una escala de 200 nm.

A continuación se presenta el histograma de radios de las nanopartículas medidas en las micrografías, el cual se obtuvo del análisis de tres de las micrografías y que conllevó el conteo de aproximadamente 550 nanopartículas.

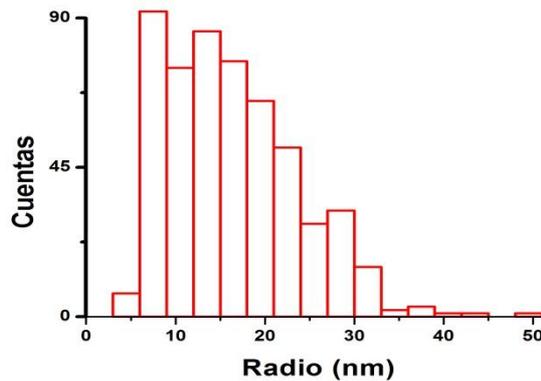


Figura 4.31 Histograma de las mediciones de las NPs esféricas de la muestra S10.

El histograma por cantidad de material para la muestra S10, se muestra a continuación.

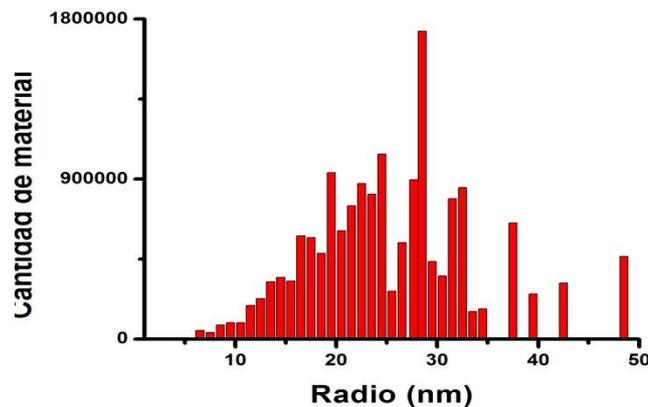


Figura 4.32 Distribución de tamaños ponderado por volumen de las mediciones extraídas de la muestra S10.

En las micrografías correspondientes a las muestras implantadas con plata es posible percibir nanopartículas cuyos radios son muy grandes (~45 nm en la muestra Q03 y

55 nm en la muestra S10). Asimismo es posible observar las formas irregulares que muestran las nanopartículas que poseen estos radios.

Mientras el método de Contraste Z (HAADF) nos permitió identificar individualmente las nanopartículas, con lo que fue posible medir el radio de cada una de ellas, la técnica de preparación de las muestras y la búsqueda de las nanopartículas en las sesiones de microscopía nos permiten garantizar que nuestras mediciones representan una muestra estadística aleatoria.

Podemos verificar la completez de la muestra estadística de medidas realizando la simulación numérica que reproduce el espectro de extinción, cuando se utilizan los datos de los tamaños medidos por TEM en el código de cómputo de la *Matriz T*, y luego compararlo con el espectro de extinción obtenido experimentalmente para nuestra muestra.

4.3.2 Simulación numérica de los espectros de extinción óptica.

El procesamiento de datos para obtener la simulación de los espectros de extinción óptica se puede dar de dos formas, como se observó en el capítulo tres: introduciendo las mediciones individuales de cada nanopartícula del nanocompuesto, o bien introduciendo el volumen de cada nanopartícula, dado el radio medido en las micrografías.

Como la respuesta óptica aumenta cuanto mayor es el tamaño de la nanopartícula, es importante, basándonos en los radios obtenidos en las micrografías, ponderar cada nanopartícula por su volumen. De ésta forma se obtiene un histograma que está representado en función de la cantidad de material de las mismas.

Toda vez ponderadas las nanopartículas en volumen, se introducen los datos, en función de la cantidad de material, al programa "matriz T" para obtener la simulación del plasmón de superficie. A continuación el plasmón simulado se compara con el plasmón obtenido experimentalmente.

