



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS  
INSTITUTO DE FÍSICA

Aumento de la emisión de fotoluminiscencia de nanocristales de Si  
embebidos en sílice ( $\text{SiO}_2$ ) usando implantación de iones metálicos  
(Ag, Au, Pt)

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:  
M. en C. JHOVANI ENRIQUE BORNACELLI CAMARGO

TUTOR  
Dra. Alicia Maria Oliver y Gutierrez (IFUNAM)

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR  
Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda (IFUNAM)  
Dr. Wolf Luis Mochán Backal (ICF)

MÉXICO, D. F. MARZO 2014



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

*A Ivanna y Veronica*

## AGRADECIMIENTOS

La culminación de este trabajo de tesis no es solo el producto de mi esfuerzo personal, sino también a la colaboración y disposición para el trabajo de técnicos e investigadores que con su experiencia ayudaron mucho al desarrollo de esta tesis. Quiero agradecer a la Dra. Alicia Oliver y Gutiérrez por su dedicación, paciencia y apoyo sin los cuales no hubiera sido posible realizar este trabajo. Por su valiosa ayuda en la operación de Acelerador Pelletron, agradezco al Ing. Francisco Jaimés Beristain, al sr. Karim López Guzmán y al Ing. Mauricio Escobar Reyes. De igual manera agradezco al técnico M. en C. Juan Gabriel Morales Morales por su ayuda en la preparación de muestras.

También agradezco al Dr. Luis Rodríguez Fernández por su asistencia en la preparación de las muestras y su valiosa ayuda en el análisis de estas con la técnica RBS. Una parte importante de este trabajo fue el análisis de las muestras con la técnica ERDA, el cual se llevó a cabo gracias a la ayuda del Dr. José Luis Ruvalcaba Sil. También agradezco al Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda por su ayuda y asesorías en el desarrollo de la parte óptica de esta tesis. Un agradecimiento especial merece el M. en I. Jorge Israel Cruz Morales por su valiosa ayuda para implementar la técnica de medición de fotoluminiscencia resuelta en el tiempo.

Agradezco también al Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra por su invaluable ayuda para obtener las imágenes por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las muestras estudiadas en este trabajo.

Agradezco a mis sinodales, Dra. Betsabeé Marel Monroy Peláez, Dr. Omar Guillermo Morales Saavedra, Dr. José Manuel Saniger Blesa y Dr. Salvador Antonio Cruz Jiménez por tomarse el tiempo de revisar esta tesis, sus comentarios y sugerencias.

Por último quiero agradecer al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de posgrado y a los proyectos DGAPA IN-108412 y CONACyT-102937 por el financiamiento otorgado a esta investigación.

## RESUMEN

El silicio es la base de la microelectrónica actual. No obstante, el uso del silicio en dispositivos optoelectrónicos está muy limitado debido a que este elemento es un emisor de luz muy poco eficiente. Esta eficiencia aumenta si se reduce el silicio a tamaños nanométricos. Sin embargo, la presencia de defectos en la superficie de los nanocristales de Si (NCs-Si) es una de las principales limitaciones para que estos sistemas puedan emitir luz de forma eficiente. Para sistemas de NCs-Si embebidos en matrices de sílice es necesario realizar tratamientos térmicos bajo atmosferas con hidrógeno (nitrógeno u oxígeno) que permitan obtener una pasivación de defectos más completa. La efectividad del tratamiento térmico dependerá del grado de difusión de los gases de pasivación hacia el interior de la matriz. Esto a su vez depende de la temperatura usada y de la profundidad a la cual el sistema de NCs-Si esté embebido en la matriz de sílice. En este trabajo se sintetizaron NCs-Si por el método de implantación de iones. Se obtienen NCs-Si a profundidades mayores a un micrómetro debajo de la superficie de la matriz de sílice. Aunque esto permite obtener un sistema mejor protegido de daños físicos y/o químicos, también se dificulta el proceso de pasivación de defectos en los NCs. Sin embargo, se comprobó que una posterior implantación de iones metálicos facilita la difusión del hidrógeno al interior de la sílice. Esto, por tanto, mejora la pasivación de defectos en los NCs-Si, y, en consecuencia, aumenta su emisión de fotoluminiscencia.

## ABSTRACT

Microelectronic technology is largely based on silicon. However, the use of silicon in optoelectronic devices is restricted due to its light emission efficiency is too weak. This efficiency could be enhanced if the silicon is reduced to nanometric sized. However, one of the main aspects to overcome in order to obtain a silicon-based light-emitting device is the presence of surface defects on silicon nanocrystals (Si-NCs). It is well known that a thermal treatment in a molecular hydrogen (nitrogen or oxygen) containing atmosphere improved the surface defects passivation on Si-NCs. The efficacy of the heat treatment depends on the diffusion of the passivation gases into the silica matrix. This in turn depends on the temperature used and the depth to which the Si-NCs are embedded in the silica matrix. In this work Si-NCs embedded in silica matrix were produced by using ion-implantation technique. Si-NCs were synthesized at depths greater than one micrometer below the silica matrix surface. Even though at those distance from the surface, the Si-NCs are better protected from mechanical or chemical damage, also the surface defects passivation process is less effective. However, in this work it was found that a subsequent implantation of metal ions enhances the hydrogen diffusion into the silica matrix. Therefore, the surface defects passivation on Si-NCs is improved, and consequently their photoluminescence emission intensity is enhanced.

# Contenido

Introducción .....	1
REFERENCIAS.....	4
1. Semiconductores, nanocristales de Si y emisión de FL.....	7
1.1 Semiconductores: propiedades ópticas del Silicio .....	7
1.2 Nanocristales de Si embebidos en matrices de SiO <sub>2</sub> .....	10
1.3 Implantación de iones metálicos y formación de nanopartículas metálicas en SiO <sub>2</sub> .....	14
1.4 Plasmón de superficie.....	14
1.5 Aumento de emisión de FL por acoplamiento plasmón-emisor.....	17
1.5.1 Acoplamiento emisor-nanopartícula.....	18
1.5.2 Dos factores que intervienen en el aumento de luminiscencia en la vecindad de una NP metálica .....	22
REFERENCIAS.....	24
2. Métodos Experimentales .....	29
2.1 Método de preparación de Nanocristales de Si .....	29
2.2 Implantador de Iones (Acelerador).....	31
2.3 Detalles de la preparación de muestras.....	32
2.3.1 Síntesis de NCs-Si .....	32
2.3.2 Obtención de muestras con implantación de iones Metálicos ó Nitrógeno.....	33
2.4 Técnicas Experimentales de Caracterización .....	35
2.4.1 Fotoluminiscencia.....	35
2.4.2 Fotoluminiscencia resuelta en el tiempo .....	37
2.4.3 Absorción óptica.....	39
2.4.4 Análisis con Haces de Iones ( <i>Ion Beam Analysis</i> ).....	39
2.4.5 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	46
REFERENCIAS.....	47
3. Síntesis de NCs-Si en SiO <sub>2</sub> y sus propiedades de absorción y emisión de luz. .	51
3.1 Implantación de iones y creación de defectos .....	51
3.2 Síntesis de Nanocristales de Si.....	53
3.3 Absorción óptica y dinámica de emisión de NCs-Si en SiO <sub>2</sub> .....	58
3.4 Emisión de FL en NCs-Si en SiO <sub>2</sub> usando tratamientos térmicos prolongados.....	63

REFERENCIAS.....	66
4. Aumento de la difusión de hidrógeno en SiO <sub>2</sub> usando implantación de iones metálicos (Ag, Au, Pt) y N.....	69
4.1 Implantación de iones metálicos .....	69
4.2 Implantación de iones de Ag y aumento de FL de NCs-Si.....	70
4.3 Implantación de iones de Au y aumento de FL de NCs-Si.....	73
4.4 ¿Acoplamiento Plasmón-Emisor? .....	75
4.4.1 Factor de excitación: excitación de fotoluminiscencia .....	80
4.4.2 Factor de emisión: tiempos de vida de fotoluminiscencia .....	86
4.5 Aumento de la difusión de hidrógeno en matrices de sílice con NCs-Si e implantada con iones metálicos.....	87
4.6 Incremento de eficiencia cuántica de FL y del número de NCs-Si ópticamente activos .....	96
4.7 Controlando la emisión de FL en sistemas de NCs-Si en SiO <sub>2</sub> .....	98
4.8 Aumento de FL en NCs-Si usando implantación de Platino ó Nitrógeno .....	102
REFERENCIAS.....	118
Conclusiones .....	121
Apéndice A. Resumen de los factores de aumento de FL, eficiencia cuántica de FL y concentración de hidrógeno en las muestras estudiadas. ....	125



# Introducción

Uno de los inventos más revolucionarios del siglo xx fue, sin duda, el transistor, el elemento básico de construcción de los dispositivos electrónicos y computadoras. Toda la microelectrónica actual, sobre la cual están hechos los avances tecnológicos que observamos y utilizamos a diario, tal como computadores, televisores, comunicaciones, etc. está basada en este dispositivo electrónico creado por primera vez en 1947 por William Shockley, John Bardeen y Walter Brattain. Aunque el primer transistor creado por ellos fue hecho de Germanio, fue gracias a la implementación del transistor de Silicio, base de los circuitos integrados, que se pudieron obtener dispositivos de bajo costo, y miniaturización y alto grado de complejidad en sistemas eléctricos, dando lugar a la llamada “era del silicio”. El silicio es el segundo material más abundante del planeta, después del oxígeno, y se encuentra en su mayoría formando silicatos u óxidos, tal como la arena. Es un material que puede ser altamente purificado y, además, tiene propiedades mecánicas y térmicas que facilitan su implementación en dispositivos electrónicos [1].

La demanda de dispositivos electrónicos cada vez más pequeños ha producido una creciente miniaturización, acompañada de un gran aumento en la densidad de transistores en los circuitos integrados. Esto da como resultado dispositivos microelectrónicos con una alta densidad de componentes, lo cual limita la velocidad de transmisión de información debido a las dimensiones y la compleja arquitectura de las interconexiones entre las mismas. En este contexto el uso de interconexiones ópticas surge como una posible solución a este problema [2]. Sin embargo, el uso de interconexiones ópticas en un dispositivo CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor), basado en silicio, es viable si todas las componentes de transmisión óptica del circuito (fuentes de luz, detectores, guías de onda, moduladores) se integran con las componentes eléctricas de un chip. Esta integración es más eficiente y menos costosa si las componentes ópticas también son hechas a base de Si [2]. Es por esto que la obtención de dispositivos optoelectrónicos basados en Si ha despertado un gran interés en las últimas dos décadas. De hecho, el uso de fotones, en lugar de electrones, para transmitir información entre dispositivos lógicos puede ayudar a vencer algunas de las limitaciones de la microelectrónica actual incrementando dramáticamente la velocidad de transferencia de datos, además de ofrecer bajo consumo de potencia (nulo efecto Joule) y bajo ruido en las señales transmitidas [2, 3, 4]

Actualmente se han logrado producir casi todas las componentes de transmisión óptica necesarias en un circuito fotónico con tecnología basada en Si. La excepción sigue siendo los emisores de luz eficientes basados en Si [2]. La principal limitación del silicio como emisor de luz se debe a que su banda prohibida es indirecta, es decir que la recombinación radiativa de un par electrón-hueco no puede ocurrir a menos que una tercera partícula esté involucrada en el proceso (fonón), de tal forma que se conserve el momento. Este proceso

tiene que competir simultáneamente con la recombinación no-radiativa. De manera que, la probabilidad de emisión radiativa es mucho menor que la recombinación no-radiativa, y por tanto el proceso radiativo es muy improbable [3,4]. Los nanocristales de Si se perfilan como una vía de solución al problema debido a que el confinamiento cuántico aumenta la probabilidad de recombinación radiativa [2,3,4]. Sin embargo, a pesar de los esfuerzos realizados para obtener Nanocristales de Si (NCs-Si) eficientes, embebidos en un matriz de SiO<sub>2</sub>, la fotoluminiscencia (FL) de estos continua siendo muy débil para muchas aplicaciones tecnológicas. La razón de esto reside en dos principales aspectos: uno de ellos es la naturaleza quasi-directa de la banda de energía prohibida en los NCs-Si, lo cual reduce la probabilidad de las transiciones radiativas en el nanocristal, y la otra está relacionada con el hecho de que las propiedades de emisión de NCs-Si dependen de los defectos en la superficie de cada nanocristal. Uno de estos defectos, quizá el más estudiado, son los denominados defectos P<sub>b</sub>, el cual aparece en la interface Si/SiO<sub>2</sub>, como resultado de un electrón no apareado de un átomo de Si en la superficie del NC. La presencia de estos defectos en la superficie de un nanocristal de Si puede destruir sus propiedades de emisión [5, 6, 7]. Sin embargo, sus efectos negativos sobre la emisión de los NCs-Si pueden minimizarse mediante un proceso conocido como pasivación de defectos. Durante este proceso, el defecto P<sub>b</sub>, forma enlaces con otro tipo de átomos (hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, etc.) y sus efectos sobre las propiedades de emisión del NCs-Si se neutralizan. Se han realizado muchos esfuerzos para obtener un método que permita aumentar las propiedades de emisión de NCs-Si embebidos en matrices de SiO<sub>2</sub> controlando la pasivación de los defectos en su superficie mediante el uso de gases como hidrógeno, nitrógeno y oxígeno [8-15]. De estos gases, se ha reportado que el hidrógeno es el gas que mejor pasiva los defectos en la superficie de los NCs-Si [8], por lo cual la FL de estos aumenta de manera significativa. Esto puede relacionarse con el hecho de que el hidrógeno es un gas que se difunde fácilmente dentro del SiO<sub>2</sub>, y, en consecuencia, puede alcanzar las regiones dentro de la matriz donde se han formado los NCs-Si, y pasivar sus defectos superficiales. Entre más cerca de la superficie del SiO<sub>2</sub> se encuentren los NCs-Si, una mayor cantidad de hidrógeno (o algún otro gas) podrá difundirse hacia esa zona. Esto aumenta las posibilidades de una mejor pasivación de defectos en la superficie de los NCs. Esto es quizá uno de los motivos por lo que normalmente se sintetizan NCs-Si muy cerca de la superficie de la matriz de SiO<sub>2</sub> que los alberga (profundidades no mayores a 1 μm) [5, 6, 8-11].

Por tanto, el proceso de difusión de gases en SiO<sub>2</sub> es de gran importancia para lograr un mejor control sobre la pasivación de defectos superficiales en NCs-Si, y, por tanto, sobre sus propiedades de emisión de FL. En este trabajo hemos usado la implantación de iones metálicos (Ag, Au, y Pt) para incrementar la solubilidad y difusión del hidrogeno en una matriz de sílice (SiO<sub>2</sub> amorfo) donde se hayan sintetizado previamente NCs-Si, también por el método de implantación de iones. Como resultado de esto, hay una mejor pasivación de defectos en la superficie de los NCs-Si, y por tanto, la intensidad de FL del sistema de

nanocristales aumenta. Por otro lado, el proceso de implantación de iones metálicas, y un subsecuente tratamiento térmico, puede formar nanopartículas metálicas dentro de la matriz de sílice. De manera que se puede obtener un sistema integrado por NCs-Si y NPs metálicas embebidos en una misma matriz de sílice. La presencia de NPs metálicas podría dar lugar a una interacción plasmón-emisor [16, 17]. Esta interacción entre emisores y nanopartículas metálicas requiere de ciertas condiciones del sistema que explicaremos en los siguientes capítulos. Si bien tal interacción no fue posible obtenerla en nuestros sistemas de estudio, este trabajo puede constituir una primera aproximación para lograr sistemas de tal naturaleza.

La exposición de este trabajo está dividida en cuatro capítulos. En el capítulo 1 se discutirán brevemente algunos conceptos básicos relacionados con semiconductores, difusión de gases en un sólido, nanocristales de Si, y nanopartículas metálicas, y la dinámica de interacción entre estas. En el capítulo 2 explicaremos el método de síntesis de los NCs-Si en sílice, y las técnicas experimentales usadas para su caracterización. En el capítulo 3 se explicarán dos métodos de nucleación y pasivación de NCs-Si, y las limitaciones que surgen al tratar de aumentar la emisión de FL en éstos. Finalmente, en el capítulo 4 mostraremos cómo la implantación de iones metálicos en sílice, aumenta la difusión de hidrogeno y permite obtener sistemas de NCs-Si con mayor eficiencia de FL.

## REFERENCIAS

- [1] S. M. Sze, “Semiconductor Device: Physics and Technology”, John Wiley & Sons, Inc. 2<sup>nd</sup> edición, 2002.
- [2] L. Pavesi, “Will silicon be the photonic material of the third millenium?”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. **15**, R1169, 2003.
- [3] N. Daldoso y L. Pavesi, “Nanosilicon Photonics”, *Laser and Photonics*, vol. **9**, no.6, 337, 2009.
- [4] Z. Yuan, A. Anopchenko, N. Daldosso, R. Guider, D. Navarro-Urrios, A. Pitanti, R. Spano, and L. Pavesi, “Enabling Material for Silicon Photonics”, *Proceedings of the IEEE*, vol. **97**, no.97, 1250, 2009.
- [5] M. López, B. Garrido, C. García, P. Pellegrino, A. Pérez-Rodríguez, and J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, and A. Claverie, “Elucidation of the surface passivation role on the photoluminescence emission yield of silicon nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>”, *Applied Physics Letters*, vol. **80**, no. 9, pp. 1637-1639, 2002.
- [6] B. G. Fernandez, M. López, C. García, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, and A. Clavarie, “Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>”, *Journal of Applied Physics*, vol. **91**, no.2, pp.798-807, 2002.
- [7] D. Hiller, M. Jivanescu, A. Stesmans, and M. Zacharias, “Pb(0) centers at the Si-nanocrystal/SiO<sub>2</sub> interface as the dominant photoluminescence quenching defect”, *Journal of Applied Physics*, vol. **107**, 084309, 2010.
- [8] A.R. Wilkinson and R.G. Elliman, “The effect of annealing environment on the luminescence of silicon nanocrystals in silica”, *Journal of Applied Physics*, vol. **96**, no.7, pp. 4018-4020, 2004.
- [9] M. Bolduc, G. Genard, M. Yedji, D. Barba, F. Martin, G. Tergawne and G.G. Ross, “Influence of nitrogen on the growth and luminescence of silicon nanocrystals embedded in silica”, *Journal of Applied Physics*, vol. **105**, 013108, 2009.
- [10] M. L. Brongersma, A. Polman, K. S. Min, E. Boer, T. Tambo, and H. A. Atwater, “Tuning the emission wavelength of Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub> by oxidation”, *Applied Physics Letters*, vol. **72**, no. 20, pp. 2577-2579, 1998.
- [11] A.R. Wilkinson And R.G. Elliman, “Passivation of Si Nanocrystals in SiO<sub>2</sub>: Atomic versus molecular hydrogen”, *Applied Physics Letters*, vol. **83**, no. 26, pp. 5512-5514, 2003.

- [12] A.R. Wilkinson And R.G. Elliman, “Kinetic of H<sub>2</sub> passivation of Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub>”, *Physical review B*, vol. **68**, 155302, 2003.
- [13] R. Lockwood, S.McFarlane, J.R.Rodríguez Núñez, X.Y.Wang, J.G.C.Veinot, A.Meldrum, “Photoactivation of silicon quantum dots”, *Journal of Luminescence*, vol. **131**, no. 11, pp. 1530-1535, 2011.
- [14] J. Bornacelli, J. A. Reyes-Esqueda, L. Rodríguez-Fernández, and A. Oliver. “Improving Passivation Process of Si Nanocrystals Embedded in SiO<sub>2</sub> Using Metal Ion Implantation”, *Journal of Nanotechnology*, vol. **2013**, 736478, 2013.
- [15] S.P.Withrow, C.W. White, A. Meldrum, J.D. Budain, D.M. Humbree, Jr. and J.C. Barbour, “Effects of hydrogen in the annealing environment on photoluminescence from Si nanoparticles in SiO<sub>2</sub>”, *Journal of Applied Physics*, vol. **86**, no.1, pp. 396-401, 1999.
- [16] H. Mertens, A.F. Koenderink and A. Polman, “Plasmon-Enhanced Luminescence near Noble-metal nanosphere: Comparison of exact theory and an improved Gersten and Nitzan model”, *Physical Review B*, vol. **76**, 115123, 2007.
- [17] V. Giannini, A. I. Fernández-Domínguez, Y. Sonnefraud, T. Roschuk, R. Fernández-García, y S. A. Maier, “Controlling Light Localization and Light–Matter Interactions with Nanoplasmonics”, *Small*, vol. **6**, no.22, 2498, 2010.