En la siguiente gráfica se muestra la comparación de los plasmones de superficie generados por el código de la matriz T y el espectro obtenido experimentalmente para la muestra R12.

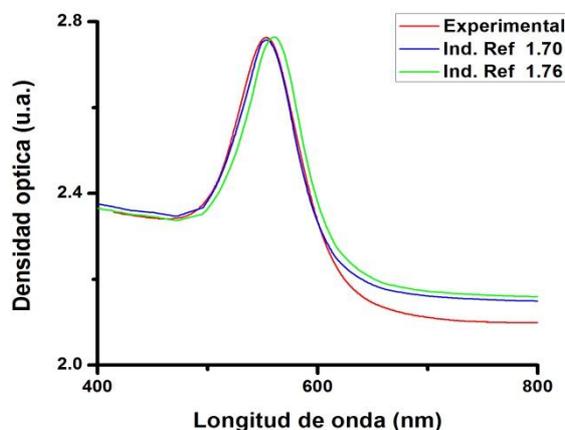


Figura 4.33 Espectros de extinción donde se comparan los espectros simulados, a dos índices de refracción diferentes (verde y azul) contra el espectro experimental (Rojo), para la muestra R12.

En la imagen es posible observar dos plasmones simulados por el programa Matriz T, donde los datos que se suministraron para generarlos son idénticos excepto en el índice de refracción, donde para el plasmón simulado más alejado del plasmón experimental (verde) se manejó un índice de 1.76, correspondiente al zafiro en su fase α , y para el plasmón simulado que encaja con el plasmón experimental (azul) se manejó un índice de refracción de 1.70, el cual corresponde al zafiro en su fase γ . Cabe mencionar que los dos índices corresponden a distintas fases cristalinas observadas en las muestras durante su estudio [43].

Enseguida se muestra la comparación de los plasmones de superficie para la muestra R04.

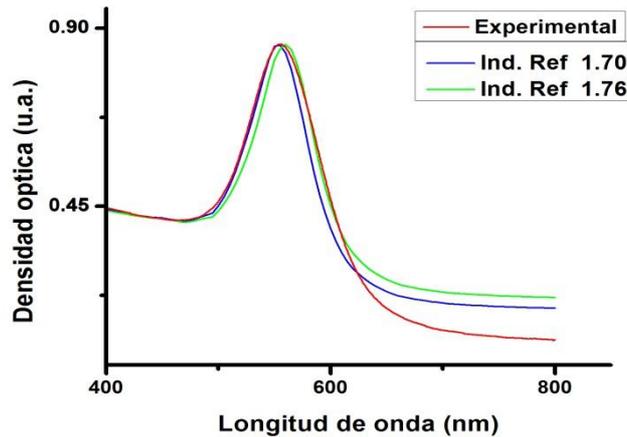


Figura 4.34 Espectros de extinción donde se comparan los espectros simulados (verde y azul), a dos índices de refracción diferentes, contra el espectro experimental (Rojo), para la muestra R04.

En la siguiente gráfica se observa la comparación entre los plasmones generados por el programa Matriz T para los índices de refracción del zafiro, en fase α y en fase γ , y el plasmón obtenido experimentalmente para la muestra PA04.

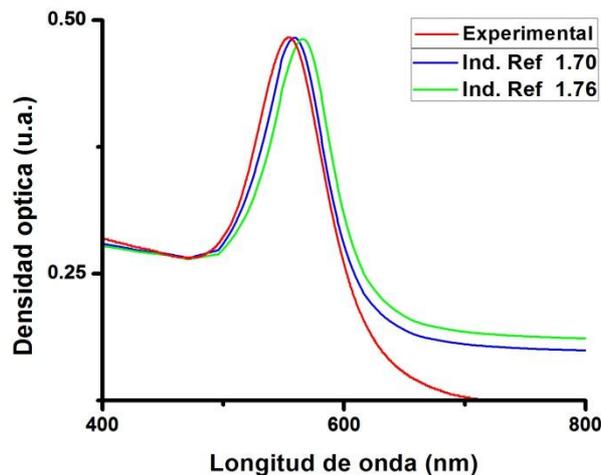


Figura 4.35 Espectros de extinción donde se comparan los espectros simulados (verde y azul), a dos índices de refracción diferentes, contra el espectro experimental (Rojo), para la muestra PA04.

En las tres anteriores gráficas se puede observar cómo el espectro simulado con el índice de refracción correspondiente a la fase γ del zafiro presenta un mejor ajuste al plasmón experimental para cada una de las muestras, todas ellas con nanopartículas de oro inmersas.

En las figuras anteriores pudimos observar que, en las muestras implantadas con oro, el plasmón de superficie experimental se puede simular con los datos de las nanopartículas obtenidos de las micrografías.

En el caso de las dos muestras con nanopartículas de plata inmersas (Q03, S10), el plasmón de superficie simulado al introducir los datos ponderados por volumen al código de la Matriz T, no corresponde con el plasmón de superficie obtenido experimentalmente, figura 4.36.

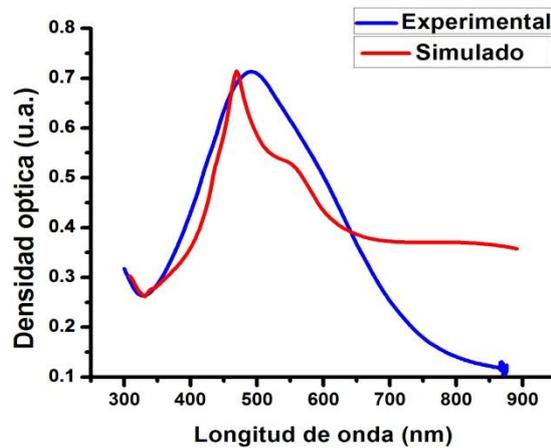


Figura 4.36 Espectros de extinción óptica donde se compara el espectro simulado (rojo), contra el espectro experimental (azul), para la muestra implantada con plata Q03.

En la figura anterior es posible apreciar una segunda resonancia del plasmón alrededor de los 600 nm, la cual se presenta en todos los espectros de extinción óptica de los nanocompuestos de plata. Esta resonancia se debe a la contribución del término cuadrupolar de las nanopartículas mayores a los 40 nm de radio [2].

4.4 Análisis de resultados.

Los análisis de extinción óptica nos muestran los plasmones de superficie de las nanopartículas de oro y plata, así como su evolución con los distintos tratamientos a los que fueron sometidas las muestras. Aquellas muestras con tratamiento térmico a una temperatura de 1100 °C en una atmósfera reductora mostraron un plasmón de superficie más grande y mejor definido, así como una disminución en las bandas debidas a los centros de color, con lo que se puede pensar que la reconstrucción de la red es más rápida en esta atmósfera y la formación de nanopartículas más eficiente a esta temperatura. Así en una atmósfera oxidante la reconstrucción de la matriz sería más lenta, manteniéndose un número grande de semillas de nucleación, evitando la migración de material y causando la formación de una gran cantidad de nanopartículas pequeñas [65].

La técnica de espectroscopía de extinción óptica no proporciona, en nuestras muestras, información clara sobre los centros de color que se forman en el sustrato de zafiro virgen al ser implantado con iones metálicos, por lo que fue necesario el uso de la técnica de espectroscopía de luminiscencia ópticamente estimulada.

La técnica de fotoluminiscencia nos indicó que las muestras implantadas y sin tratamiento térmico presentan en general una sola banda de luminiscencia localiza

da en 328 nm (F^+), la cual tiene su máxima intensidad al ser estimuladas las muestras con longitudes de onda de 228 y 256 nanómetros.