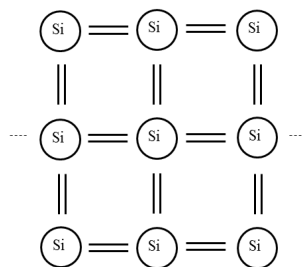


# 1. Semiconductores, nanocristales de Si y emisión de FL

Un nanocristal de Si es, como lo indica el término, un semiconductor de dimensiones nanométricas, el cual ha adquirido propiedades ópticas diferentes al silicio de bulto debido a su tamaño. Los nanocristales de Si embebidos en una matriz de sílice presentan una fuerte interacción con los átomos de silicio y oxígeno que lo rodean. Además, los enlaces que forma la superficie del nanocristal de Si con otros átomos (como, por ejemplo, Nitrógeno o Hidrógeno), que también pueden estar presentes en la matriz en forma de impurezas o por algún proceso de difusión del ambiente hacia el interior de la matriz, influyen drásticamente en sus propiedades de emisión. En este capítulo abordaremos de forma breve algunos conceptos básicos relacionados con los semiconductores y sus propiedades ópticas. Estos conceptos también son aplicables a los nanocristales de Si. También explicaremos algunos conceptos relacionados con la difusión de gases al interior de una matriz de sílice y como esta difusión puede aumentar después de implantar iones metálicos dentro de una matriz de sílice. Estos procesos de difusión requieren de temperaturas superiores a los 300-400 °C. Estos tratamientos térmicos también causan la formación de nanopartículas (NPs) metálicas de Ag, Au o Pt dentro de la matriz de sílice. La dinámica de la interacción entre estas NPs metálicas y un emisor de luz será abordada brevemente al final del capítulo.

## 1.1 Semiconductores: propiedades ópticas del Silicio

La configuración electrónica del átomo de silicio ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ) con cuatro electrones en el orbital más externo le permite formar enlaces covalentes con otros átomos de silicio. Cada átomo de silicio usa sus cuatro electrones de valencia para formar un enlace covalente con cuatro átomos vecinos. Esto se ilustra en la figura 1.1 donde se muestra un esquema bidimensional de la red cristalina del silicio [1]. En general, los átomos de silicio se unen entre ellos a ángulos tetraédricos formando una estructura cristalina tipo diamante [2].



**Figura 1.1.** Esquema bidimensional de una red de átomos de Si

El silicio de bulto es un semiconductor, es decir, sus propiedades de conducción eléctrica son intermedias entre las de un metal y un aislante eléctrico (la conductividad eléctrica del silicio a temperatura ambiente es  $10^{-3} \Omega^{-1}m^{-1}$ , mientras que el cobre y la plata son del orden de  $10^8 \Omega^{-1}m^{-1}$  y el diamante de apenas  $10^{-12} \Omega^{-1}m^{-1}$ ) [1]. Para entender las propiedades ópticas del silicio, y de cualquier semiconductor, debemos estudiar la estructura de bandas de energía de un cristal. Se puede obtener la estructura de bandas de energía de un sólido cristalino ( $E = f(k)$ ) resolviendo la ecuación de Schrödinger en un potencial periódico [2]:

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi_{\mathbf{k}}(r) = E_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(r) \quad (1.1)$$

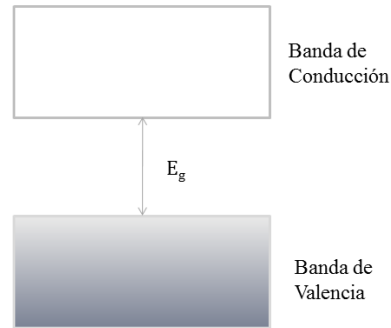
Donde  $m$  y  $\mathbf{k}$  son la masa y el vector de onda del electrón y  $V(r)$  es el potencial del cristal. De acuerdo al teorema de Bloch, si el potencial  $V(r)$  es periódico (la periodicidad de la estructura de la red real) las soluciones de la ecuación de schrodinger están dadas por [2]:

$$\psi_{\mathbf{k}}(r) = e^{i\mathbf{k}r} U(\mathbf{k}, r) \quad (1.2)$$

Donde  $U(k, r)$  tiene la periodicidad de la red real. De aquí es posible mostrar que la energía  $E_{\mathbf{k}}$  es periódica en la red recíproca (espacio “ $k$ ”), el cual tiene una correspondencia biunívoca con el espacio real. Debido a esta periodicidad podemos reducir la relación  $E(k)$  a la celda unitaria de la red recíproca (la primera zona de Brillouin) [2].

En todos los materiales aparecen regiones de energía prohibida, es decir estados no permitidos, que se les denomina en inglés “*bandgaps*” (bandas prohibidas) [1, 2]. Para un aislante la banda prohibida separa la última banda completamente llena de electrones (banda de valencia) de la banda inmediatamente superior (banda de conducción) la cual está completamente vacía a  $T = 0$  K. Ver figura 1.2. Si aumentamos la temperatura los electrones de la banda de valencia pueden ganar energía y estar ahora en la banda de conducción. La diferencia entre un aislante y un semiconductor está en la magnitud de su banda prohibida  $E_g$ , la cual es la barrera energética que tienen que vencer los electrones para moverse hacia la banda de conducción. Mientras en un semiconductor típico los valores de  $E_g$  son de alrededor de 1 eV en un aislante pueden ser de hasta 6 eV [1, 2]. Esto significa que aun a temperaturas altas la probabilidad de que un aislante tenga electrones en la banda de conducción es muy pequeña. En silicio de bulto  $E_g$  tiene un valor de 1.11 eV a temperatura ambiente [1].





**Figura 1.2** Esquema de las bandas de energía (banda de valencia y conducción) en un semiconductor a  $T=0$  K.

En un semiconductor puro (sin impurezas), la luz puede ser usada para promover electrones de la banda de valencia a la banda de conducción siempre que la energía de los fotones utilizados sea mayor o igual que el ancho de la banda prohibida  $E_g$  [1].

Una vez que se crea un par electrón-hueco, debido a una excitación externa, el equilibrio se restablece mediante una recombinación de electrones y huecos. El proceso de recombinación puede ser radiativo o no-radiativo. En procesos radiativos, también llamados transiciones ópticas, el par electrón hueco se recombina y se emite un fotón. El proceso de emisión puede ser estimulado o espontáneo. Por otro lado, en transiciones no-radiativas la energía es disipada en forma de fonones (vibraciones de red) o como energía cinética de los electrones (proceso Auger) [1-3].

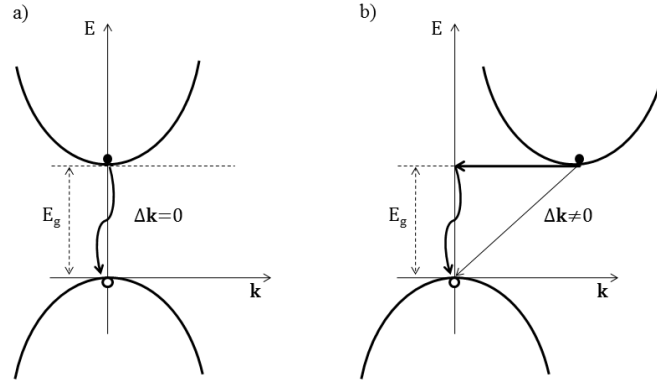
Las transiciones ópticas entre las bandas de conducción y valencia en un semiconductor están regidas por la regla de selección impuesta por la conservación del momento. Para una transición dada [3]:

$$k_p + k_i = k_f$$

Donde  $k_i$  y  $k_f$  son los vectores de onda del electrón en la banda de conducción y valencia respectivamente, y  $k_p$  es el vector de onda del fotón emitido. Pero la magnitud del vector de onda de un fotón en el espectro visible es mucho menor que la magnitud del vector de onda de un electrón en un cristal [3], de manera que la relación anterior es

$$k_i = k_f$$

Las transiciones que cumplen esta regla se denominan transiciones directas [1, 3]. Ver figura 1.3.a)



**Figura 1.3.** Diferencia entre un semiconductor de a) banda prohibida directa y b) banda prohibida indirecta.

El silicio es un semiconductor con banda prohibida indirecta. Esto significa que un electrón en el nivel inferior de la banda de conducción y un hueco en el nivel superior de la banda de valencia tienen vectores  $\mathbf{k}$  diferentes. Sin embargo, la recombinación de un par electrón hueco en este tipo de semiconductores aún es posible si en el proceso participa una tercera partícula (fonón) de manera que se siga conservando el momento cristalino [15]. Estas transiciones se les denominan transiciones indirectas. Ver figura 1.3.b). Las transiciones indirectas son mucho menos probables que las transiciones directas, ya que estas últimas no requieren de la participación de fonones [3].

## 1.2 Nanocristales de Si embebidos en matrices de SiO<sub>2</sub>

El descubrimiento de emisión eficiente de luz en silicio poroso, motivó la realización de emisores de luz basados en nanocristales de Si (NCs-Si) [4]. Hay varias técnicas experimentales para obtener NCs-Si. La elección de alguna de estas técnicas depende de las posibles aplicaciones posteriores. Uno de estos métodos es la síntesis química directa a partir de un adecuado precursor [5]. Puesto que estos precursores son líquidos, estos métodos de síntesis son más convenientes para aplicaciones biológicas. Hay otros métodos que son más adecuados para aplicaciones físicas como la fotónica. Uno de estos métodos está basado en la auto segregación de NCs-Si en dieléctricos no-estequiométricos [6]. Otra técnica está basada en la implantación de iones de Si dentro de una matriz de SiO<sub>2</sub> [7]. Esta técnica tiene la ventaja de que los NCs de Si quedan encapsulados dentro de la matriz de SiO<sub>2</sub>, la cual a su vez los protege de agentes externos, tanto mecánicos como químicos. Una vez que el material implantado queda dentro de la matriz, ésta es sometida a un tratamiento térmico a altas temperaturas (~1100°C), de manera que el movimiento de los átomos de Si, activado térmicamente, tiende a juntarlos y forman cúmulos de tamaños nanométricos [8].

Generalmente los NCs-Si tienen dos propiedades importantes: alta eficiencia de emisión en comparación con el Si de bulto, y su longitud de emisión depende del tamaño del nanocristal. Estas dos características son consecuencia del confinamiento cuántico [9]. Los electrones en la banda de conducción de los semiconductores son libres de moverse en tres dimensiones y su longitud de onda de De Broglie está regida por la energía cinética térmica a una temperatura  $T$  [9]:

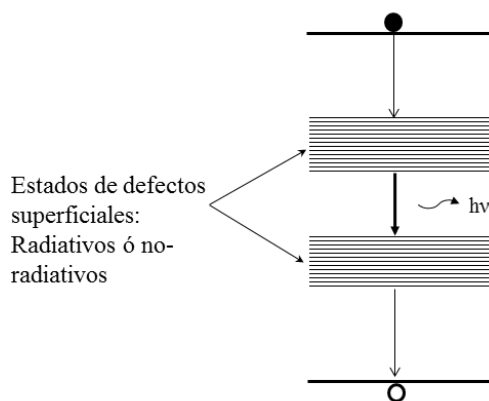
$$\lambda_{deB} \sim \frac{h}{\sqrt{m_e^* k_B T}} \quad (1.3)$$

En un semiconductor de bulto la longitud de onda de De Broglie es mucho más pequeña que las dimensiones del cristal, y el movimiento está regido por las leyes de la física clásica, sin embargo cuando una o más dimensiones del cristal disminuyen hasta llegar a ser comparable con  $\lambda_{deB}$  entonces el movimiento en esa dirección está cuantizado. Este fenómeno se le conoce como *confinamiento cuántico*. Existen tres clasificaciones generales para el confinamiento cuántico. El movimiento puede estar confinado en una, dos o tres direcciones y en cada caso la estructura se denomina como “pozo cuántico”, “alambre cuántico” o “punto cuántico”, respectivamente [9].

Al disminuir hasta tamaños nanométricos un semiconductor de Si, es posible crear un punto cuántico, es decir, que los electrones del semiconductor se comporten ahora como si estuviesen en un pozo de potencial tridimensional. El valor máximo en el tamaño del nanocristal de Si para que se dé el confinamiento cuántico debe ser 10 nm [10]. El aumento en la eficiencia de emisión de NCs-Si se debe a que la función de onda asociada a los electrones y huecos se ha comprimido en el espacio real debido al tamaño pequeño de los nanocristales de Si, y por el principio de incertidumbre, ahora la función de onda en el espacio de momentos se ha expandido, de tal manera que ahora se superponen los posibles valores del vector de onda de electrones y huecos, y esto incrementa la probabilidad de una recombinación radiativa [11].

Sin embargo, el origen de la FL en NCs-Si es un tema que está aún bajo debate. Se ha propuesto que la FL de los NCs-Si se da entre estados de energía introducidos en su banda de energía prohibida, por enlaces que forma la superficie del NC-Si con otros átomos. Para el caso de NCs-Si embebidos en SiO<sub>2</sub>, el NC-Si puede formar enlaces con los átomos de oxígeno, o silicio, de la matriz. Estos estados radiativos de interface se crean por la formación de dímeros de silicio [12] o en la forma de enlaces Si=O [13]. Sin embargo, también se ha reportado que la FL en NCs-Si disminuye (e incluso desaparece) si existen en la superficie del NC defectos superficiales conocidos como defectos P<sub>b</sub>, (“Dangling Bonds” en inglés). Este defecto aparece en la interface Si/SiO<sub>2</sub>, es decir, entre la superficie del

nanocristal y la matriz de sílice, como resultado de un electrón no apareado de un átomo de Si en la superficie del nanocristal. Los oxígenos de la matriz pueden formar enlaces con los átomos de Si en la superficie del nanocristal, sin embargo, frecuentemente un electrón de valencia del átomo de Si no es apareado, dando lugar al defecto  $P_b$  [14-16]. De manera que en un NC-Si tenemos estados radiativos y no-radiativos, que se constituyen en canales diferentes de desexcitación de un electrón en la banda de conducción del NC. Ver figura 1.4.



**Figura 1.4** Estados de defectos superficiales en un NCs-Si. Los estados de defectos pueden ser radiativos o no-radiativos y ambos se ubican dentro de la banda prohibida del NC. Entre estos estados de defectos pueden ocurrir las recombinaciones electron-hueco que dan origen a la emisión de luz.

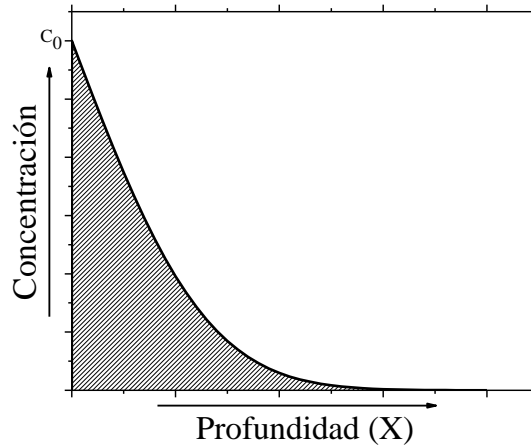
Por otro lado, se ha observado que la pasivación de los defectos superficiales en NCs-Si conlleva a un aumento considerable en la intensidad de emisión de FL. La pasivación de estos defectos se lleva a cabo realizando tratamientos térmicos en atmósferas que contengan gases de Nitrógeno, Hidrógeno u Oxígeno. Se ha demostrado que la pasivación de defectos con hidrógeno produce una mayor intensidad de FL final del sistema de NCs-Si en  $SiO_2$ , en comparación con el uso de otros gases como el nitrógeno u oxígeno [19-26]. Esto puede estar relacionado con el hecho de que la difusión del hidrógeno en  $SiO_2$  es muy alta, a temperaturas superiores a los 400 °C. Como consecuencia de esta alta difusión una enorme cantidad de átomos de hidrógeno pueden alcanzar la región donde se han nucleado los NCs-Si. Por otro lado, las energías típicas de implantación de iones de Si en  $SiO_2$  para formar NCs están el rango de 35 a 400 KeV [14, 15, 19-23]. A estas energías la formación de NCs-Si se da a distancias debajo de la superficie de la matriz que no exceden de 1  $\mu m$ . Esta poca profundidad es conveniente a la hora de tratar de pasivar los defectos en la superficie de los NCs. La difusión de un gas dentro de un sólido se puede describir mediante la ecuación [27]:

$$C = C_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left[ \frac{X}{2(Dt)^{1/2}} \right] \right\} \quad (1.4)$$

Donde  $C$  es la concentración del gas difundido a una profundidad  $X$ ,  $C_0$  es la concentración del gas en la superficie del sólido,  $t$  es el tiempo de difusión, y  $D$  es el coeficiente de difusión. Esta ecuación es la solución a la segunda ley de Fick para la difusión:

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

Con las condiciones de frontera  $C = C_0$  para  $X = 0$  y  $t > 0$ , y las condiciones iniciales  $C = 0$  para  $X > 0$  y  $t = 0$ .



**Figura 1.5** Gráfico esquemático que ilustra cómo varía la concentración de un gas al difundirse dentro de un sólido de acuerdo a la solución de la segunda ley de Fick para la difusión.

En la figura 1.5 podemos ver que de acuerdo a este modelo de difusión, la concentración del gas dentro del sólido tiende a cero a distancias cada vez mayores debajo de su superficie. De manera que entre más cerca de la superficie de la matriz de  $\text{SiO}_2$  se formen los NCs-Si, una mayor cantidad de hidrógeno podrá ser difundido hacia esa región. Y entre mayor sea la concentración del hidrógeno en la región donde se encuentran los NCs-Si la probabilidad de pasivar defectos en su superficie es mayor [23]. Sin embargo, la exposición de los NCs-Si a daños por causas químicas, o mecánicas, aumenta si están nucleados más cerca de la superficie de la matriz que los alberga. Esto, por tanto, hace al sistema de NCs-Si más inestable.

### **1.3 Implantación de iones metálicos y formación de nanopartículas metálicas en SiO<sub>2</sub>**

La difusión de gases dentro del SiO<sub>2</sub> depende de varios factores. Uno de ellos es la temperatura del sistema gas-matriz. Una mayor temperatura aumenta la energía cinética de las moléculas del gas, las cuales podrán difundirse con una mayor facilidad dentro del sólido, ya que puede vencer las barreras de potencial impuestas por los átomos de la matriz [28, 29]. El segundo factor está relacionado con la cantidad de gas que puede difundirse dentro de la matriz. La matriz de SiO<sub>2</sub> tiene una cantidad de sitios disponibles para que las moléculas del gas se difundan en su interior [30]. Estos pueden ser intersticios o vacancias de red. El SiO<sub>2</sub> amorfo tiene una estructura más abierta que su fase cristalina, y permite que una mayor cantidad de gas pueda difundirse en su interior.

Si se implantan iones pesados como los iones metálicos de Ag, Au o Pt en SiO<sub>2</sub>, la colisiones de estos iones con los átomos de la red aumentan el número de vacancias dentro de la matriz. Esto aumentará el número de sitios disponibles de la matriz para la difusión de gases a su interior. Esta idea básica será implementada experimentalmente en este trabajo para lograr una mejor pasivación de un sistema de NCs-Si embebidos en SiO<sub>2</sub> amorfo (que de aquí en adelante solo llamaremos SiO<sub>2</sub>). La metodología consistirá en sintetizar un sistema de NCs-Si en SiO<sub>2</sub>, y después se implantan iones metálicos (Ag, Au, Pt) para causar daños en la matriz de sílice. Finalmente, se realiza un tratamiento térmico bajo una atmósfera que contenga hidrógeno, nitrógeno u oxígeno, o una mezcla de estos gases, con el propósito de que se difundan al interior de la matriz y lleguen a la región donde se han nucleado previamente los NCs-Si. Esto, como veremos aumentará la intensidad de emisión del sistema de NCs-Si.