La intensidad de esta banda, en muestras implantadas con oro, disminuye casi completamente a tiempos de recocido grandes (120, 150 min), indicando con ello una recomposición de la red, aunque su disminución no es uniforme a tiempos intermedios (entre 60 y 90 minutos) donde presenta incrementos intermitentes. Lo anterior puede deberse a la recristalización de la red, al crecimiento de las nanopartículas en el seno de la matriz o bien a la relación entre ellas y la creación o supresión de defectos.

La disminución de la banda F^+ se ve acompañada por un aumento en la intensidad de la banda F (410 nm). La banda F presenta, para nanocompuestos de oro y plata, una mayor intensidad a mayor temperatura, así como también a un mayor tiempo de recocido.

Nuestro estudio demostró que la afluencia modifica las bandas de luminiscencia. En muestras implantadas y sin tratamiento térmico con mayor afluencia, aparecen en el espectro de emisión bandas de luminiscencia en 410(F), 445(F_2^+) y 510 nanómetros (Al_i^+), aunque su intensidad es mínima siendo apenas perceptibles, lo que señala un mayor daño en la red debido a un mayor número de iones de impacto.

Con respecto a los tratamientos térmicos en diferentes atmósferas, se observó que en una atmósfera de nitrógeno las bandas de luminiscencia presentan la mayor intensidad.

El análisis temporal de la intensidad de las bandas nos permitió saber que la banda de emisión en 328 nm (F^+) decae en intensidad con el tiempo (la curva que presenta un mejor ajuste a este decaimiento es una curva exponencial) presentando un aparente "blanqueo" del centro de color con el tiempo. Este centro recupera su intensidad original después de ser irradiada la muestra con radiación electromagnética de una longitud de onda menor, preferentemente de 214 nm, esta relación entre centros (F , F^+) está reportada en la literatura [45]. El análisis temporal también nos permitió saber si la intensidad de la emisión lumínica, a pesar de sufrir pequeñas variaciones, se mantenía alrededor de un cierto valor. Este valor fue usado para comparar la intensidad de la luminiscencia de dos muestras distintas bajo condiciones semejantes.

La microscopía electrónica de transmisión fue determinante para obtener las distribuciones de tamaños de las nanopartículas metálicas presentes en los nanocompuestos. Las micrografías obtenidas mediante la técnica de contraste-Z confirmaron la presencia de nanopartículas y mostraron que sus tamaños están distribuidos en un amplio rango de radios. Los histogramas de radios para los nanocompuestos de oro dan cuenta de nanopartículas con radios de 1.5 a 30 nanómetros, mientras que para los nanocompuestos de plata los radios pueden llegar a ser mayores a los 40 nm.

Las micrografías obtenidas permitieron obtener histogramas de material de las nanopartículas, los cuales sirvieron como entrada de datos al programa de simulación Matriz T. Los espectros que proporcionó el código Matriz T usando los datos de las

nanopartículas de oro que se encontraron en las micrografías simularon con gran aproximación los espectros experimentales de extinción óptica, con lo que es posible afirmar que las imágenes son representativas del conjunto de nanopartículas dentro de los nanocompuestos.

Las distribuciones tan grandes de tamaños de nanopartículas observadas por TEM, en las muestras de plata, sumado a las contribuciones de la respuesta cuadrupolar de las partículas de radios mayores de 40 nanómetros, pueden explicar la segunda resonancia encontrada en los espectros de extinción óptica de las muestras de plata cuyo tratamiento térmico se llevó a cabo a una temperatura superior a los 800 °C. Cabe señalar que se supone la existencia de nanopartículas superiores a los 50 nanómetros ya que no es posible observar en las micrografías nanopartículas con esos radios debido a que el grosor de las muestras para poder ser observadas en el microscopio de trasmisión de electrones es de 100 nanómetros. Para probar esta hipótesis se realizó una segunda simulación del plasmón de superficie mediante el programa Matriz T, donde se incluye un mayor número de nanopartículas con radios de 50 y 60 nm, aunado a una compensación de nanopartículas de radios menores. Esto permitió simular el espectro experimental y reproducir la segunda resonancia observada en dicho plasmón, no se logró un mejor ajuste pues desafortunadamente el programa sólo permite el ingreso de un número limitado de datos.

A continuación se muestra la comparación entre el espectro experimental y el simulado por el programa Matriz T a dos índices de refracción diferentes, cuando se supone la existencia de nanopartículas de plata con un radio superior a los 60 nm .

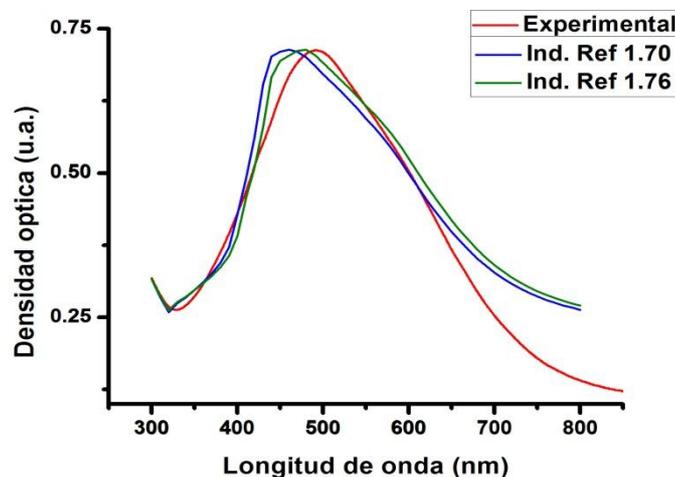


Figura 4.37 Espectros de extinción donde se comparan los espectros simulados a dos índices de refracción diferentes, contra el espectro experimental (rojo), para la muestra implantada con plata Q03.

Finalmente se calculó, en base a los histogramas de material, el radio promedio de las nanopartículas, encontrándose una aproximación cercana al radio proporcionado por el programa Mie Lab para el espectro de extinción óptica.

4.5 Conclusiones.

Este trabajo demostró la importancia del uso de la fotoluminiscencia como método de caracterización óptica, ayudándonos en el reconocimiento de los centros de absorción dada la poca resolución que sobre ellos nos brinda la absorción óptica.

El método de fotoluminiscencia puso en relieve que la implantación produce principalmente centros F^+ como producto del daño a la matriz y que si la afluencia es grande también se producen iones intersticiales (Al_i^+) y agregados de centros F (F_2^+) en mucho menor proporción.

Todas las bandas presentes en los espectros de emisión de nuestras muestras pertenecen a centros de color previamente reportados en la literatura, es decir, no se encontraron bandas nuevas.

Los espectros de luminiscencia nos permiten afirmar que hay un decremento de la intensidad de la banda F^+ debido al tiempo que permanecen las muestras en el horno, así como al aumento de la temperatura del mismo. Este decremento va de la mano del crecimiento en la intensidad de la banda F . Estos procesos indican una recomposición de la red en la cual no se crean nuevos defectos, sino que hay un cambio de valencia de los mismos, mediante la ganancia de un electrón por parte de un centro F^+ . Queda pendiente para un posterior trabajo el análisis detallado de las relaciones entre el crecimiento de las nanopartículas, reconstrucción de la red e intensidad de las bandas de luminiscencia bajo los distintos tratamientos.

La caracterización por microscopía electrónica, usando la técnica de contraste Z , fue de vital importancia ya que nos permitió medir y cuantificar de manera experimental el número y los radios de las nanopartículas presentes en las muestras, encontrando que presentan una amplia distribución de tamaños, en particular en las muestras de plata. Este resultado nos permitió explicar la doble resonancia en el espectro de extinción óptica de estas muestras.

Por último, la simulación de los espectros de absorción óptica mediante el método de la matriz T nos permitió confirmar que las micrografías que se obtuvieron fueron representativas de las muestras, pues los espectros simulados reproducen en todas sus características a los espectros obtenidos experimentalmente.