Sin embargo, la implantación de iones de Ag, Au, o Pt, y el posterior tratamiento térmico, conducen también a la formación de nanopartículas (NPs) metálicas. La presencia de estas NPs metálicas junto con NCs-Si puede dar lugar a una interacción entre ellas. Esta interacción se da vía el campo electromagnético amplificado en la vecindad de la NP metálica cuando es irradiada con ondas electromagnéticas. La interacción la denominaremos plasmón-emisor debido a que se da entre el campo eléctrico amplificado por las oscilaciones del plasma de electrones en la nanopartícula metálica (que se denomina plasmón de superficie) y cualquier emisor en las cercanías de la nanopartícula.

### **1.4 Plasmón de superficie**

Cuando una nanopartícula metálica es irradiada con ondas electromagnéticas (EM), el campo eléctrico oscilante causa que los electrones de conducción oscilen con la misma frecuencia de la onda EM incidente, lo que se denomina oscilación coherente [31]. Las cargas oscilantes pueden transformar energía de la onda EM incidente en otras formas de energía, por ejemplo en energía térmica, proceso que se conoce como absorción. Sin embargo, las cargas también pueden ser aceleradas por las ondas EM incidentes de tal

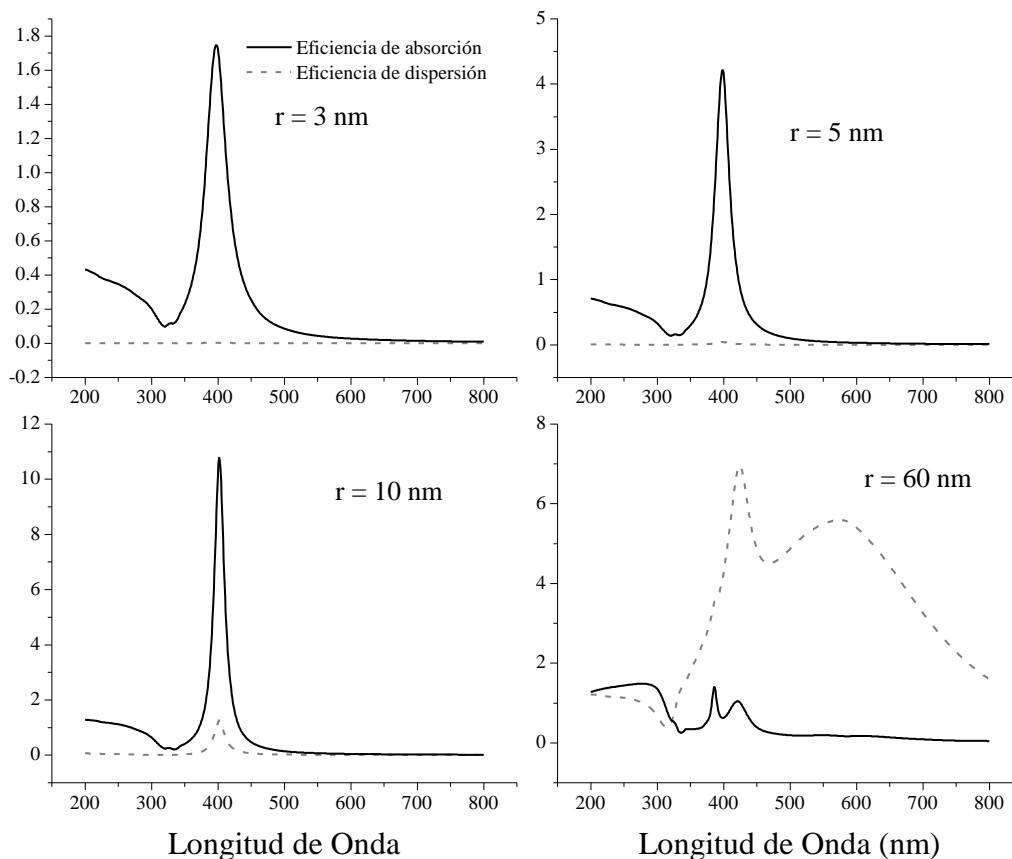
manera que ahora radían energía EM en cualquier dirección lo que se conoce como campo dispersado por la nanopartícula [31-33].

A estas oscilaciones colectivas de los electrones de las nanopartículas se les denomina oscilación de plasma o plasmón de superficie. Existe una frecuencia de las ondas EM incidentes para la cual las oscilaciones colectivas de los electrones de conducción es máxima (por tanto es máxima la absorción y dispersión de la NP) y se le denomina frecuencia de resonancia del plasmón de superficie [31-33].

Las nanopartículas esféricas de Ag (o Au) que son muy pequeñas comparadas con la longitud de onda del campo EM incidente (aproximación cuasiestática) presentan una resonancia del plasmón (modo dipolar) alrededor de 400 nm (520 nm para Au). El pico de resonancia se desplaza un poco hacia longitudes de onda mayores cuando el radio del nanocúmulo aumenta. La frecuencia de resonancia del plasmón en nanoesferas pequeñas se da para cuando se cumple la relación [31-33]:

$$\varepsilon_{esf}(\lambda) + 2\varepsilon_{med}(\lambda) = 0 \quad (1.5)$$

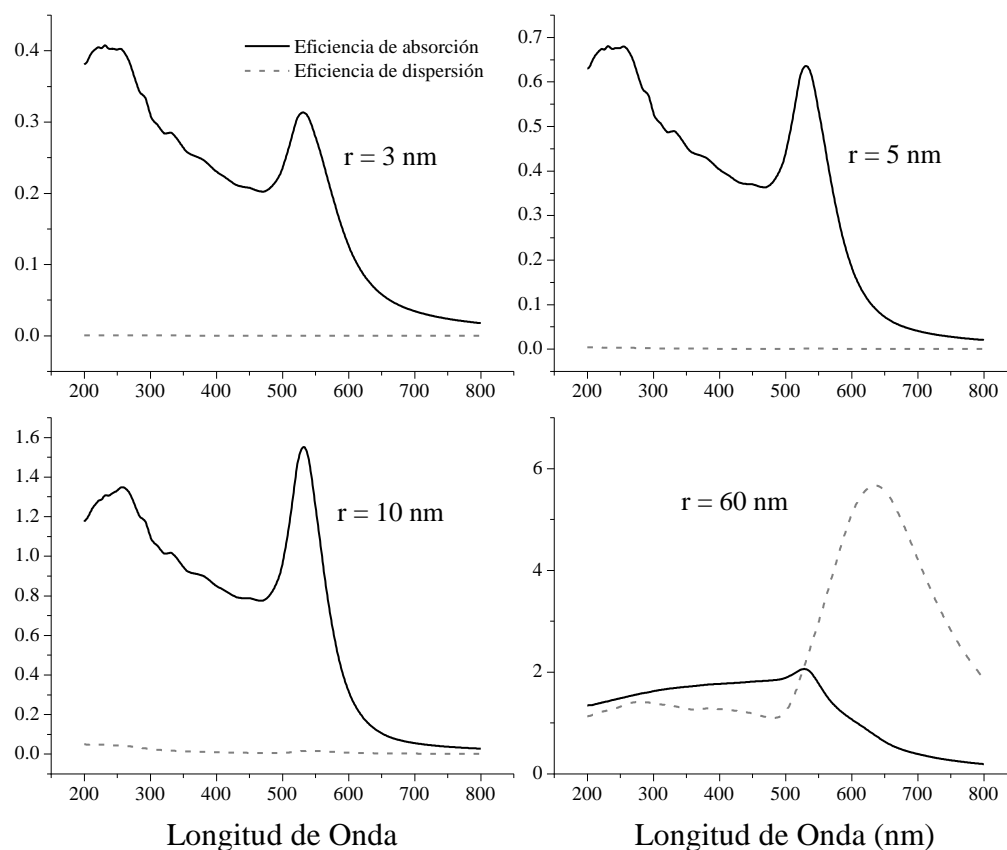
donde  $\varepsilon_{esf}(\lambda)$  es la función dieléctrica de la esfera, y  $\varepsilon_{med}(\lambda)$  es la función dieléctrica del medio circundante. Para nanoesferas de mayor tamaño otros modos del plasmón se excitan y aparecen picos de resonancia adicionales (modos multipolares).



**Figura 1.6** Eficiencia de absorción (líneas continuas) y dispersión (líneas punteadas) para una nanopartícula de Ag embebida en sílice y con un radio de 3, 5, 10, o 60 nm. Los cálculos se realizaron usando la teoría de Mie y el código MieLab [34].

La teoría de Mie nos permite calcular los fenómenos de dispersión y absorción de luz por una nanopartícula de cualquier tamaño [33]. En la figura 1.6 se ha realizado el cálculo de la absorción y dispersión de una NP de Ag con varios tamaños usando el programa MieLab [34]. De esos resultados se puede notar que el proceso de dispersión aumenta y llega a ser más grande que el de absorción, a medida que el radio de la nanopartícula crece. En la figura 1.7 se han repetido los cálculos, pero para una nanopartícula de Au. Las nanopartículas de Au, por el contrario, tienden a absorber más radiación aun para radios de 10nm.





**Figura 1.7** Eficiencias de absorción y dispersión para una nanopartícula de Au embebida en sílice y con un radio de 3, 5, 10, o 60 nm. Los cálculos se realizaron usando la teoría de Mie y el código MieLab [34].

### 1.5 Aumento de emisión de FL por acoplamiento plasmón-emisor

La luminiscencia es un proceso de emisión espontánea donde el emisor puede ser un átomo, una molécula o un punto cuántico, el cual podemos asumir que se encuentra inicialmente en un estado excitado. La emisión espontánea ocurre cuando el emisor decae a un estado de menor energía y emite un fotón con energía igual a la energía de excitación para un sistema de dos niveles. Entonces, la emisión espontánea es un proceso mecánico cuántico; no se puede predecir el tiempo exacto en el que ocurrirá un proceso de emisión espontánea, más bien podemos predecir la probabilidad de decaimiento de un conjunto de emisores. Por otra parte, es interesante saber que el proceso de emisión espontánea no es una propiedad intrínseca del emisor sino que ésta depende de las influencias externas, este efecto se conoce como efecto Purcell [9, 35-37]. La probabilidad de emisión espontánea está dada por la regla de oro de Fermi [9, 35-37]:

$$\Gamma = \frac{\pi\omega}{3\hbar\epsilon_0} |\langle g|\mathbf{p}|e\rangle|^2 \rho(\mathbf{r}_0, \omega) \quad (1.6)$$

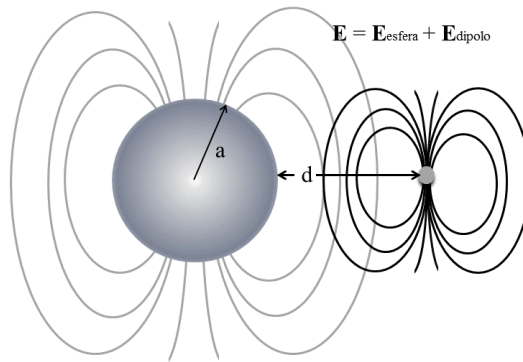
donde  $\langle g|\mathbf{p}|e\rangle$  es el momento dipolar eléctrico de la transición que en el caso de un electrón está dado por:

$$\langle g|\mathbf{p}|e\rangle = q_e \int \psi_e^* \mathbf{r} \psi_g d^3\mathbf{r} \quad (1.7)$$

$\Gamma$  es la probabilidad de emisión por unidad de tiempo entre el estado excitado  $|e\rangle$  y el estado base  $|g\rangle$ ,  $\rho(\mathbf{r}_0, \omega)$  es la densidad de estados electromagnéticos o fotónicos en la posición  $\mathbf{r}_0$  del emisor y  $q_e$  es la carga del electrón. Esta  $\rho(\mathbf{r}_0, \omega)$  se define de manera que  $\rho(\mathbf{r}_0, \omega)dE$  es el número de estados finales por unidad de volumen que están dentro del rango de energía entre  $E$  y  $E + dE$ , donde  $E = \hbar\omega$  [9]. Cuando se considera el proceso de emisión espontánea habitualmente los fotones son emitidos al espacio libre. En este caso, los fotones son emitidos hacia un conjunto continuo de estados. La imposición de una frontera material en la vecindad del emisor puede modificar esta densidad de estados libres y por tanto también la tasa de decaimiento [9, 36, 37].

### 1.5.1 Acoplamiento emisor-nanopartícula

La descripción clásica de la dinámica de la emisión espontánea cerca de una esfera metálica fue desarrollada por Ruppin [38] y por Kim et al. [39]. En esta descripción clásica el emisor es un dipolo eléctrico oscilante el cual se ubica a una distancia  $d$  de la superficie de una esfera metálica. Ver Figura 1.8.



**Figura 1.8** Interacción del dipolo oscilante con una esfera metálica. El campo eléctrico del dipolo induce un modo plasmónico dipolar en la esfera. El campo total radiado es la suma del campo radiado por la esfera y el radiado por el dipolo. Parte de la energía radiada por el dipolo es absorbida por la esfera metálica (calentamiento Joule) [39].

El aumento en la potencia total radiada de un emisor en la vecindad de una esfera metálica (esto es, aumento de su luminiscencia) se da, según la descripción clásica, porque el dipolo oscilante induce modos plasmónicos (oscilaciones colectivas de los electrones de conducción) los cuales pueden emitir radiación electromagnética.

De manera que la energía total radiada es la suma de la energía radiada por el dipolo más la radiada por la esfera metálica, es decir por el sistema acoplado (esfera+dipolo), y esto es igual, a la tasa de decaimiento radiativo normalizada del emisor [39]:

$$\gamma_R = \frac{\Gamma_R}{\Gamma_0} = \frac{\int_{r \rightarrow \infty} d\Omega r^2 \mathbf{S} \cdot \mathbf{n}}{P_0} \quad (1.8)$$

Aquí  $\mathbf{S}$  es el vector de Poynting, y  $\Gamma_0$  es la potencia radiada por el dipolo en la ausencia de la esfera. La integración se realiza sobre una esfera de radio infinito.

El dipolo eléctrico oscilante también pierde su energía por la absorción de energía dentro de la esfera metálica (calentamiento Joule) y de aquí se obtiene una tasa de decaimiento no-radiativa normalizada [39]:

$$\gamma_{NR} = \frac{\Gamma_{NR}}{\Gamma_0} = \frac{\int_V dV \sigma |\mathbf{E}|^2}{2P_0} \quad (1.9)$$

donde  $\sigma$  es la conductividad eléctrica de la esfera metálica.

La fotoluminiscencia de un emisor es proporcional a la eficiencia cuántica de éste y se define como [40]:

$$\eta = \frac{\gamma_R}{\gamma_R + \gamma_{NR}} \quad (1.10)$$

El emisor, el cual es modelado como un dipolo clásico, es posicionado a una distancia  $d$  de la superficie de la esfera con radio  $a$  y una constante dieléctrica  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ . Se consideran dos orientaciones para el dipolo: una radial y otra tangencial. Para la orientación radial, es decir, perpendicular a la superficie de la esfera, se obtienen las siguientes ecuaciones [39, 40]:

$$\frac{\Gamma_{TOT}^{\perp}}{\Gamma_R^{Ref}} = 1 + \frac{3}{2} \Re \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)l(l+1)b_l \left[ \frac{h_l^{(1)}(kr)}{kr} \right]^2 \quad (1.11)$$

$$\frac{\Gamma_R^{\perp}}{\Gamma_R^{Ref}} = \frac{3}{2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)l(l+1)b_l \left| \frac{j_l(kr) + b_l h_l^{(1)}(kr)}{kr} \right|^2 \quad (1.12)$$

Y para la orientación tangencial del dipolo, es decir, paralelo a la superficie de la esfera [39, 40]:

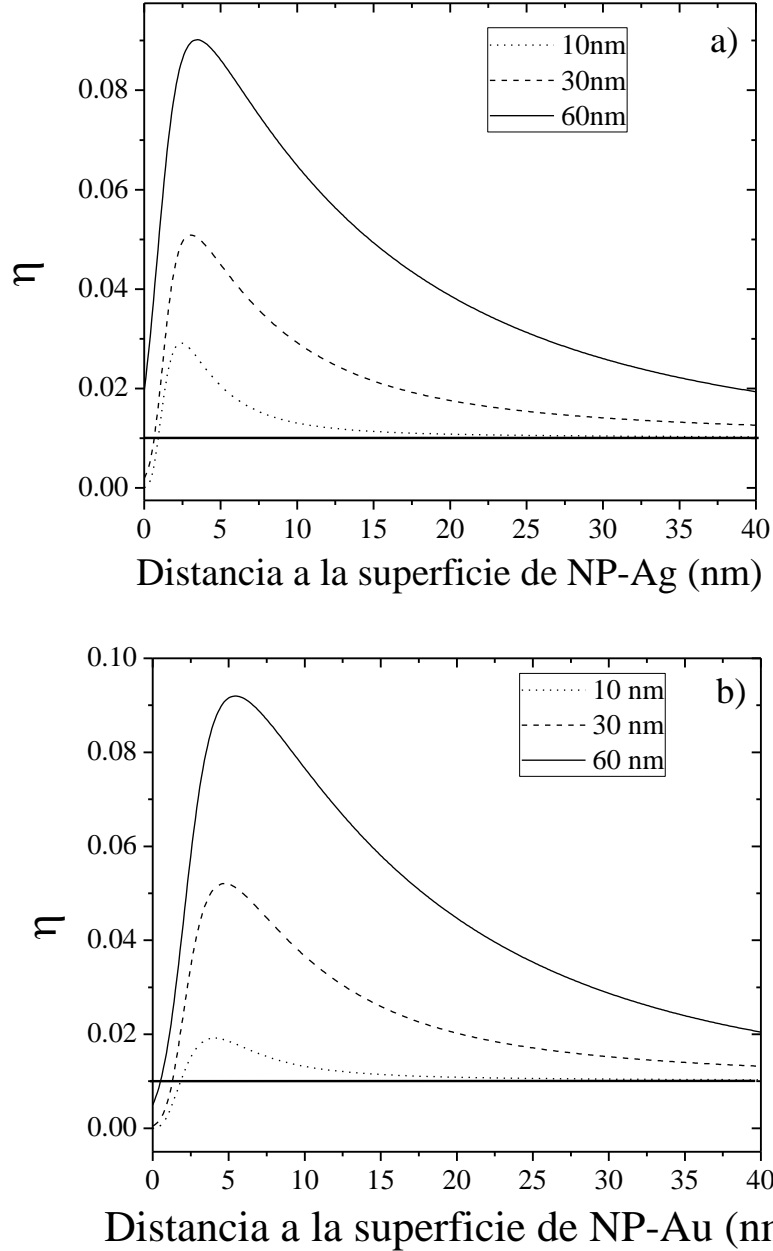
$$\frac{\Gamma_{TOT}^{\parallel}}{\Gamma_R^{Ref}} = 1 + \frac{3}{2} \sum_{l=1}^{\infty} (l+1/2) \left\{ b_l \left[ \frac{\zeta_l'(kr)}{kr} \right]^2 + a_l \left[ h_l^{(1)}(kr) \right]^2 \right\} \quad (1.13)$$

$$\frac{\Gamma_R^{\parallel}}{\Gamma_R^{Ref}} = \frac{3}{4} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \left[ \left| j_l(kr) + a_l h_l^{(1)}(kr) \right|^2 + \left| \frac{\psi_l'(kr) + b_l \zeta_l'(kr)}{kr} \right|^2 \right] \quad (1.14)$$

En ambos conjuntos de ecuaciones  $\Gamma_R^{Ref}$  es la tasa de decaimiento radiativa del emisor en ausencia de la esfera metálica. Además,  $j_n$  y  $h_n^{(1)}$  son las funciones esféricas ordinarias de Bessel y Hankel,  $\psi_n(x) \equiv x j_n(x)$ ,  $\zeta_n(x) \equiv x h_n^{(1)}(x)$ ,  $a_n$  y  $b_n$  son los coeficientes de dispersión de Mie de la esfera,  $r = a + d$ ,  $k = \sqrt{\epsilon_m} \omega / c$ ,  $\epsilon_m$  es la constante dieléctrica del medio en el cual se encuentran embebido el dipolo y la esfera metálica,  $\omega$  es la frecuencia óptica (en rad/s),  $c$  es la velocidad de la luz y  $l$  son los modos de oscilación del plasmón de superficie en la esfera metálica. Las derivadas de  $\psi_n(x)$  y  $\zeta_n(x)$  son derivadas con respecto a  $kr$ . Las expresiones para  $\Gamma_{TOT}^{\parallel}$  y  $\Gamma_{TOT}^{\perp}$  se refieren a la tasa total de decaimiento de un emisor con una eficiencia cuántica de FL de 100% en ausencia de la esfera.