Bibliografía

- [1] C. Noguez, "Física a la escala nanométrica", Fronteras de la física en el siglo XXI, Octavio Miramontes y Karen Volke editores, 6-8, (2013)
- [2] X. Lu, M- Rycenga, S. E. Skrabalak, B. Wiley, and Y. Xia, "Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles", Annual Review of Physical Chemistry, **60**:167–92, (2009)
- [3] M. Mayer, " Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)", Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, Lectures given at the Workshop on Nuclear Data for Science and Technology: Materials Analysis, Trieste, 19-30 May 2003.
- [4] E.R. Dobrovinskaya, L.A. Lytvynov, V. Pishchik, "Sapphire: Materials, Manufacturing, Applications", Springer, (2009)
- [5] Huntley, D. J. Huntley, D. I. Godfrey-Smith, M. L. W. Thewalt, "Optical dating of sediments", Nature, **313**, 105-107, (1985)
- [6] W.D. Callister, Jr. "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Reverté, 71-84, (2007)
- [7] F. P. Miller, A. Vandome, J. McBrewster, "Beer-Lambert Law", VDM Publishing, (2009)
- [8] V. Rodríguez Iglesias, "Caracterización y propiedades ópticas de Nanocúmulos de oro y plata embebidos en Sílice", Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales, IIM, UNAM, (2008)
- [9] W.J.Tropf, M.E.Thomas, T.J.Harris, "Handbook of Optics", vol II, second edition, Part 4 "Optical and physical properties of materials", chapter 33 "Properties of Crystals and glasses", McGraw-Hill, (1995)
- [10] M. Gaft, R. Reinsfeld, G. Panczer, "Luminiscence Spectroscopy of Minerals and Materials", Springer, (2005)
- [11] R. Chen, V. Pagonis, "Thermally and Optically Stimulated Luminescence", J. Wiley and Sons, New York, (2011)
- [12] L. M. Surhone, M. Timpledon, S. Marseken, "Larmor Formula", VDM Publishing, (2010)
- [13] D.C. Harris, "Análisis Químico Cuantitativo", Reverte, (2007)

- [14] M. Fox, "Quantum Optics, an Introduction", Oxford University press, (2006)
- [15] N. A. Spooner, "*The anomalous fading of infrared-stimulated luminescence from feldspars*", Radiat. Meas. **23**, 625-632 (1994)
- [16] D.C.W. Sanderson, and R.J. Clark, , "*Photostimulated luminescence excitation spectroscopy of feldspars and micas*", Radiat. Meas. **23**, 641-646 (1994)
- [17] S. V. Nikiforov, I.I. Milman, and V. S. Kortov, "*Thermal and optical ionization of F-centers in the luminescence mechanism of anion-defective corundum crystals*", Radiat. Meas. **33**, 547-551 (2001)
- [18] Nastasi, J. W. Mayer and J. K. Hirvonen, "*Ion-Solid Interaction Fundamentals and applications*", Cambridge University Press, (2004)
- [19] W.K. Chu, J.M Mayer, M.A. Nicolet, "*Backscattering Spectrometry*", Academic Press,(1978)
- [20] J.F. Ziegler, "*Ion implantation science and technology*", Orlando Academic, 1984
- [21] R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands, "The Feynman Lectures on Physics", Addison Wesley, (1964)
- [22] C. Kittel, "*Introduction to Solid State Physics*", 7ma. Edición, J. Wiley and Sons, New York, (1996)
- [23] W. H. Bragg and R. Kleeman, Philos. Mag., 10, 318 (1905)
- [24] N. Bohr, "The Penetration of Atomic Particles Through Matter", The Royal Danish Academy of Science, Denmark (1948)
- [25] J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, "*The Stopping and Range of Ions in Solids*", Pergamon Press, (1985)
- [26] H. Sugiyama, "*Electronic Stopping Power Formula for Intermediate Energies*", Radiation Effects, **56**, 205 (1981)
- [27] H.R. Verma, "Atomic and Nuclear Analytical Methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques", Springer, (2007)
- [28] H.A. Bethe, "*Theory of the Passage of Fast Corpuscular Rays through Matter*", Ann. Physik., **5**, 325-400 (1930)
- [29] O.B. Firsov, "*A Qualitative Interpretation of the Mean Electron Excitation Energy in Atomic Collisions*", Sov. Phys. JETP, **36**, 1076 (1959)