En la figura 1.9 hemos calculado la eficiencia cuántica de FL de un emisor en las cercanías de una nanopartícula de Ag. La eficiencia cuántica del emisor en ausencia de la esfera es del 1%. El cálculo se realizó para una nanopartícula de Ag, u Au, de 10, 30 y 60 nm de radio, y en función de la distancia entre el emisor y la nanopartícula. Se tomaron en cuenta, además, las tasas de decaimiento totales  $\Gamma_{TOT}$  y  $\Gamma_R$  y no solo para las orientaciones radiales y tangenciales, sino un promedio de estas sobre todo el ángulo sólido, procedimiento que fue empleado en la referencia [40]. De manera que se promedian las contribuciones

paralelas y perpendiculares con un factor de peso que es el doble para la orientación tangencial [40]. Además, las sumatorias se realizaron hasta modos plasmónicos con  $l = 60$  y el dipolo emite radiación con una longitud de onda de 705 nm.



**Figura 1.9** Eficiencia cuántica de FL de un emisor en las cercanías de una nanopartícula de Ag (a), u Au (b). La eficiencia cuántica de FL del emisor en ausencia de la NP es del 1% ( $\eta = 0.01$ ), y está representada por la línea negra horizontal en las dos figuras.

### 1.5.2 Dos factores que intervienen en el aumento de luminiscencia en la vecindad de una NP metálica

Hasta aquí hemos mencionado cómo las NPs metálicas mejoran las propiedades radiativas de un emisor que ha sido previamente excitado. Sin embargo, hay otra interacción entre NPs y emisores que puede aumentar aún más las propiedades de éstos. Como se mencionó antes, las NPs metálicas producen en su vecindad un campo electromagnético que puede ser hasta 50 veces más grande que el campo eléctrico incidente. Esta propiedad puede ser usada para incrementar la interacción de cualquier objeto localizado en su vecindad con la radiación electromagnética incidente [41]. En el caso de un emisor (átomo o molécula) cercano a una NP metálica la intensidad de emisión está dada por dos factores: la eficiencia cuántica del emisor ( $\eta$ ), la cual mide su capacidad para emitir radiación (que llamaremos factor de emisión), y la energía electromagnética que es capaz de absorber del campo eléctrico en el proceso de excitación (que llamaremos factor de excitación) el cual es proporcional  $\frac{|E|^2}{|E_0|^2}$ , es decir al aumento del campo electromagnético en la vecindad de la NP metálica. La tasa de emisión de PL puede ser escrita como [41]:

$$\gamma_{PL} = \gamma_{exc}\eta \quad (1.15)$$

donde  $\gamma_{exc}$  es la tasa de excitación del emisor y  $\eta$  es su eficiencia cuántica. Como se ha mencionado anteriormente la eficiencia cuántica describe la probabilidad de que el emisor excitado emita un fotón.

La tasa de decaimiento total ( $\gamma_T = \gamma_R + \gamma_{NR}$ ) es la que podemos medir experimentalmente con la técnica de fotoluminiscencia resuelta en el tiempo. En una nanoestructura híbrida (con dos tipos de NPs de Au o Ag y Si), las NPs metálicas pueden modificar tanto el factor de emisión ( $\eta$ ) como el factor de excitación ( $\gamma_{exc}$ ). Durante el proceso de excitación, la luz incidente no solo excita al emisor sino que también excita el plasmón de superficie de la NP metálica. El campo electromagnético en la vecindad de la NP aumenta e interactúa con el emisor y aumenta ( $\gamma_{exc}$ ). En el proceso de emisión subsecuente, la presencia de la NP metálica altera la eficiencia cuántica modificando ambas tasas de decaimiento radiativo y no-radiativo [41]. El factor de aumento de luminiscencia en presencia de una NP metálica puede escribirse como:

$$\eta_{PL} = \frac{\gamma_{exc}\eta}{\gamma_{exc,0}\eta_0} \quad (1.16)$$

donde las cantidades con subíndice cero se refieren a los valores en ausencia de NPs metálicas. Esta última ecuación puede escribirse como:

$$\eta_{PL} = \frac{|\mathbf{E}|^2}{|\mathbf{E}_0|^2} \frac{\eta}{\eta_0} \quad (1.17)$$

Es importante notar que el factor de excitación debe evaluarse a la longitud de onda incidente o de excitación y el factor de emisión debe evaluarse a la longitud de onda de emisión. Estos dos factores pueden ser simultáneamente mucho más grandes que la unidad, lo cual conduciría a un gran aumento en la intensidad de PL [41].

## REFERENCIAS

- [1] R. Turton, “The Physics of Solids”, Oxford University Press Inc. New York, 2002.
- [2] C. Kittel, “Introducción a la Física del Estado Sólido”, Editorial Reverté, S.A. T 3<sup>a</sup> edición, 1995.
- [3] J. Garcia Sole, “An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids”, John Wiley & Sons, Ltd., 2005.
- [4] Z. Yuan, A. Anopchenko, N. Daldosso, R. Guider, D. Navarro-Urrios, A. Pitanti, R. Spano, and L. Pavesi, “Enabling Material for Silicon Photonics”, *Proceedings of the IEEE* vol. **97**, no.97, 1250, 2009.
- [5] R. D. Tilley, J. H. Warner, K. Yamamoto, I. Matsui, and H. Fujimori, “Micro-emulsion synthesis of monodisperse surface stabilized silicon nanocrystals”, *Chemical Communication*, vol. **14**, 1833, 2005.
- [6] N. M. Park, C. J. Choi, T. Y. Seong, y S. J. Park, “Quantum confinement in amorphous silicon quantum dots embedded in silicon nitride”, *Physical Review Letter*, vol. **86**, 1355, 2001.
- [7] C. Barthou, P.H. Duong, A. Oliver, J.C. Cheang-Wong, L. Rodriguez-Fernández, A. Crespo-Sosa, T. Itoh y P. Lavallard, “Silicon Nanocrystals and defects Produced by Silicon and Silicon-and Gold Implantation in Silica” , *Journal of Applied Physics*, vol. **93**, 10110, 2003.
- [8] J.S. Biteen, N.S. Lewis, H.A. Atwater, H. Mertens and Polman, “Spectral Tuning of Plasmon-Enhanced Silicon Quantum Dot Luminescence”, *Applied Physics Letters*, vol. **88**, 131109, 2006.
- [9] M. Fox, “Quantum Optics an Introduction”, Oxford Master Series in Physics, 2006.
- [10] A.D. Yoffe, “Low-dimensional systems: Quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems”, *Advanced in Physics*, vol. **42**, no.2, 173, 1993.
- [11] M. S. Hybertsen, “Absorption and emission of light in nanoscale silicon structures”, *Physical Review Letters*, vol. **72**, 1514, 1994.
- [12] M. Luppi and S. Ossicini, “Multiple Si  $\frac{1}{4}$  O bonds at the silicon cluster surface”, *Journal of Applied Physics*, vol. **94**, 2130, 2003.
- [13] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue, “Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: The role of oxygen”, *Physical Review Letters*, vol. **82**, 197, 1999.



- [14] M. López, B. Garrido, C. García, P. Pellegrino, A. Pérez-Rodríguez, and J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, and A. Claverie, “Elucidation of the surface passivation role on the photoluminescence emission yield of silicon nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>”, *Applied Physics Letters*, vol. **80**, no. 9, pp. 1637-1639, 2002.
- [15] B. G. Fernandez, M. López, C. García, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, and A. Claverie, “Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>”, *Journal of Applied Physics*, vol. **91**, no. 2, pp. 798-807, 2002.
- [16] D. Hiller, M. Jivanescu, A. Stesmans, and M. Zacharias, “Pb(0) centers at the Si-nanocrystal/SiO<sub>2</sub> interface as the dominant photoluminescence quenching defect”, *Journal of Applied Physics*, vol. **107**, 084309, 2010.
- [19] A. R. Wilkinson and R. G. Elliman, “The effect of annealing environment on the luminescence of silicon nanocrystals in silica”, *Journal of Applied Physics*, vol. **96**, no. 7, pp. 4018-4020, 2004.
- [20] M. Bolduc, G. Genard, M. Yedji, D. Barba, F. Martin, G. Tergawne and G. G. Ross, “Influence of nitrogen on the growth and luminescence of silicon nanocrystals embedded in silica”, *Journal of Applied Physics*, vol. **105**, 013108, 2009.
- [21] M. L. Brongersma, A. Polman, K. S. Min, E. Boer, T. Tambo, and H. A. Atwater, “Tuning the emission wavelength of Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub> by oxidation”, *Applied Physics Letters*, vol. **72**, no. 20, pp. 2577-2579, 1998.
- [22] A. R. Wilkinson and R. G. Elliman, “Passivation of Si Nanocrystals in SiO<sub>2</sub>: Atomic versus molecular hydrogen”, *Applied Physics Letters*, vol. **83**, no. 26, pp. 5512-5514, 2003.
- [23] A. R. Wilkinson and R. G. Elliman, “Kinetic of H<sub>2</sub> passivation of Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub>”, *Physical review B*, vol. **68**, 155302, 2003.
- [24] R. Lockwood, S. McFarlane, J. R. Rodríguez Núñez, X. Y. Wang, J. G. C. Veinot, A. Meldrum, “Photoactivation of silicon quantum dots”, *Journal of Luminescence*, vol. **131**, no. 11, pp. 1530-1535, 2011.
- [25] J. Bornacelli, J. A. Reyes-Esqueda, L. Rodríguez-Fernández, and A. Oliver. “Improving Passivation Process of Si Nanocrystals Embedded in SiO<sub>2</sub> Using Metal Ion Implantation”, *Journal of Nanotechnology*, vol. **2013**, 736478, 2013.
- [26] S. P. Withrow, C. W. White, A. Meldrum, J. D. Budain, D. M. Humbree, Jr. and J. C. Barbour, “Effects of hydrogen in the annealing environment on photoluminescence from Si nanoparticles in SiO<sub>2</sub>”, *Journal of Applied Physics*, vol. **86**, no. 1, pp. 396-401, 1999.

- [27] E.A. Weaver, R.W. Heckman and E.L. Williams, "Determining Hydrogen Diffusion in Doped Fused Silica from the Fluorescence", *The Journal Of Chemical Physics*, vol. **47**, no. 12, pp. 4891-4895, 1967.
- [28] J.B. Johnson and R.C. Burt, "The passage of hydrogen through quartz glass", *Journal of Optical Society of America*, vol. **6**, pp. 734-738, 1922.
- [29] R.M. Barrer, "The mechanism of activated diffusion through silica glass", *Journal of Chemical Society*, vol. **136**, pp. 378-386, 1934.
- [30] J. F. Shackelford, P.L. Studt, and R.M. Fulrath, "Solubility of Gases in Glass. II. He, Ne, and H<sub>2</sub> in Fused Silica", *Journal of Applied Physics*, vol. **43**, no. 4, pp. 1619-1626, 1972.
- [31] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao and G.C. Schatz, "The Optical Properties of Metal Nanoparticle: The influence of size, shape, and dielectric environment", *Journal of Physical Chemistry B*, vol. **107**, pp.668-677, 2003.
- [32] C. Noguez, "Optical Properties of Isolated and Supported Metal Nanoparticle", *Optical Materials*, vol. **27**, pp. 1204-1211, 2005.
- [33] C.F. Bohren, D.R. Huffman, "Absorption and Scattering of light by small particle", John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1983.
- [34] O. Peña-Rodríguez, P. P. González-Pérez and U. Pal, "MieLab: A Software tool to Perform Calculation on the Scattering of Electromagnetic Wave by Multilayered Sphere", *International Journal of Spectroscopy*, vol. **2011**, 583743, 2011.
- [35] P. Anger, P. Bharadwaj and L. Novotny, "Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence", *Physical Review Letters*, vol. **96**, 113002, 2006.
- [36] P. Bharadwaj, B. Deutsch and L. Novotny, "Optical Antennas", *Advanced in optics and photonics*, vol. **1**, pp. 438-483, 2009.
- [37] W.L. Barnes, "Fluorescence near interface: the role of photonic mode density", *Journal of Modern Optics*, vol. **45**, pp. 661-699, 1998.
- [38] R. Ruppin, "Decay of an excited molecule near a small metal sphere", *Journal of Chemical Physics*, vol. **76**, pp. 1681-1684, 1982.
- [39] Y. S. Kim, P.T. Leung and T.F. George, "Classical Decay Rates for Molecules in the presence of a Spherical Surface: A complete treatment", *Surface Science*, vol. **195**, pp. 1-14, 1988.
- [40] H. Mertens, A.F. Koenderink and A. Polman, "Plasmon-Enhanced Luminescence near Noble-metal nanosphere: Comparison of exact theory and an improved Gersten and Nitzan model", *Physical Review B*, vol. **76**, 115123, 2007.

[41] V. Giannini, A. I. Fernández-Domínguez, Y. Sonnefraud, T. Roschuk, R. Fernández-García, y S. A. Maier, “Controlling Light Localization and Light–Matter Interactions with Nanoplasmonics”, *Small*, vol. **6**, no. 22, 2498, 2010.



## 2. Métodos Experimentales

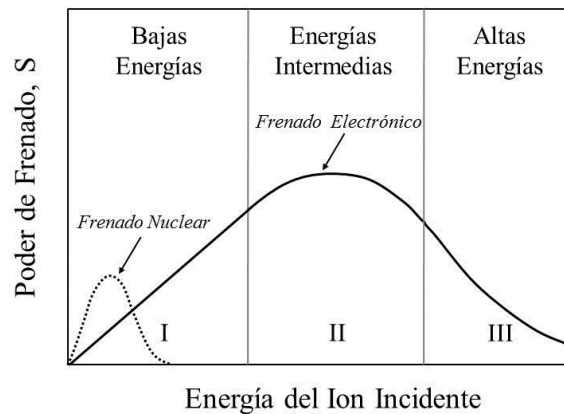
### 2.1 Método de preparación de Nanocristales de Si

Existe toda una variedad de técnicas experimentales para sintetizar nanocristales de Si embebidos en SiO<sub>2</sub>: métodos síntesis con aerosol [1], técnica de evaporación de gases [2], magnetron radiofrecuencia sputtering [3,4], evaporación reactiva de óxido de silicio rico en silicio (SRO, por sus siglas en inglés) [5], ablación láser [6], depósito químico en fase vapor activado por plasma (PECVD, por sus siglas en inglés) [7,8], crecimiento epitaxial por haces moleculares [MBE, por sus siglas en inglés] [9], e implantación iónica [10]. El principio básico de funcionamiento de estas técnicas consiste en obtener una película de Óxido de Silicio (SiO<sub>2</sub>) supersaturada de átomos de Si. Al calentarse los átomos de Si en exceso se precipitan formando cúmulos de tamaño nanométrico.

En este trabajo se usó la técnica de Implantación de Iones, y subsecuentes tratamientos térmicos, para sintetizar Nanocristales de Silicio (NCs-Si) embebidos en SiO<sub>2</sub>. La implantación de iones es una técnica fundamental en la fabricación de circuitos integrados (IC, por sus siglas en inglés). La técnica básicamente consiste en acelerar iones de algún elemento con campos eléctricos e impulsarlo contra la superficie de un material, que de aquí en adelante llamaremos matriz (que en este trabajo será SiO<sub>2</sub> amorfo). El átomo entonces impacta con suficiente energía para penetrar la red cristalina del material, colisiona con los átomos de la red, y pierde gradualmente energía hasta quedar en reposo a alguna distancia dentro del sólido. El proceso de frenado de los iones al interior de la matriz es de naturaleza estocástica, y conduce a una distribución aproximadamente gaussiana del material implantado. La profundidad promedio que alcanzan los iones, depende de la naturaleza y energía cinética del ion, y del tipo de matriz que penetre. Puesto que las energías comúnmente usadas durante la implantación de iones comprenden un rango que va de decenas de keV hasta varios MeV, las cuales son mucho más grandes que las energías de enlace típicas de la red cristalina (~10 eV), el proceso de dispersión del ion implantado con la red cristalina de la red puede ser simulado como colisiones elásticas entre pares de núcleos sin tener en cuenta el enlace entre los átomos de la red. Otra contribución a la dispersión del ion dentro de la red viene de las colisiones inelásticas con los electrones de los átomos de la red. De manera que el poder de frenado total de la matriz, es decir la pérdida de energía  $\Delta E$  de cada ion incidente por unidad de trayectoria recorrida  $\Delta X$ , tiene dos componentes, una nuclear y otra electrónica [11, 12]:

$$S = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e \quad (2.1)$$

En la figura 2.1 se muestra una gráfica del poder de frenado total en función de la energía de incidencia del ion sobre un material.



**Figura 2.1** Componentes electrónica y nuclear del poder de frenado en función de la energía del ion incidente en una matriz sólida [11].

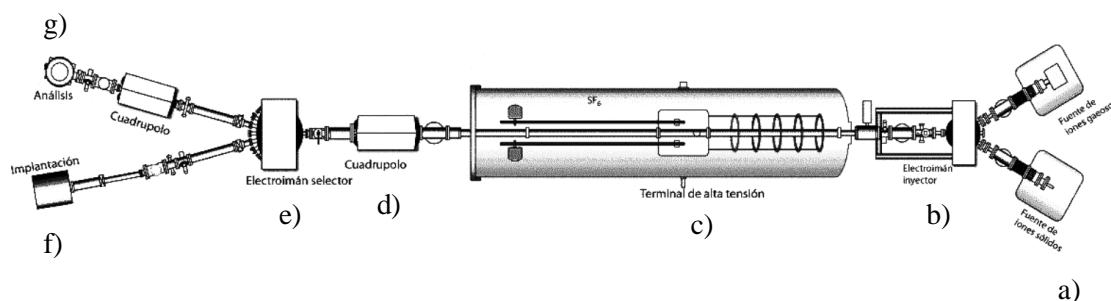
De esta figura podemos observar que a altas energías de implantación (del orden de MeV) el poder de frenado es principalmente provocado por la interacción del ion incidente con las nubes electrónicas del material. De igual manera en la zona de energías intermedias. Sin embargo, conforme el ion incidente pierde energía, el poder de frenado nuclear llega a ser más importante, e incluso para energías muy pequeñas, es más grande que el poder de frenado electrónico. Estas pérdidas de energía dependen específicamente del ion y del material sobre el cual incide, y determinan la profundidad que alcanza el ion dentro de la matriz.

La energía de ion incidente es transferida a los átomos de la red cristalina. Durante las colisiones con los átomos de la red, la energía transferida puede ser de una magnitud tal que el átomo de la red sea desplazado de su posición en la red cristalina. Los átomos que son desplazados de su posición en la red cristalina pueden ahora desplazarse a través de la red y colisionar con otros átomos y provocar también su desplazamiento de la red cristalina, y así sucesivamente, dando lugar a lo que se conoce como una cascada de colisiones. Estos átomos desplazados de sus posiciones en la red pueden ocupar posiciones intersticiales. De manera que se generan vacancias de red e intersticios, y esto se conocen como defectos

*Frenkel* [11]. Esto quiere decir que al implantar iones en una matriz no solamente introducimos iones en su interior, sino que creamos una cascada de defectos (vacancias e intersticios) que pueden cambiar las propiedades físicas de la matriz, tales como su densidad, permeabilidad y/o la facilidad para la difusión de gases presentes en una atmósfera de recocido.