- [30] J. Lindhard, M. Sharf, "Energy Dissipation by Ions in the keV Region", *Phys. Rev.*, **124**, 128 (1961)
- [31] P. Sigmund, "*Collision Theory of Displacement Damage, Ion Ranges and Sputtering*", *Rev. Roum. Phys.*, **17**, 823, 969, 1079 (1972)
- [32] G. H. Kinchin, R. S. Pease, "The Displacement of Atoms in Solids by Radiation", *Rep. Prog. Phys.* **18**, (1955)
- [33] P. Sigmund, "On the Number of Atoms Displaced by Implanted Ions or Energetic Recoil Atoms", *Appl. Phys. Lett.* **14**, 114, (1969)
- [34] J. Ziegler, J. P. Biersack, "SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter)" www.srim.org (1985)
- [35] J. S. Feng, W. K. Chu, M. A. Nicolet, J. W. Mayer, "Relative Stopping Cross Section Measurement by Backscattering", *Thin Solid Film* **19**, 195 (1973).
- [36] L. R. Doolittle, "*Algorithms for the Rapid Simulation of Rutherford Backscattering Spectra*", *Nucl. Instr. and Meth. B* **9**, 344 (1985)
- [37] L. R. Doolittle, "A Semiautomatic Algorithm for Rutherford Backscattering Analysis", *Nucl. Instr. and Meth. B* **15**, 227 (1986)
- [38] C. Noguez G., "Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas", *Sociedad Mexicana de Cristalografía*, 91-119, (2004)
- [39] J. D. Jackson, "Classical Electrodynamics", John Wiley & Sons, New York, (1962)
- [40] H. C. van de Hulst, "Light scattering by small particles", John Wiley & Sons, New York, (1957)
- [41] H. Kragh, "Ludvig Lorenz and Nineteenth Century Optical Theory: The Work of a Great Danish Scientist", *Appl. Opt.* **30**, 4688 (1991)
- [42] G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen", *Ann. Phys.*, **25**, 377 (1908)
- [43] M. I. Mishchenko, L. D. Travis and A. A. Lacis, "*Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles*", NASA Goddard Institute for Space Studies, New York, Cambridge University Press, (2005)
- [44] J. Parsons, C. P. Burrows, J. R. Sambles and W. L. Barnes, "A comparison of techniques used to simulate the scattering of electromagnetic radiation by metallic nanostructures", *Journal of Modern Optics*, Vol **57**, No. 5, 10 March 2010, 356-365