## 2.2 Implantador de Iones (Acelerador)

Los nanocristales de Si estudiados en este trabajo se sintetizaron mediante la técnica de implantación de iones. Para esto se utilizó un acelerador 3MV Tandem (National Electrostatic Corporation 9SDH-2 Pelletron). Un diagrama esquemático del acelerador se puede observar en la figura 2.2.



**Figura. 2.2** Acelerador 3MV Tandem Pelletron: a) Fuentes de iones gaseosos (NEC Alphas) o sólidos (SNICS), b) Electroimán Inyector, c) terminal de alto voltaje, d) cuádrupolo, e) electroimán selector, f) línea de implantación, y g) línea de análisis.

El acelerador está equipado con dos fuentes de iones: la fuente NEC Alphas y la fuente SNICS (Source of Negative Ions by Cesium Sputtering). Ver figura 2.2. La fuente NEC Alphas produce iones positivos a partir de la ionización de un gas. Estos iones atraviesan entonces un gas de rubidio, el cual cede fácilmente electrones, y se convierten en iones negativos. Esta fuente de iones se utiliza principalmente para producir iones de He, los cuales servirán para realizar medidas de caracterización ERD (Elastic Recoil Detection) y RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), y se darán más detalles en una sección posterior. Por otro lado, la fuente SNICS, como su nombre indica, puede producir una gran variedad de iones negativos a partir de un material sólido usado como cátodo. Los iones son producidos mediante erosión iónica del sólido por átomos de Cs. En este trabajo se usaron placas sólidas de Si, Au, Ag y Pt para producir los iones necesarios para la implantación de estos átomos en matrices de SiO<sub>2</sub>.

Los iones negativos son dirigidos hacia el acelerador mediante un electroimán inyector. En el tubo acelerador una serie de platos equipotenciales de voltaje positivo ascendente, acelera los iones hasta el centro del tubo, donde se encuentra la terminal de alto voltaje con un valor máximo de 3 MV. Esta terminal de alto voltaje se carga mediante unas cadenas formadas por barras alternadas de metal (pellets) y plástico. Cuando los electrones negativos son acelerados hacia la terminal de alto voltaje atraviesan un gas de Nitrógeno, el cual los despoja de su exceso de electrones y los convierte en iones positivos. Ahora los iones son repelidos por la terminal de alto voltaje (de carga positiva), y acelerados hacia afuera del tubo acelerador. A la salida del tubo acelerador se encuentra un cuádruplo que enfoca nuevamente el haz iónico. Finalmente los iones son dirigidos hacia la trayectoria final deseada para realizar la implantación de iones en un material (línea de implantación), o su caracterización (línea de análisis).

La distribución del material implantado, y el daño causado en la matriz se puede calcular usando el programa *Stopping and Range of Ions in Matter* (SRIM). SRIM usa un tratamiento cinemático de las interacciones ion-átomo y datos semi-empíricos de poder de frenado para calcular el perfil de concentración en profundidad de los iones implantados y del daño (vacancias) causado en la matriz por los mismos [13, 14].

## **2.3 Detalles de la preparación de muestras**

Si bien se describen en esta sección algunos parámetros y procedimientos usados en la síntesis de las muestras, en los capítulos de resultados se dan más detalles sobre la metodología de preparación de las mismas.

### **2.3.1 Síntesis de NCs-Si**

Tal como se mencionó al principio del capítulo, los NCs-Si estudiados en este trabajo fueron sintetizados usando la técnica de implantación de iones. Para la mayoría de las muestras estudiadas la energía de implantación que se usó fue de 1.5 MeV a una afluencia de implantación de  $2.5 \times 10^{17}$  iones/cm<sup>2</sup>. La implantación se realiza sobre placas de SiO<sub>2</sub> amorfo de dimensiones 20×20×1 mm y de alta pureza (Suprasil 300). Las simulaciones con el código SRIM muestran que bajo estas condiciones de implantación los iones quedan a una profundidad comprendida principalmente entre 1 y 2 μm. La distribución del material implantado presenta un pico con exceso de silicio de aproximadamente 4%. Otra energía de implantación que se usó fue de 3.5 MeV también a  $2.5 \times 10^{17}$  iones/cm<sup>2</sup>. Para este caso el rango de implantación está comprendido entre 2 y 3 μm.

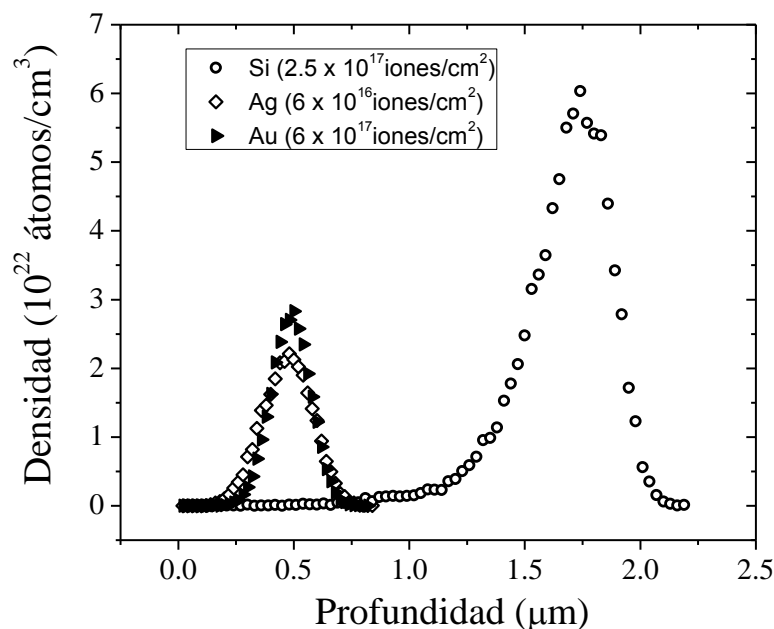
Una vez se han implantado los iones de Si se estudiaron dos métodos para realizar el tratamiento térmico que da lugar a la nucleación de los NCs-Si. Uno de ellos es un método de dos recocidos; consiste en nuclear los NCs-Si a 1100°C bajo una atmósfera inerte de



Argón, y posteriormente, pasivar los defectos en la superficie de los NCs-Si realizando un segundo tratamiento térmico a 600°C bajo una atmósfera con contenido de hidrógeno, o atmósfera reductora, AR (50% N<sub>2</sub>+50%H<sub>2</sub>). Este método es muy utilizado en la literatura científica para obtener NCs-Si con una alta emisión de fotoluminiscencia (FL). El otro método que se analizó consiste en realizar la nucleación y pasivación de defectos de NCs-Si en un solo tratamiento térmico a 1100°C bajo AR. Este último método que denominaremos como método A será ampliamente usado en este trabajo.

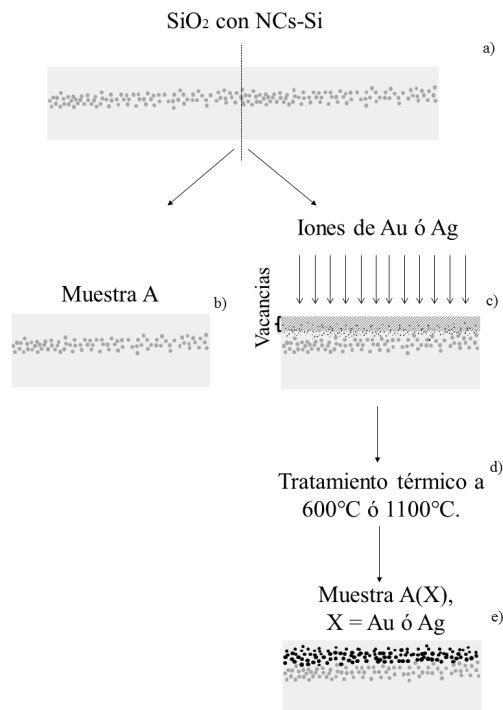
### 2.3.2 Obtención de muestras con implantación de iones Metálicos ó Nitrógeno.

Una vez que se han obtenido NCs-Si en SiO<sub>2</sub> se implantan iones de Ag, Au, Pt, o N en las muestras. Estas implantaciones se realizan con el propósito de causar daño en la superficie de la matriz, de manera que aumente la difusión de gases hasta la región donde se han nucleado los NCs-Si. Como veremos, estos gases, principalmente el hidrógeno, pueden pasivar defectos en la superficie de los NCs-Si, aumentando sus propiedades de emisión. Con el propósito de no dañar los NCs-Si previamente nucleados los iones metálicos (y también el Nitrógeno) se implantan a energías tales que la distribución de implantación de estos iones dentro de la sílice, no se superponga con la de los iones de silicio previamente implantados. Para esto realizamos varias simulaciones con el programa SRIM para determinar la energía de implantación necesaria para que se cumpla esta condición. Las energías usadas para la implantación de Ag y Au fueron de 1 y 1.9MeV, respectivamente. Estas implantaciones se realizaron en las muestras con NCs-Si que se obtuvieron implantando iones de Si a 1.5 MeV. Ver figura 2.3.



**Figura. 2.3** Simulación con el programa SRIM de las implantaciones de si, Ag u Au en una matriz de sílice (SiO<sub>2</sub> con una densidad de ~ 2.2 g/cm<sup>3</sup>).

Las afluencias de implantación de Ag y Au fueron de  $6 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>. Una vez se han implantado los iones de Ag (u Au) las muestras son cortadas en varios pedazos de igual tamaño, y en cada uno de ellos se realizan tratamientos térmicos diferentes con el propósito de conocer la FL final del sistema como consecuencia de las atmósferas o temperaturas usadas. Para las muestras implantadas con iones de Ag siempre se realizó un tratamiento térmico a 600°C bajo atmósfera reductora, AR (50%N<sub>2</sub>+50%H<sub>2</sub>) o atmósfera inerte de Argón (99.999% Ar). De esta manera se logra una nucleación eficiente de nanopartículas de Ag al interior de la sílice [15]. Las nanopartículas presentan una banda de absorción típica que es debida a las oscilaciones colectivas de sus electrones de conducción (plasmón). La presencia de las NPs de Ag en cercanías a los NCs-Si puede generar un efecto sobre la FL de los NCs-Si y la presencia, o no, de este fenómeno será abordada en el capítulo de resultados.



**Figura 2.4** Diagrama que ilustra el proceso de síntesis de las muestras con implantación de iones de Ag u Au. Una muestra con NCs-Si sintetizados por el método A es recortada en varias piezas, quedando siempre al menos una de estas piezas como muestra de referencia (b). Los otros pedazos son implantados con iones de Ag u Au a energías de 1 MeV (Ag) o 1.9MeV (Au).

Las muestras con implantaciones de Au también son sometidas a diferentes tratamientos térmicos: 600°C o 1100°C bajo atmósfera reductora (AR) u oxidante, AO (aire). La nucleación de nanopartículas de Au se da eficientemente a 1100°C bajo AO [16], de manera que el cambio de atmósferas y temperaturas de recocido también contribuyen a dilucidar si las NPs de Au tienen alguna influencia en la FL final del sistema de NCs-Si. En la figura 2.4 se muestra un diagrama que ilustra el proceso de síntesis de las muestras implantadas con iones de Ag u Au.

### 2.3.2.1 Implantación de Platino y Nitrógeno

La implantación de iones de Pt y Nitrógeno se realizó sobre muestras con NCs-Si que se obtuvieron previamente implantando iones de Si a una energía de 3.5 MeV, y realizando un tratamiento térmico en AR a 1100°C por 1h. La ventaja de realizar implantaciones de Pt y/o nitrógeno es que estos átomos pueden causar daños en la matriz de sílice, pero al realizar tratamientos térmicos posteriores no se forman nanopartículas de nitrógeno, o en el caso del platino, si se forman nanopartículas estas presentan una absorción óptica por resonancia de su plasma de electrones que es despreciable comparado con el caso de NPs de Ag u Au. Con esto descartamos totalmente la influencia del plasmón de superficie de las NPs metálicas (en este caso de Platino) sobre la FL final de los NCs-Si. Las energías de implantación de Pt y N fueron de 4.7 y 1 MeV, respectivamente. A estas energías se buscó minimizar el daño sobre los NCs-Si previamente sintetizados. Una vez se han implantado los iones de Pt o N se procedió a realizar tratamientos térmicos en atmósfera reductora o de Argón, para conocer su influencia sobre la FL final del sistema de NCs-Si.

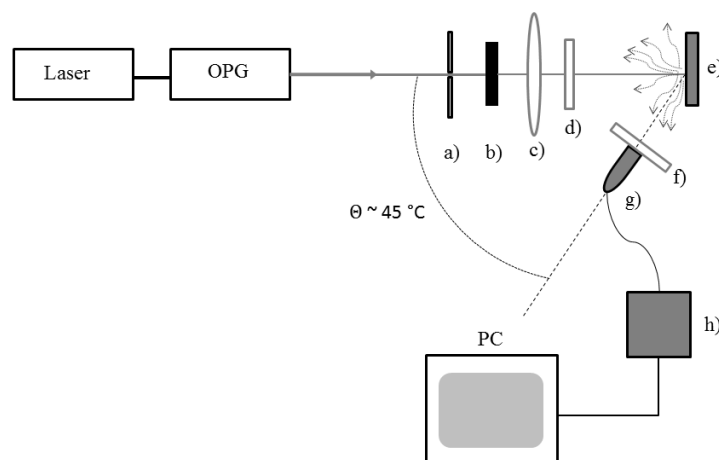
## 2.4 Técnicas Experimentales de Caracterización

En esta sección se explicaran brevemente las técnicas de caracterización usadas en este trabajo y sus principios básicos de medición.

### 2.4.1 Fotoluminiscencia

En un experimento de fotoluminiscencia (FL) la muestra es iluminada con luz láser de cierta longitud de onda ( $\lambda_{exc}$ ) y la luz emitida por la muestra es detectada a diferentes longitudes de onda ( $\lambda_{det}$ ). Una vez que el sistema ha sido perturbado (excitado), éste retornará espontáneamente a su estado inicial. Como se mencionó antes la relajación del sistema puede ser radiativa o no-radiativa, y en un experimento de FL solo es posible medir transiciones radiativas, es decir, aquéllas que producen radiación electromagnética. La fotoluminiscencia puede ser medida en función de varios parámetros, por ejemplo, registrar todo el espectro de longitudes de onda emitida por la muestra ( $\lambda_{det}$ ) variando la longitud de onda de excitación ( $\lambda_{exc}$ ), o podemos mantener fija  $\lambda_{exc}$  y variar la potencia de excitación. En la figura 2.5 mostramos un arreglo experimental típico para medir la fotoluminiscencia de NCs de Si. Para la excitación de las muestras usamos el tercer armónico (355 nm) de un

láser pulsado Nd:YAG con pulsos de 26 ps de duración y una frecuencia de 10Hz (PL2143 de EKSPLA). Este láser bombea energía a un OPG (Optical Parametric Generator, PG401 de EKSPLA) el cual permite tener longitudes de onda de excitación de 210 - 340 nm, 370-419,9 nm, 420-680 nm y 740-2300 nm. Algunas de estas longitudes de onda (UV-Vis) también fueron usadas para excitar las muestras con NCs-Si.



**Figura 2.5.** Esquema del montaje experimental usado para medir espectros de fotoluminiscencia: a) diafragma, b) filtros de densidad neutra, c) lente condensadora (ayuda a controlar el tamaño del spot sobre la muestra), d) filtro pasa alta (para filtrar longitudes de onda de incidencia no deseadas usando el OPG) e) muestra f) filtro pasa alta (400, 500 ó 550nm), f) fibra óptica, g) espectrofotómetro Ocean Optic USB2000+.

La muestra se coloca en un soporte de manera que ésta forme un ángulo de incidencia de aproximadamente cero grados con respecto al haz láser incidente, es decir, incidencia normal. Esto con el fin de evitar detectar con el espectrofotómetro las reflexiones del láser sobre la muestra. La luz emitida por la muestra es colectada por una fibra óptica (Ocean Optic de 1000  $\mu\text{m}$ ), ubicada a un ángulo de aproximadamente  $45^\circ$  con respecto a la normal de la muestra. Esta fibra óptica se conecta a un espectrómetro Ocean Optic 2000, el cual está conectado a su vez a una computadora que registra las longitudes de onda emitidas por la muestra en un rango de 200-1000 nm. Entre la muestra y la fibra óptica usualmente se coloca un filtro pasa alta de 550 nm, con el fin de evitar señales no deseadas (armónicos del láser, reflexiones, entre otros). Con el propósito de realizar medidas de PL variando la potencia de la radiación de excitación usamos longitudes de onda en el visible, las cuales tienen una salida de energía por pulso adecuada para este propósito. Entonces colocamos un filtro de densidad neutra con el propósito de controlar la cantidad de luz que excita la muestra. El software del espectrómetro permite monitorear la intensidad de PL para una

longitud de onda pico del espectro de PL de la muestra. De esta manera podemos registrar el valor pico de PL vs la energía por pulso incidente sobre la muestra.

#### 2.4.2 Fotoluminiscencia resuelta en el tiempo

Como se ha mencionado antes, cuando un conjunto de emisores es previamente excitado con luz láser, éstos pueden decaer a su estado base por procesos radiativos y no-radiativos, dando una señal de intensidad que decae en el tiempo. La excitación externa promueve un número  $N$  de emisores al estado excitado. La evolución temporal de la población de los estados excitados obedece a la siguiente ecuación [17]:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\gamma_T N(t) \quad (2.2)$$

Donde  $\Gamma_T$  es la tasa total de decaimiento, como se mencionó antes. La solución a esta ecuación diferencial da el número de emisores en el estado excitado a un tiempo  $t$  [17]:

$$N(t) = N_0 e^{-\Gamma_T t} \quad (2.3)$$

Donde  $N_0$  es el número de emisores en el estado excitado a  $t = 0$ .

Se puede observar el proceso de desexcitación experimentalmente observando el decaimiento en el tiempo de la luz emitida. La intensidad de la luz emitida en un tiempo  $t$ ,  $I_{em}(t)$ , es proporcional a la densidad de emisores desexcitados por unidad de tiempo  $(dN/dt)_R = \Gamma_R N(t)$  [17]:

$$I_{em}(t) = C \times \Gamma_R N(t) = I_0 e^{-\gamma_T t} \quad (2.4)$$

Donde  $C$  es una constante de proporcionalidad, y podemos denotar  $I_0 = C \times \Gamma_R \times N_0$  como la intensidad a un tiempo cero. Esta ecuación describe una ley de decaimiento exponencial para la luz emitida, con un tiempo de vida dado por  $\tau_{FL} = 1/\Gamma_T$ . Este tiempo de vida representa el tiempo durante el cual la intensidad emitida decae a  $I_0/e$  y puede ser obtenido de la pendiente de un gráfico lineal de  $\ln I$  versus  $t$ . Como  $\tau$  se mide a partir de un experimento de luminiscencia, se le denomina tiempo de vida de luminiscencia. Este tiempo de vida es el tiempo de vida total (tasa radiativa y no-radiativa) [17]:

$$\frac{1}{\tau_{FL}} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} \quad (2.5)$$

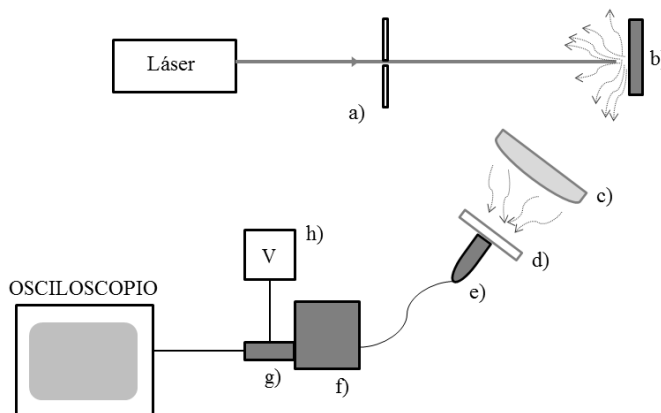
Donde  $\tau_R$  es el tiempo de vida radiativo del estado excitado (inverso del coeficiente A de Einstein), y  $\tau_{NR}$  es el tiempo de vida no-radiativo del sistema.

Las curvas de decaimiento de FL de un sistema de NCs-Si en SiO<sub>2</sub> tiene la forma de una exponencial estrecha [18, 19]:

$$I_{em} = I_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau_{FL}}\right)^\beta} \quad (2.6)$$

donde  $\beta$  es un parámetro adimensional comprendido entre 0 y 1. Aun no se ha comprendido cual es el origen físico del parámetro  $\beta$  en sistemas con NCs-Si. Con frecuencia se argumenta en la literatura científica que este parámetro está relacionado con la interacción entre emisores. Según algunos autores, entre más cercano a cero sea este parámetro mayor es la interacción entre NCs. Sin embargo, otros trabajos argumentan que tal vez está relacionado con la estructura cristalina de los NCs [19].

Para NCs-Si embebidos en SiO<sub>2</sub> los tiempos de vida de FL están comprendidos entre 10 y 200  $\mu$ s, según se reporta en la literatura [18, 19]. El arreglo experimental que se usó para medir el tiempo de vida de FL en este trabajo se puede observar en el diagrama de la figura 2.6.



**Figura 2.6.** Esquema del montaje experimental usado para medir tiempos de vida de fotoluminiscencia: a) diafragma, b) muestra, c) lente planoconvexa, d) filtro pasa alta (550nm), e) fibra óptica, f) monocromador, g) tubo fotomultiplicador, h) fuente de voltaje.

La luz emitida por la muestra es focalizada mediante una lente hacia la fibra óptica de un monocromador (SP2300). El monocromador nos permite seleccionar una longitud de onda de salida muy definida ( $\pm 5\text{nm}$ ), la cual es dirigida hacia un tubo fotomultiplicador (H10721-20). Aquí la señal lumínica es convertida a una señal eléctrica de voltaje, que podemos visualizar con un osciloscopio (TEKTRONIX).

### 2.4.3 Absorción óptica

Las mediciones de absorción óptica se realizaron con un equipo Varian Cary 5000, el cual puede medir espectros de densidad óptica desde 175 a 3300 nm. La implantación de iones sobre matrices de  $\text{SiO}_2$  produce defectos de orden electrónico en la matriz, los cuales tienen unas bandas de absorción en el ultravioleta que pueden ser detectadas con esta técnica de medición. Estos defectos como veremos pueden ser pasivados, anulando sus propiedades de absorción y emisión, después de someter la muestra a un tratamiento térmico en atmósfera reductora. El espectro de absorción óptica en muestras con NCs-Si tiene una forma que asemeja una exponencial decreciente, donde la muestra absorbe más luz en la región del ultravioleta. Las muestras con NPs de Ag u Au presentan una banda de absorción típica alrededor de 400 y 520 nm, respectivamente. La presencia de estas bandas de absorción y su intensidad nos permite examinar si hubo un proceso de nucleación de NPs metálicas al interior de la matriz de sílice.

### 2.4.4 Análisis con Haces de Iones (*Ion Beam Analysis*)

El análisis con haces de iones son un grupo de técnicas experimentales que usan haces iónicos producidos en un acelerador de partículas con el propósito de examinar la composición de un material. Estas técnicas permiten identificar la presencia de un elemento químico específico en capas cercanas a la superficie de una muestra y también determinar su concentración. Las ventajas de estas técnicas radican en que generalmente son no destructivas, permiten identificar casi cualquier elemento presente en la muestra, y además la muestra no necesita ninguna preparación especial. Para el análisis de materiales con haces de iones existen toda una variedad de técnicas experimentales [11]:

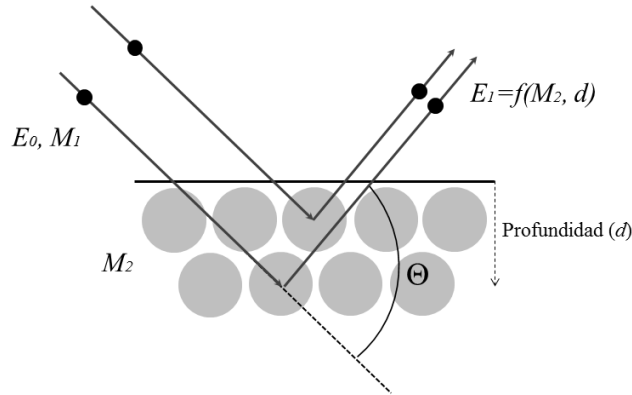
- *Nuclear Reaction Analysis (NRA)*,
- *Particle Induced X-ray Emission (PIXE)*,
- *Particle Induced  $\gamma$ -ray Emission (PIGE)*,
- *Low Energy Ion Scattering (LEIS)*,
- *Medium Energy Ion Scattering (MEIS)*,
- *Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)*
- *Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)*.

El principio de medición de todas estas técnicas es el mismo. Un ion es lanzado hacia el material a analizar, y la radiación emergente (iones retrodispersados, iones de retroceso, emisión de rayos x o gammas, etc.) es detectada y analizada para obtener información acerca de la composición y concentración de los elementos presentes en la muestra. Las técnicas que usamos en este trabajo son RBS y ERDA. En ambas se usaron iones de Helio ( $\text{He}^{+4}$ ) a energías de 2MeV (RBS) y 8.5MeV (ERDA). Como mencionamos al principio del capítulo dependiendo de la energía  $E$  y masa  $M$  de los iones que inciden sobre una matriz sólida domina el poder de frenado nuclear ( $S_n$ ) o el electrónico ( $S_e$ ). En el rango de bajas energías (10-200 keV), normalmente domina el frenado nuclear. Iones ligeros a altas energías (del orden de MeV) usualmente pierden su energía por el poder de frenado electrónico. En el análisis de materiales con haces iónicos de átomos ligeros, como el He, las pérdidas de energías se dan principalmente debido al frenado electrónico ( $S_e$ ). Por lo tanto, en las capas cercanas a la superficie de la muestra (1-5  $\mu\text{m}$ ) no se crean un número significativo de defectos. Solo hasta el final de la trayectoria de los iones de He, cuando la energía de los iones es del orden de keV, y el frenado nuclear llega a ser importante, es cuando el daño en la matriz empieza aparecer. De manera que solo en esas regiones de alta profundidad la irradiación con iones de He causa daños en la matriz, y es por esto que a la técnica RBS la podemos considerar como no-destructiva. En las siguientes secciones explicaremos brevemente en qué consisten las técnicas de RBS y ERDA, y la información que podemos obtener con ellas.

#### ***2.4.4.1 RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry)***

La técnica RBS se basa en la colisión elástica de un haz de alta energía (MeV) de iones ligeros (usualmente partículas He ionizado) con los átomos cercanos a la superficie de la muestra a investigar. Se mide entonces con un detector la energía de las partículas alfas retrodispersadas elásticamente a un ángulo de dispersión fijo  $\Theta$  con respecto a la dirección del haz incidente (ver figura 2.7). La energía medida depende de la masa  $M$  del átomo dispersor presente en la matriz y de la profundidad  $d$  a la que se encuentre. La profundidad se determina calculando las pérdidas de energías de los iones incidentes al entrar en la matriz, y además la pérdida de energía al salir de la matriz después del proceso de dispersión. Esto permite obtener el perfil de concentración de los elementos que se encuentran en la superficie y hasta distancias del orden de 1-2 micrómetros debajo de la superficie.





**Figura 2.7** Principio de medición de la técnica RBS: iones incidente de energía  $E_0$  y masa  $M_1$ , colisionan elásticamente con los átomos que componen la matriz del material de estudio. Los iones son retrodispersados un ángulo  $\Theta$  con una energía  $E_1$  que es una función de la masa de los átomos en la matriz y de su profundidad dentro del sólido [11].

La identificación de elementos presentes en la matriz se realiza calculando el factor cinemático de dispersión  $K$ . Este factor se define como el cociente entre la energía del ion incidente antes de la colisión  $E_0$  y su energía después de la colisión  $E_1$  [12]:

$$K = \frac{E_1}{E_0} \quad (2.7)$$

el factor cinemático  $K$  se puede calcular considerando una colisión elástica entre el ion incidente y el átomo dispersor. Teniendo en cuenta la conservación de la energía y momento de las partículas en colisión se puede obtener la siguiente expresión [11, 12, 20]:

$$K(\Theta, M_1, M_2) = \left( \frac{M_1}{M_2 + M_1} \right)^2 \left( \cos\Theta + \sqrt{\left( \frac{M_2}{M_1} \right)^2 - \sin^2\Theta} \right)^2 \quad (2.8)$$

donde  $M_1$  es la masa del ion dispersado,  $M_2$  es la masa de átomo en la matriz, y  $\Theta$  es el ángulo de dispersión. Como puede deducirse de esta ecuación el factor cinemático es independiente de la energía del ion incidente, y solo depende de la razón de masas  $M_1/M_2$  y del ángulo de dispersión. Además  $K$  es más sensible a  $M_2$  si esta es mucho más grande que  $M_1$ , y para ángulos de dispersión grandes. Esta es la razón por la que normalmente los detectores en RBS son colocados a ángulos grandes ( $\sim 170^\circ$ ).

El número total de partículas retrodispersadas que llegan al detector es proporcional a la eficiencia de detección o rendimiento,  $\Delta Y_i$ , de los iones retrodispersados de una delgada capa ( $i$ ) de material de espesor  $\Delta d$ , la cual contiene una cantidad  $N_i$  de átomos. La expresión para el rendimiento  $Y$  está dada por [11, 20]:

$$\Delta Y_i(d) = N \cdot \Omega \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot \Delta d \cdot N_i \quad (2.9)$$

Es decir, depende del número total  $N$  de iones incidentes sobre la muestra, el tamaño y distancia del detector a la muestra, o sea, el ángulo sólido  $\Omega$  subtendido por el detector, la probabilidad de dispersión, que está dada por la sección diferencial eficaz de dispersión  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ , y la densidad de área  $N_i \Delta d$  (densidad volumétrica de los elementos en la capa atómica multiplicada por el ancho de la misma). La sección diferencial eficaz de dispersión está dada por la fórmula de Rutherford, que en el sistema de coordenadas del laboratorio tiene la forma [11, 12, 20]:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{Lab} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{16\pi\epsilon_0 E_0} \right)^2 \left( \frac{1}{\text{sen}^2\left(\frac{\Theta}{2}\right)} \right) \quad (2.10)$$

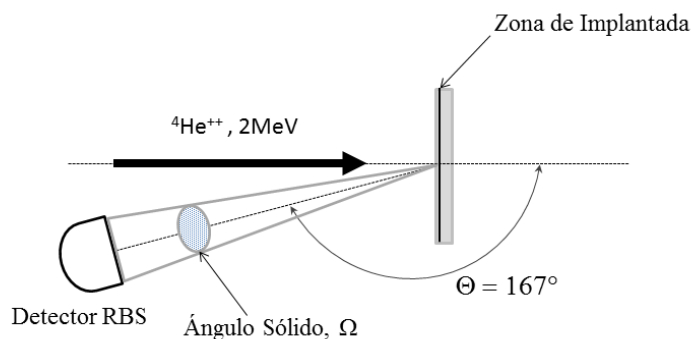
Donde  $Z_1$  y  $Z_2$  son los números atómicos del ion incidente y el átomo dispersor. Conociendo la sección diferencial eficaz de dispersión y el número de partículas que llegan al detector, se puede obtener la densidad de área  $N_i \Delta d$  de los elementos  $M_i$  en una capa de ancho  $\Delta d$  [11, 12, 20]:

$$N_i \Delta d = \frac{\Delta Y_i}{N \Omega \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_i} \quad (2.11)$$

Esto, por supuesto, tendrá unidades de átomos por unida de área. Para obtener la cantidad de átomos del elemento  $M_i$  por unidad de longitud tendríamos que dividir estas cantidades entre la densidad volumétrica de la capa.

### 2.4.4.2 Experimento RBS

El experimento RBS se realiza haciendo incidir un haz de partículas alfas ( $\text{He}^{+4}$ ) a energías de 2MeV sobre la muestra a analizar. La muestra es colocada de forma que el ángulo entre el haz de partículas alfas y la dirección normal a la superficie de la muestra sea cero. El detector está ubicado a un ángulo de  $167^\circ$ . Ver figura 2.8. Una vez obtenido el espectro RBS, que es un gráfico de Cuentas ( $Y_i$ ) vs Canales ( $E$ ). Este espectro es analizado con el programa RUMP, el cual usa las expresiones para el factor cinemático, sección eficaz de dispersión y los poderes de frenado electrónico y nuclear para simular el espectro de intensidades variando la composición atómica de un conjunto de capas de la muestra de estudio. Un parámetro importante a la hora de simular estos espectros es el número de iones incidentes sobre la muestra, el cual normalmente se mide en función de la carga total que llega a la muestra. Sin embargo, las muestras estudiadas en este trabajo consisten en una matriz de sílice amorfa, y la medición de la carga que llega al detector (número de partículas incidentes) se dificulta, ya que esta se debería medir en principio en función de la corriente a través de la muestra, pero al ser esta un aislante eléctrico la medida no es confiable. Una variación en el número de iones incidente solo cambia la intensidad del espectro RBS (ver expresión para  $\Delta Y_i$  de la sección anterior). Entonces, para determinar  $N$ , fijamos la composición de las capas atómicas para la sílice, el cual es un valor ya conocido, y ajustamos la intensidad del espectro variando el número de iones incidentes sobre la muestra. De esta manera se determina el número de partículas que inciden sobre la muestra.

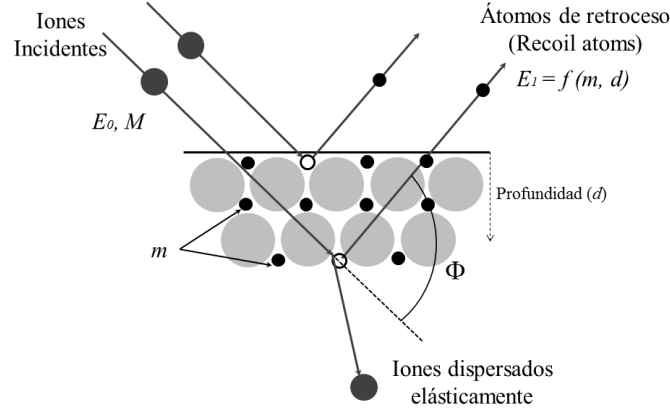


**Figura 2.8.** Montaje experimental usado en el análisis RBS.

### 2.4.4.3 ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)

La técnica ERDA se basa en la colisión elástica de un ion incidente de masa  $M$ , a ángulos rasantes (mayores a  $70^\circ$  con respecto a la normal de la muestra) y energías del orden MeV, contra un átomo de menor masa  $m$  ( $M > m$ ) presente en la muestra de estudio [11, 21].

Producto de esta colisión el átomo de masa  $m$  (*recoil atom*) es removido de la muestra con una energía  $E_I$  y alcanza el detector. Ver figura 2.9



**Figura 2.9.** Principio de medición de la técnica ERDA: iones incidentes de energía  $E_0$  y masa  $M$ , colisionan elásticamente con los átomos que componen la matriz del material de estudio y cuya presencia, y perfil en profundidad se desea conocer. La masa de estos últimos debe ser menor que la de los iones incidentes ( $m < M$ ). Los iones de masa  $m$  son expulsados de la muestra un ángulo de retroceso (*recoil atoms*)  $\Phi$ , con una energía  $E_I$  que es una función de la masa  $m$  de los átomos y de su profundidad  $d$  dentro del sólido [11].

La energía de los átomos de retroceso (*recoil atoms*) a un ángulo  $\Phi$  se puede calcular en función de la masa  $M$  del ion incidente y su energía  $E_0$  [11, 21]:

$$E_i = K_r E_0 = \frac{4Mm}{(M + m)^2} \cos^2 \Phi \cdot E_0 \quad (2.12)$$

La sección eficaz diferencial de dispersión está dada por [11, 21]:

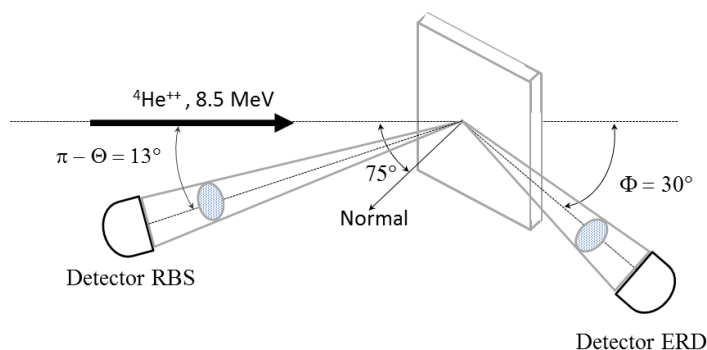
$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{Lab} = \left( \frac{Z_M Z_m e^2}{2E_0} \right)^2 \left( 1 + \frac{M}{m} \right) \left( \frac{1}{\cos^3(\Phi)} \right) \quad (2.13)$$

La técnica ERDA es un método de análisis conveniente para la detección de hidrogeno en una muestra usando iones de Helio,  $\text{He}^{+4}$ . Al igual que en RBS podemos extraer información de la composición de la muestra tomando un espectro de iones de retroceso  $\Delta Y_i(d)$  el cual contendrá información de la concentración de los elementos  $N_i$  presentes en una capa de ancho  $\Delta d$ .

#### 2.4.4.4 Experimento ERDA

El análisis con la técnica ERDA se realizó irradiando la muestra con partículas alfas ( $\text{He}^{+4}$ ) a una energía de 8.5 MeV. El ángulo de incidencia usado es de  $75^\circ$  con respecto a la normal de la muestra. El detector se ubica a un ángulo de  $30^\circ$  con respecto al haz incidente. Enfrente de la ventana del detector se coloca un filtro de Mylar de  $80\mu\text{m}$  de grosor, con el propósito de detener las partículas alfas retrodispersadas. Simultáneamente se mide un espectro RBS con un segundo detector. La medida simultánea RBS permite determinar el número de iones incidentes sobre la muestra en cada experimento realizado. Ver figura 2.10.

A energías de 8.5 MeV es muy probable que ocurran reacciones nucleares con los núcleos de los átomos que componen la matriz. Estas reacciones producen un fondo en el espectro ERDA que debe ser sustraído para obtener el espectro correspondiente solo a los iones de Hidrógeno de retroceso. Este fondo se determina ubicando una muestra de sílice virgen, es decir, sin irradiación con iones pesados (Ag, Au, Pt, o N) y sin ningún tratamiento térmico. Esta muestra tiene un contenido muy bajo de hidrogeno por ser de alta pureza, como mencionamos antes. Una vez procesado el espectro ERDA para obtener solo la señal de los hidrógenos de retroceso, se realiza una simulación del espectro usando el programa SIMNRA [22, 23]. Introducimos los parámetros del experimento, además del número de iones incidentes determinado con la medida RBS. Para simular el espectro ERDA se divide la muestra de estudio en capas atómicas, y en cada una de esas capas se tiene en cuenta también el porcentaje de iones de Si implantados en la muestra (determinado por el programa SRIM) y/o el de iones metálicos implantados (determinado por RBS). De esta manera la simulación del espectro ERDA nos dará la distribución en profundidad del hidrogeno en las muestras pero con relación a las implantaciones previamente realizadas sobre ellas.



**Figura 2.10.** Montaje experimental usado en el análisis ERD. El detector RBS permanece en la misma posición y ángulo que el mostrado también en la figura 2.8.