- [45] V. Rodríguez-Iglesias, O. Peña-Rodríguez, H. G. Silva-Pereyra, L. Rodríguez-Fernández, G. Kellermann, J. C. Cheang-Wong, A. Crespo-Sosa, and A. Oliver, "Elongated Gold Nanoparticles Obtained by Ion Implantation in Silica: Characterization and T-Matrix Simulations", *J. Phys. Chem. C* 2010, **114**, 746–751
- [46] H.G. Silva Pereyra, "Estudio de los mecanismos de deformación por irradiación de iones de nanopartículas de oro embebidas en sílice", Tesis para obtener el grado de Doctor, IF, UNAM, (2010)
- [47] C. F. Bohren, D. R. Huffman, "Absorption and Scattering of Light by Small Particles", J. Wiley and Sons, New York, (1983)
- [48] E. A. Coronado, G. C. Schatz, "Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: A geometrical probability approach", *J. Chem. Phys.*, **119**, 3926-3934 (2003)
- [49] M. Meier, A. Wokaun, "Enhanced fields on large metal particles: dynamic depolarization" *Opt. Lett.* **8**, 581-583 (1983)
- [50] B. T. Draine., "The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains", *Astrophys. J.*, **333**, 848-872, (1988)
- [51] B.T Dreine, P.T. Flatau, Source Code DDSCAT 6.0, <http://www.astro.princeton.edu/draine/DDSCAT.html>.
- [52] T. H. Gfroerer, "Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces", *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers (Ed.), pp. 9209–9231, (2000)
- [53] D. B. Williams, C. B. Carter, "Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science", Springer, (2009)
- [54] L. Reimer H. Kohl, "Transmission Electron Microscopy. Physics of Image Formation", Springer Series in Optical Sciences, Fifth Edition, (2008)
- [55] N. J. Salazar Hermenegildo, "Observación de óxidos complejos de Niobio Tungsteno por HAADF y holografía de electrones", Tesis para obtener el grado de Físico, Facultad de Ciencias, UNAM.
- [56] J. Silcox, S. Hillyard, "Detector geometry, thermal diffuse scattering and strain effects in ADF STEM imaging", *Ultramicroscopy*, **58**, 6-17, (1995)
- [57] L. Rendón, P. Santiago, "Statistical behavior of exponent in Z from an experimental approximation study using HAADF-STEM analysis", Poster, 10th Inter-American Congress of Electron microscopy 2009. CIASEM 2009

- [58] P.E. Mota Santiago, "Nucleación y Crecimiento de Nanopartículas Metálicas en Zafiro", Tesis para obtener el grado de Maestría, IF, UNAM, (2009)
- [59] E. Cattaruzza, F. Gonella, "Metal Nanoclusters by Ion Implantation", Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. **5**, 369-385, (2004)
- [60] L. Rodríguez-Fernández, "Aceleradores de Partículas: Irradiación con iones y electrones", Sexta Escuela de Física Nuclear, (2009)
- [61] I.O. Sosa, C. Noguez, R.G. Barrera, "Optical Properties of metal nano-particles with arbitrary shapes", Journal of Physical Chemistry B, **107**, 6269–6275, (2003)
- [62] C. Marques, E. Alves, R.C. Da Silva, M.R. Silva, A.L. Stepanov, "Optical changes induced by high fluence implantation of Au ions on sapphire", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, **218**, 139–144 (2004)
- [63] CO. Peña, L. Rodríguez-Fernández, V. Rodríguez-Iglesias, G. Kellermann, A. Crespo-Sosa, J.C. Cheang-Wong, H.G. Silva-Pereyra, J. Arenas-Alatorre, A. Oliver, "Determination of the size distribution of metallic nanoparticles by optical extinction spectroscopy", Applied Optics, **48**, 566, (2009)
- [64] P.C. Waterman, "Matrix formulation of electromagnetic scattering", Proc. IEEE, , v.**53**, p.805-812, (1965)
- [65] P.E. Mota, A.Crespo, "Size characterisation of noble-metal nano-crystals formed in sapphire by ion irradiation and subsequent thermal annealing", Applied Surface Science, **259**, 574-581, (2012)
- [66] G.G. Wang, J. C. Han et al, "radiation resistance of synthetic sapphire crystal irradiated by low energy neutron flux", Crystal research and technology, **44 - 9**,995 – 1000 (2009)
- [67] B.D. Evans, M.Stapelbroek, "Optical properties of the F^+ center in crystalline Al_2O_3 ", Physical review B, **18**-12, 7089-7098 (1978)
- [68] A.Kh. Islamov, E.M. Ibragimova, I. Nuritdinov, "Radiation optical characteristics of quartz glass and sapphire", Journal of Nuclear Materials, **362** 2-3, 222-226, (2007)
- [69] K.H. Lee, J.H. Crawford, "Electron centers in single crystal Al_2O_3 ", Physical review B, **15**-8, 4065-4070 (1977)