### 2.4.5 Microscopía Electrónica de Transmisión

Para obtener imágenes de los NCs-Si y las NPs-metálicas nucleadas al interior de sílice se usó la técnica de microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy, TEM). Información detallada del funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión se puede encontrar en las referencias [24-26]. En este trabajo se usó un microscopio JEOL 2010FEG equipado con un sistema GATAN Digital Micrograph para la adquisición de imágenes operando a un voltaje de aceleración de 200KV. Para observar NPs embebidas en sílice con TEM es necesaria que la muestra de estudio tenga un espesor de menos de 100nm. El espesor de las muestras de sílice usadas en este trabajo es de 1mm. Por tanto, para ver las NPs embebidas dentro de la matriz, es necesario reducir el espesor de la muestra. Para realizar esto, primero se hace un devastado mecánico con lijas de agua, para reducir el espesor a un tamaño del orden de micrómetros. Finalmente, se utiliza un PIPS (Precision Ion Polishing System), el cual erosiona la muestra con un bombardeo de iones de Ar (energías del orden de KeV). Esto permite obtener el espesor necesario para observar la muestra con TEM. Una explicación más detallada de la metodología de preparación de las muestras se encuentra en la referencia [24]. Las NPs se observaron usando la técnica denominada contraste Z, la cual permite obtener imágenes de NPs embebidas en matrices de sílice debido a la diferencia entre el número atómico  $Z_{\text{NP}}$  de las NPs y el número atómico de los átomos que componen la matriz,  $Z_{\text{Si}}$ , y  $Z_{\text{O}}$ .

## REFERENCIAS

- [1] K.A. Littau, P.J. Szajowski, A.J. Muller, A.R. Kortan and L.E. Brus, "A Luminescent Silicon Nanocrystal Colloid via a high-temperature aerosol reaction", *Journal of Physical Chemistry*, vol. **97**, pp. 1224-1230, 1993.
- [2] S. Hayashi, S. Tanimoto and K. Yamamoto, "Analysis of surface oxides of gaseous evaporated Si small particles with infrared spectroscopy, high resolution electron microscopy, and x-ray photoemission spectroscopy", *Journal of Applied Physics*, vol. **60**, No.10, pp. 5300-5308, 1990.
- [3] Q. Zhang, S.C. Bayliss and D.A. Hutt, "Blue Photoluminescence and Local Structure of Si Nanostructure of Si nanostructures embedded in SiO<sub>2</sub> matrices", *Applied Physics Letter*, vol. **66**, No.15, pp. 1977-1979, 1995.
- [4] S. Furukawa and T. Miyasato, "Quantum Size Effect on the Optical Band Gap of microcrystalline Si:H", *Physical Review B*, vol. **38**, no. 8, pp.5726-5729, 1988.
- [5] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt and J. Blasing, "Size-controlled Highly Luminescent silicon nanocrystal: A SiO/SiO<sub>2</sub> superlattice Approach", *Applied Physics Letters*, vol. **80**, no. 4, pp. 661-663, 2002.
- [6] E. Werwa, A. A. Seraphin, L.A. Chiu, C. Zhou and K.D. Kolenbrander, "Synthesis and Processing of silicon nanocrystallites using a pulsed laser ablation supersonic expansion method", *Applied Physics Letters*, vol. **64**, no. 14, pp. 1821-1823, 1994.
- [7] C. F. Lin, W.T. Tseng and M.S. Feng, "Formation and Characteristics of Silicon Nanocrystals in Plasma-Enhanced-Chemical-Vapor-Deposited Silicon-Rich Oxide", *Journal of Applied physics*, vol. **87**, No. 6, pp. 2808-2815, 2000.
- [8] L.A. Nesbit, "Annealing characteristics of Si Rich SiO<sub>2</sub> films", *Applied Physics Letters*, vol. **46**, No. 1, pp. 38-40, 1985.
- [9] Z.H. Lu, D.J. Lockwood, J.-M. Baribeau, "Quantum confinement and light emission in SiO<sub>2</sub>/Si superlattices", *Nature*, vol. **378**, pp. 258-260, 1995.
- [10] T. Shimizuwayama, A. Nakao and K. Saitoh, "Visible Photoluminescence in Si+Implanted Thermal Oxide Films on Crystalline Si", *Applied Physics Letters*, vol. **65**, no. 14, pp. 1814-1816, 1994.
- [11] Ion Beam in Materials Processing and Analysis, Bernd Schmidt and Klaus Wetzig, Ed. Springer, 2013.
- [12] Backscattering Spectrometry, Wei-Kan Chu, James W. Mayer and Marc-A. Nicolet, Ed. Academic Press, 1978.
- [13] Web page [www.srim.org](http://www.srim.org).

[14] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, “SRIM-the stopping and range of ions in matter (2010)”, *Nuclear Instruments and Method B*, vol. **268**, pp. 1818-1823, 2010.

[15] J. Roiz, A. Oliver, E. Muñoz, L. Rodríguez-Fernández, J. M. Hernández, J. C. Cheang-Wong., “Modification of the optical properties of Ag-implanted silica by annealing in two different atmospheres,” *Journal of Applied Physics*, vol. **95**, pp. 1783-1791, 2004.

[16] Rodríguez-Iglesias, Vladimir; Peña, Ovidio; Silva-Pereyra, Héctor Gabriel; Rodríguez-Fernandez, Luis; Kellermann, Guinther; Cheang-Wong, Juan Carlos; Crespo-Sosa, Alejandro; Oliver, Alicia. “Elongated Gold Nanoparticles Obtained by Ion Implantation in Silica: Characterization and T-Matrix Simulations”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. **114**, pp. 746 – 751, 2010.

[17] J. Garcia Sole, “An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids”, John Wiley & Sons, Ltd., 2005.

[18] J Linnros, N Lalic, A Galeckas, and V Grivickas, “Analysis of the stretched exponential photoluminescence decay from nanometer-sized silicon crystals in SiO<sub>2</sub>”, *Journal of Applied Physics*, vol. **86**, no. 11, pp. 6128-6134, 1999.

[19] O. Guillois, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, G. Ledoux and F. Huisken, “Photoluminescence decay dynamics of noninteracting silicon nanocrystals”, *Journal of Applied Physics*, vol. **95**, no. 7, pp. 3677-3682, 2004.

[20] J.A. Leavitt, L.C. McIntyre Jr., M.R. Weller, “Backscattering Spectrometry”, *Handbook of Modern Ion beam Materials Analysis*, Edited by J.R. Tesmer, M. Nastasi, Materials Research Society, Pittsburgh, 1995.

[21] J.C. Barbour and B.L. Doyle, “Elastic Recoil Detection:ERD”, *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, Edited by J.R. Tesmer, M. Nastasi, Materials research Society, Pittsburgh, 1995.

[22] M. Mayer, SIMNRA User's Guide, Technical Report IPP9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, 1997.

[23] M. Mayer, SIMNRA, a Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA, Proceedings of the 15th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry, J. L. Duggan and I.L. Morgan (eds.), *American Institute of Physics Conference Proceedings*, vol. **475**, 541, 1999.

[24] H. G. Silva-Pereyra, “Estudio de los mecanismos de deformación de nanopartículas de Au embebidas en sílice, producida por irradiación con iones” Tesis Doctorado, UNAM, 2010.



[25] David B. Williams and C. Barry Carter, “Transmission Electron Microscopy”, Plenum Press New York, 1996.

[26] L. Reimer, H. Kohl. “Transmission Electron Microscopy. Physics of Image Formation”, Springer Series in Optical Science, Fifth Edition, 2008.

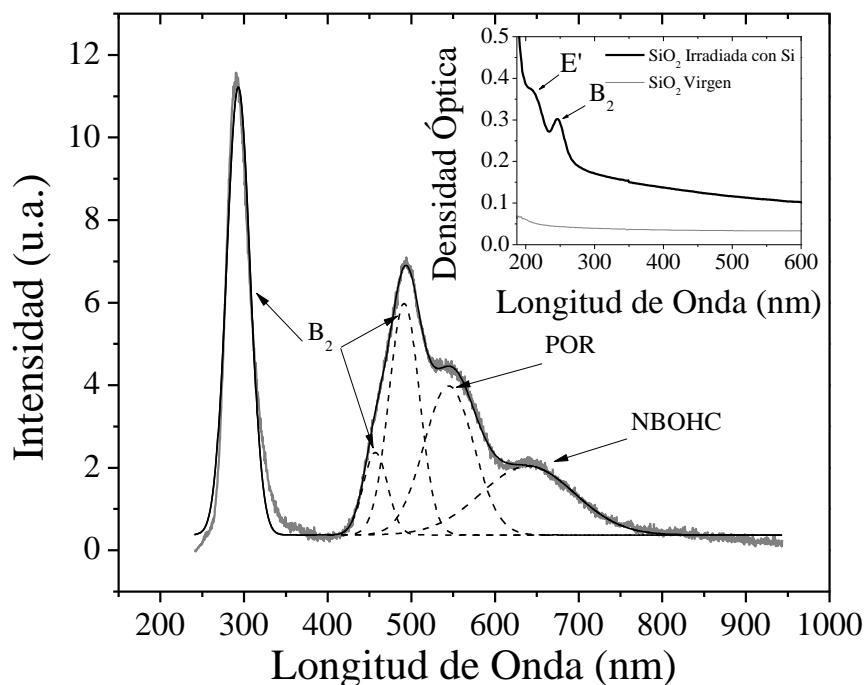


### **3. Síntesis de NCs-Si en SiO<sub>2</sub> y sus propiedades de absorción y emisión de luz.**

Los NCs-Si en SiO<sub>2</sub> son muy sensibles a los métodos de síntesis y tiempos de recocido. De ahí la importancia de encontrar métodos de síntesis más simples y eficientes en la producción de un sistema de NCs-Si, que además maximice su eficiencia de FL. En este capítulo abordaremos los pasos hacia la síntesis de NCs-Si en SiO<sub>2</sub> por el método de implantación de iones. La implantación de iones no solo introduce átomos al interior de un sólido, sino que en ese proceso, puede cambiar las propiedades mismas de la matriz debido al daño causado por la implantación. Examinaremos cómo ese daño, y el subsecuente tratamiento térmico para nuclear los NCs-Si, también influye en la FL final del sistema de NCs-Si.

#### **3.1 Implantación de iones y creación de defectos**

Durante la implantación de iones en una matriz de sílice (SiO<sub>2</sub>) el haz incidente interactúa con los átomos y electrones que la conforman. El proceso de interacción ocurre en una escala de tiempo de picosegundos y en una escala de longitudes de hasta nanómetros. Dependiendo de la energía, el haz incidente produce dos tipos de defectos: (1) a bajas energías de implantación, donde predomina el frenamiento nuclear, ocurre una mayor cantidad de desplazamientos de átomos de sus sitios de red (creación de vacancias), y (2) a altas energías, donde predomina el frenamiento electrónico, se induce la formación de los llamados defectos auto-atrapados (Self-Trapped Excitons, STE). A estas energías la interacción del ion incidente con SiO<sub>2</sub> causa excitaciones electrónicas que promueven electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, creando un hueco en la banda de valencia. Cuando un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia permanecen unidos por interacción coulombiana, se les denomina un excitón. Este excitón puede quedar atrapado en una distorsión de la red, y entonces se le denomina excitón auto-atrapado (Self-Trapped Exciton, STE). La producción de STEs está relacionada con la presencia de defectos propios de la matriz de sílice (antes de la irradiación con iones, tales como vacancias de oxígeno o silicio), o por la acumulación de defectos inducidos por la irradiación de iones. Pero también STEs pueden ser atrapados en una distorsión de la red creada por el excitón mismo. La mayoría de estos defectos absorben y emiten luz en el UV, y espectro visible, y por décadas han sido estudiados y clasificados [1].

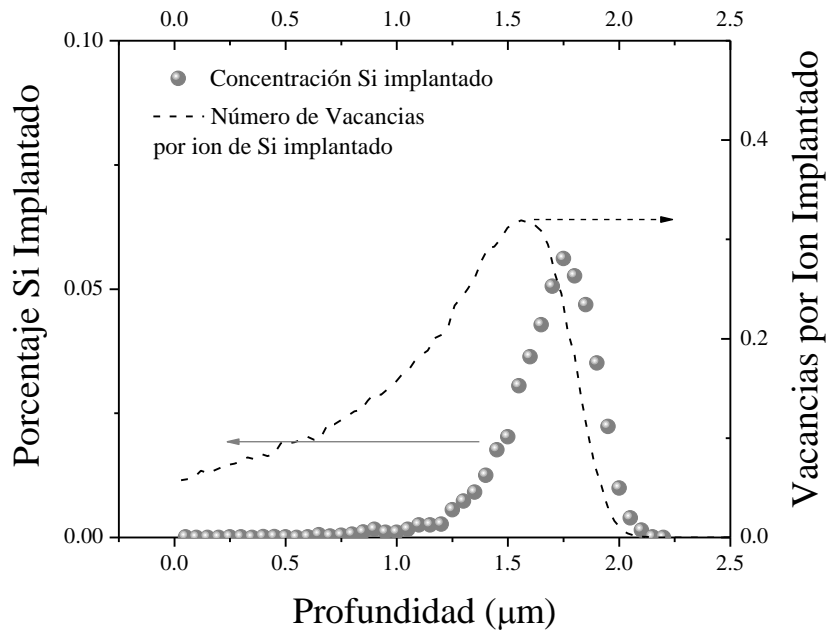


**Figura 3.1.** Espectro de FL (línea gris) en una muestra de SiO<sub>2</sub> irradiada con iones de Si a 1.5 MeV. El gráfico inserto muestra el espectro de absorción óptica sobre la misma muestra (curva negra) y sobre una muestra de SiO<sub>2</sub> sin irradiación con iones de Si (virgen). El espectro de FL se obtuvo usando una longitud de onda de excitación de 250 nm.

En la figura 3.1 se puede observar el espectro de fotoluminiscencia de una muestra de SiO<sub>2</sub> que ha sido irradiada con iones de Si a 1.5 MeV. La irradiación a estas energías produce defectos luminiscentes cuyas bandas de emisión son las que se muestran en la figura 3.1. La banda de emisión en 289, 450 y 489 nm corresponden a defectos producidos por vacancias de oxígeno, también conocidos como defectos B<sub>2</sub> ( $\equiv\text{Si}:\text{Si}$ ) de la matriz [2-5]. La banda de emisión a 650 nm es atribuida a defectos NBOHC (Non-bridging Oxygen hole center,  $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ ). Finalmente, la banda a 550 nm ha sido menos estudiada pero algunos autores la atribuyen a defectos POR (peroxy radical,  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\cdot$ ), o, también, a muy pequeños nanocristales de silicio creados en regiones de la matriz con bajo contenido de oxígeno, el cual fue desplazado como producto de la irradiación [6-10]. El gráfico inserto en la figura 3.1 muestra el espectro de absorción óptica el cual tiene dos bandas de absorción muy definidas en 211 y 247 nm y corresponden a defectos E' ( $\equiv\text{Si}\cdot$ ) y B<sub>2</sub> [7].

### 3.2 Síntesis de Nanocristales de Si

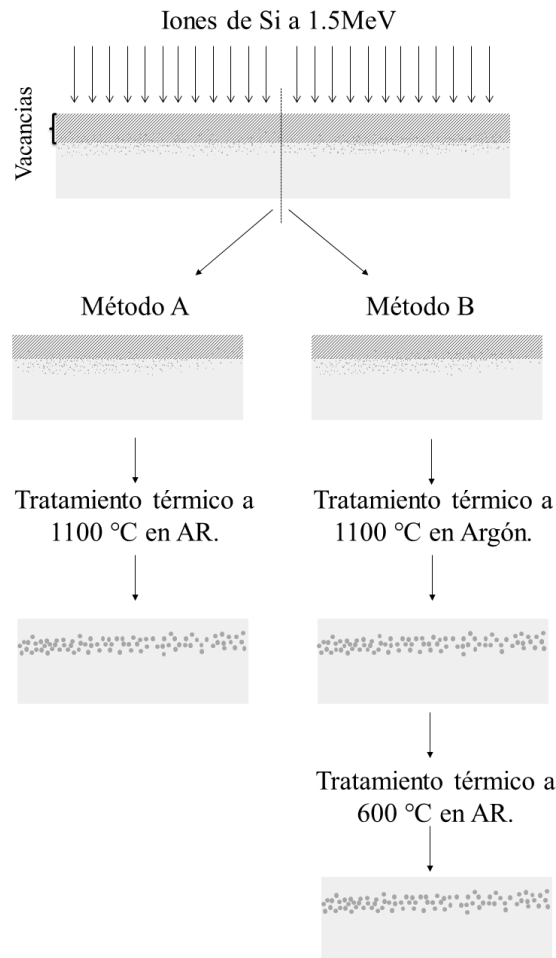
La implantación de iones de Si a 1.5 MeV da como resultado una distribución de átomos de Silicio implantados que está comprendida principalmente entre 1 y 2 μm, tal como se puede observar en la figura 3.2. El porcentaje de Silicio implantado con respecto a los átomos que componen la matriz alcanza un máximo de 5.6 % cerca de 1.7 μm por debajo de la superficie de la sílice. La figura 3.2 también muestra el número de vacancias totales producidas en la matriz de SiO<sub>2</sub> por cada ion implantado.



**Figura 3.2** Cálculo con el programa SRIM del porcentaje de átomos de Si implantados, con respecto a los que componen la matriz sin implantación, en función de la profundidad medida a partir de la superficie de la muestra. La curva punteada son las vacancias totales que se producen en la matriz de SiO<sub>2</sub> por cada ion implantado, también calculadas con SRIM.

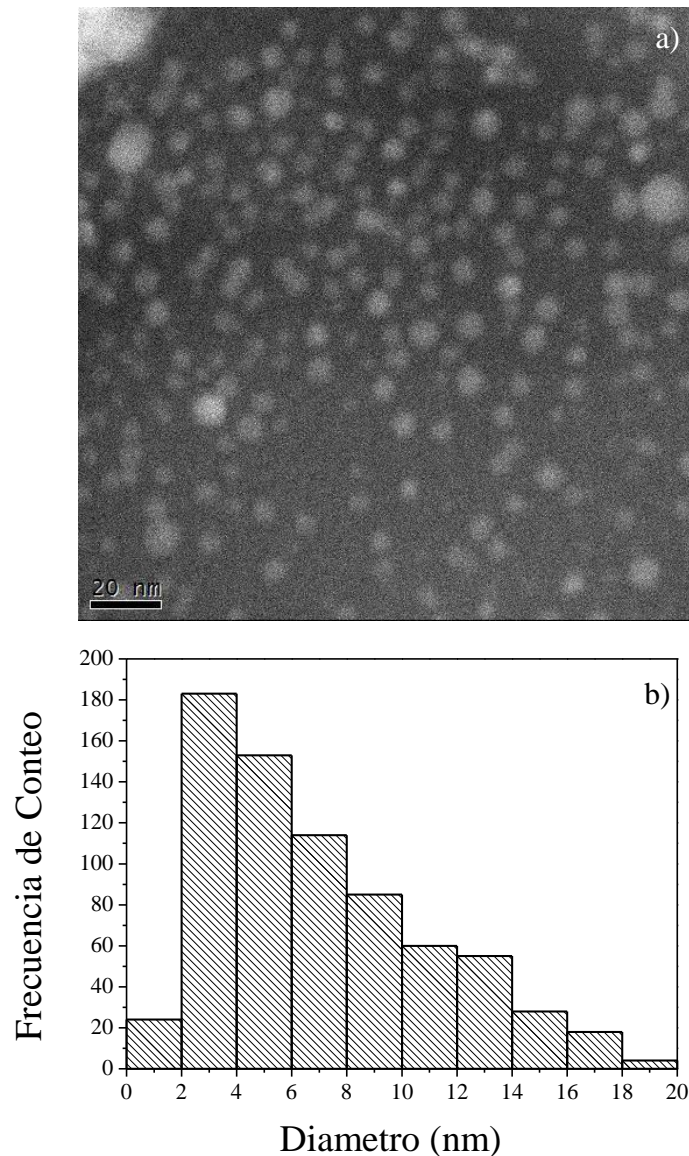
La nucleación de nanocristales de silicio a partir de esta solución supersaturada de átomos de silicio ocurre de manera espontánea calentando a temperaturas del orden de 1100°C. La atmósfera bajo la que se realiza este tratamiento térmico es fundamental para obtener una óptima intensidad de fotoluminiscencia de los NCs-Si. Usualmente en la literatura científica se hornea primero a 1100°C en una atmósfera inerte (por ejemplo, Argón), y posteriormente se realiza un tratamiento térmico a 600°C en una atmósfera con hidrógeno molecular, para pasivar defectos en la superficie de los NCs-Si y aumentar su emisión de FL [11-15]. Otro método de síntesis, el cual hemos empleado en este trabajo, consiste en realizar la nucleación y pasivación horneando la muestra implantada a 1100 °C bajo una atmósfera con contenido de hidrogeno, o atmósfera reductora AR (50% H<sub>2</sub> + 50% N<sub>2</sub>). Este

método ha sido prácticamente desechado en la literatura científica como menos eficiente en la síntesis de NCs-Si emisores de luz [13, 14]. En la figura 3.3 tenemos un diagrama que ilustra la preparación de las muestras para examinar estos dos métodos de síntesis de NCs-Si en SiO<sub>2</sub>.



**Figura 3.3** Diagrama que ilustra la preparación de las muestras para examinar dos métodos de nucleación de NCs-Si en SiO<sub>2</sub>.

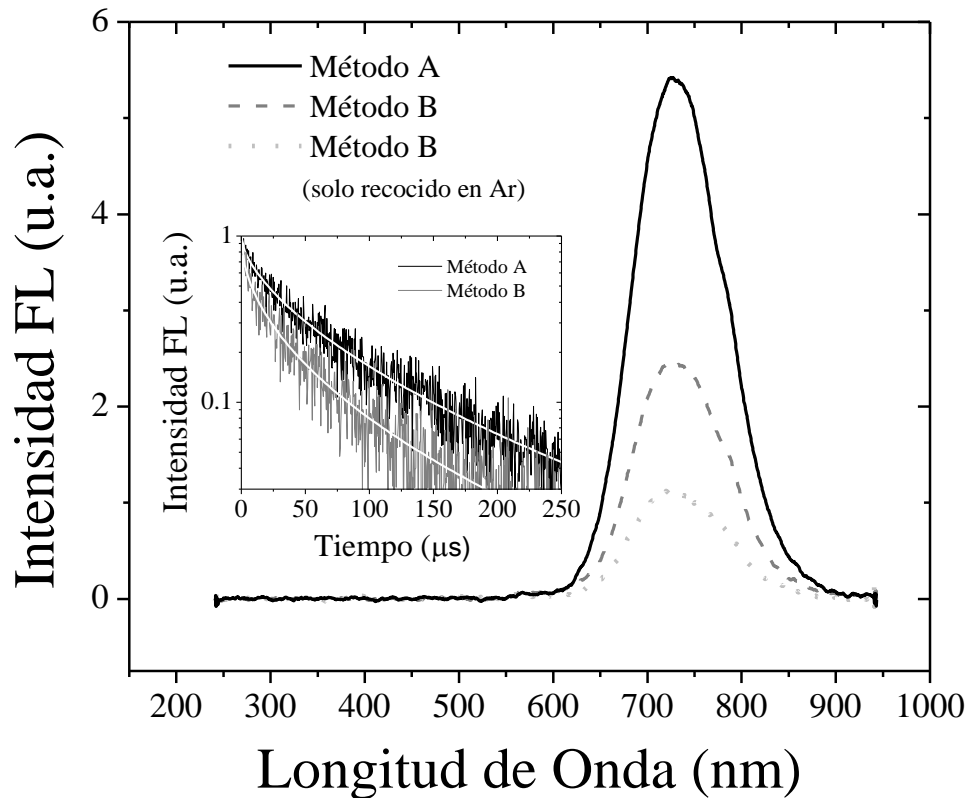
En la figura 3.4.a se muestra una micrografía electrónica de una muestra de NCs-Si en SiO<sub>2</sub>, preparadas por el método A. En la figura 3.4.b hemos realizado un histograma que gráfica la frecuencia de conteo (abundancia) de NCs de un cierto tamaño. La distribución de tamaños de acuerdo a estas micrografías TEM es bastante ancha y va desde 1 hasta 20 nm. Sin embargo, existe una inmensa mayoría de NCs pequeños con tamaños de 1-4 nm. Por otro lado, sabemos que el tamaño máximo para que exista confinamiento cuántico y, por tanto, emisión de luz en NCs-Si debe ser de 10nm.



**Figura 3.4.** a) Micrografía TEM panorámica que muestra una amplia variedad de tamaños de NCs-Si, b) Histograma con la frecuencia de conteo de NCs-Si de un determinado tamaño, o diámetro. El conteo se realizó sobre un conjunto de más de 400 micrografías similares a la mostrada en la parte a).

En la figura 3.5 se puede observar el espectro de FL de las muestras con NCs-Si nucleados según el método A y B. Es claro a partir de estos resultados que el método A es un método más eficiente en la nucleación y pasivación de NCs-Si comparado con el método B. Este resultado puede explicarse teniendo en cuenta el daño (vacancias) causados en la matriz de SiO<sub>2</sub> por la irradiación de los iones de Si; cuando se realiza el tratamiento térmico en AR a 1100°C en la muestra preparada por el método A, el daño en la matriz facilita la difusión

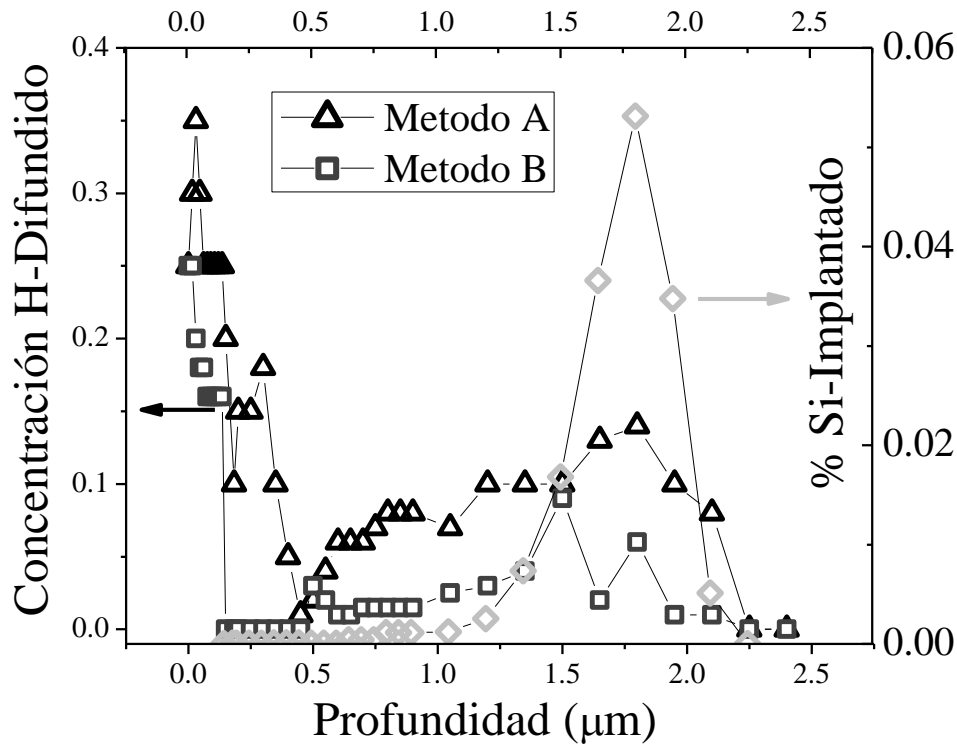
del hidrógeno, e incluso el nitrógeno, contenidos en la atmósfera hacia el interior de la matriz. En la figura 3.2 podemos ver que el daño es incluso mayor en las cercanías del pico de mayor concentración de iones de Si implantados.



**Figura 3.5** Espectros de FL de muestras con NCs-Si preparadas según el método A y B. En el gráfico inserto se puede observar la curva de decaimiento de FL de las muestras.

Por otro lado, en la muestra preparada por el método B, el primer tratamiento térmico se realiza en atmósfera inerte (Argón) a 1100°C. A esta temperatura el daño producido en la matriz se revierte, pero también hay nucleación de NCs-Si en la matriz, como puede constatarse por la presencia de su espectro de FL (línea gris punteada en la figura 3.5). Sin embargo, cuando esta misma muestra se somete a un segundo tratamiento térmico en AR el hidrógeno presente en la atmósfera se difunde en una menor cantidad que en el caso de una matriz con daños por la irradiación de iones. En la figura 3.6 tenemos el resultado de una medida del perfil de concentración de hidrógeno con la técnica ERDA. De esos resultados es claro que hay una relación directa entre las concentraciones de hidrógeno medidas en las muestras A y B, y su intensidad de FL. Una mayor concentración de hidrógeno en la muestra A tiene como resultado una mayor pasivación de defectos en la superficie de los NCs-Si, y por tanto, una mayor intensidad de FL.





**Figura 3.6** Perfil de concentración de hidrógeno medido en función de la profundidad con la técnica ERDA. Los triángulos y cuadrados corresponden a las muestras A y B, respectivamente. También se muestra el perfil de concentración del Si implantado calculado con el programa SRIM

En ambos tipos de muestra (A y B), vemos de la figura 3.6, una gran cantidad de hidrógeno en la superficie (entre 0 y 0.2 μm), pero esta concentración disminuye a mayores profundidades en la muestra. En el rango comprendido entre 0.5 y 2.2 μm podemos ver una acumulación de hidrógeno, que se superpone espacialmente con el perfil de concentración del Si implantado calculado usando el programa SRIM. Un resultado similar fue reportado antes en muestra con NCs-Si, y se explicó considerando que la interface SiO<sub>2</sub>/Si de cada NCs-Si puede atrapar hidrógeno, lo cual conlleva a la pasivación de defectos en la superficie de los NCs [11-15]. La concentración de hidrógeno en SiO<sub>2</sub> depende del número de sitios disponibles en su estructura que puedan ser ocupados por los átomos de hidrógeno [16]. Este número de sitios disponibles normalmente no es una variable para una matriz de SiO<sub>2</sub>, y es más grande en SiO<sub>2</sub> amorfo (como el usado en este trabajo), que en forma cristalina (cuarzo) [16]. Sin embargo, la implantación de iones de Si en SiO<sub>2</sub>, y en general la implantación de cualquier tipo de átomos, crea vacancias en la matriz, y esto modifica directamente el número de sitios disponibles para disolver hidrógeno en su interior. Como resultado de esto, una gran cantidad de hidrógeno puede difundirse hasta la región dentro de la sílice donde se han nucleado los NCs-Si.

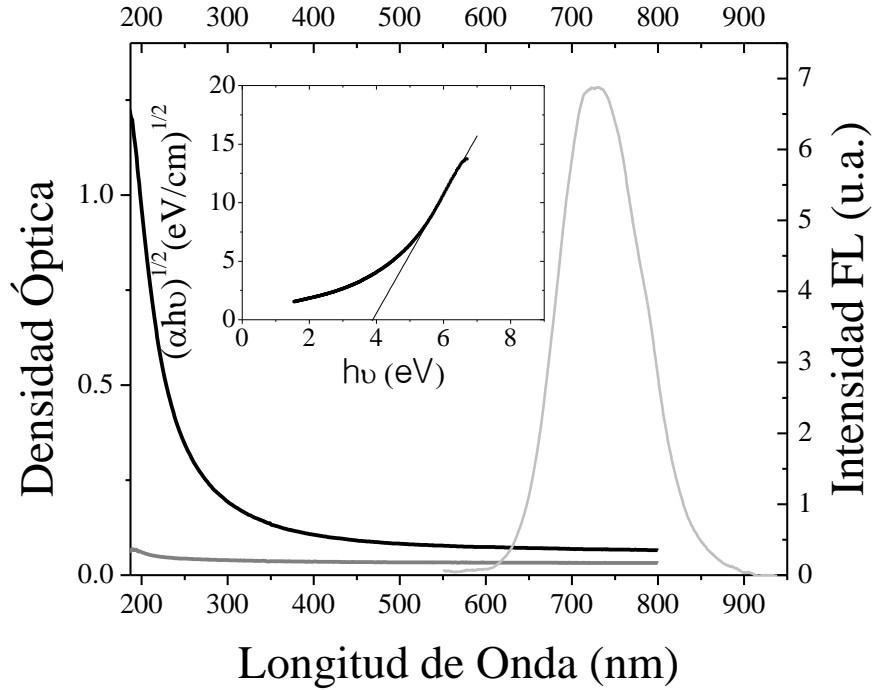
Por otra parte, podemos notar en los resultados de la figura 3.6 que la distribución espacial de hidrógeno es más ancha que la distribución teórica del perfil de concentración de Si implantado. Además, hay una notable cantidad de hidrógeno en el rango comprendido entre los 0.5 y 1.5  $\mu\text{m}$ , donde la cantidad de Si implantado es pequeña. Como se ha explicado antes [17], esto puede explicarse considerando que la cantidad de hidrógeno retenido es proporcional al área superficial de los nanocristales; los NCs-Si más pequeños se nuclean muy probablemente en regiones de la matriz donde la cantidad de Si implantado es pequeña. Los cálculos con el programa SRIM indican que la distribución del Si implantado es un poco asimétrica, y se esperaría que una gran cantidad de NCs-Si pequeños se formen a profundidades menores a 1.5  $\mu\text{m}$ . No obstante una gran cantidad de Si se implantó a mayores profundidades, muchos de esos iones forman parte del volumen de NCs-Si grandes. En contraste, los NCs-Si pequeños tienen una razón superficie/volumen que es mucho más grande. De manera que el número de átomos de hidrógeno atrapados por átomo de Si implantado es mucho mayor en una región con NCs-Si pequeños, que en una región con NCs-Si más grandes [17].

En el gráfico inserto en la figura 3.5 podemos observar las curvas de decaimiento de la intensidad de FL en función del tiempo para las muestras preparadas según el método A y B. La intensidad de FL decae más rápidamente en la muestra preparada según el método B. Esto significa que el tiempo de vida de FL,  $\tau_{PL}$ , es mayor en la muestra A. Como mencionamos en la sección de métodos experimentales, las curvas de decaimiento de FL de NCs-Si se ajustan a una curva exponencial estrecha, la cual tiene dos parámetros de ajuste, el tiempo de vida de FL,  $\tau_{FL}$ , y el parámetro adimensional  $\beta$ . De acuerdo al ajuste por mínimos cuadrados para la muestra B el valor de  $\tau_{FL}$  es de  $(16 \pm 1)$   $\mu\text{s}$  y el valor de  $\beta$  es de  $(0.51 \pm 0.03)$ . Y para la muestra A el valor de  $\tau_{FL}$  es de  $(38 \pm 2)$   $\mu\text{s}$  y el valor de  $\beta$  es de  $(0.61 \pm 0.03)$ . El aumento en el tiempo de vida está relacionado con una disminución de las tasas de decaimiento no-radiativas en los NCs-Si. Ver sección 2.4.2 en el capítulo de métodos experimentales. Esta disminución en las tasas de decaimiento no radiativas es consecuencia de una mejor pasivación de defectos en la superficie de los NCs-Si. Y esta mejor pasivación de defectos se da por una mayor cantidad de gases (hidrógeno y/o nitrógeno) difundidos al interior de la matriz de la muestra preparada según el método A.

De aquí en adelante, todas las muestras con NCs-Si en SiO<sub>2</sub> que se mencionen, a menos que explícitamente se indique lo contrario, han sido preparadas según el método A explicado arriba.

### **3.3 Absorción óptica y dinámica de emisión de NCs-Si en SiO<sub>2</sub>**

En la figura 3.7 podemos observar el espectro de absorción óptica de una muestra de sílice virgen (sin implantación de iones), y el de una muestra con NCs-Si que ha sido preparada según el método A explicado antes. La absorción aumenta drásticamente para longitudes de onda de excitación en el UV.



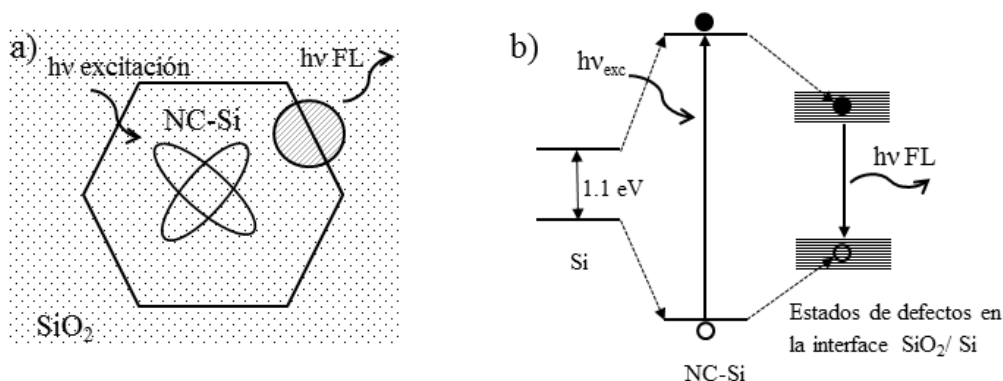
**Figura 3.7** Espectro de absorción óptica de una muestras de NCs-Si en SiO<sub>2</sub>. El espectro de FL (curva gris) también se muestra en la figura para su comparación. El gráfico inserto muestra un gráfico típico para obtener el gap de Tauc a partir de las medidas de absorción óptica.

A partir de la curva de absorción es posible calcular el gap de Tauc, el cual es una expresión empírica para estimar el tamaño del gap óptico en semiconductores amorfos [18]. La expresión para el gap Tauc es:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E)^2 \quad (3.1)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h\nu$  es la energía de los fotones que inciden sobre el sistema,  $B$  es una constante que depende de la densidad de estados electrónicos, y  $E$  es el valor del gap óptico. A partir de esta expresión, y su linealización, podemos estimar el tamaño del gap óptico “efectivo” de la capa de NCs-Si más la matriz de sílice que los contiene. En el gráfico inserto en la figura 3.7 vemos que el intercepto de la parte lineal de los datos con el eje de las abscisas es de alrededor de 3.88 eV (~319 nm). No obstante, este valor debe considerarse como un valor medio entre el gap óptico de los NCs-Si y el de la matriz de sílice que los rodea. El gap óptico del Si de bulto, es de aproximadamente 1.1 eV (~1127 nm). Sin embargo, este valor del gap óptico aumenta cuando el tamaño del silicio se reduce a nanómetros, y su valor depende del tamaño del nanocrystal de silicio. En general, se encuentra en la literatura que para nanocristales de silicio comprendidos entre tamaños de 1 a 8 nm de diámetro, el valor del gap óptico varía entre 1.3 a 3.5 eV (953-354 nm) [11, 19-22]. La energía del gap óptico es entonces la energía mínima que debe tener el fotón

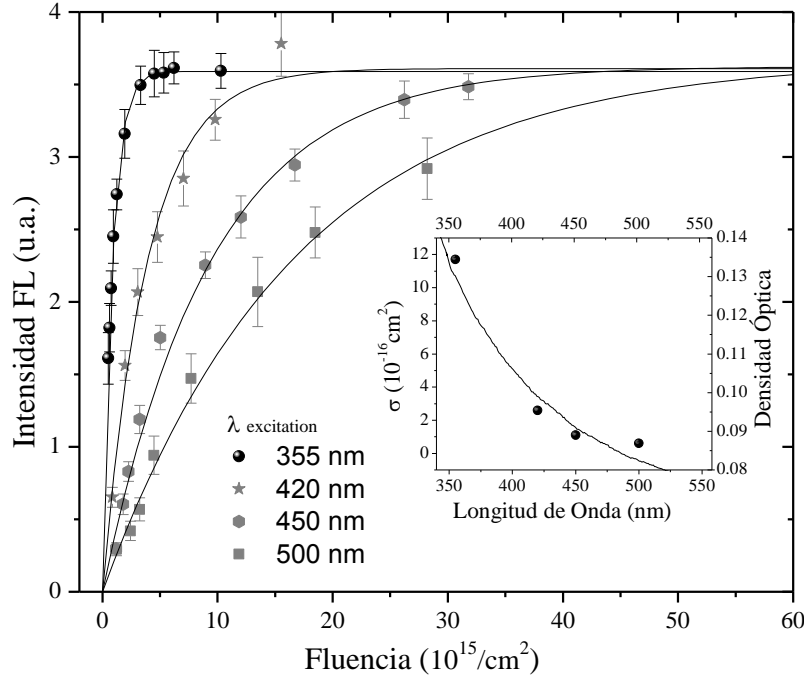
incidente para promover un electrón de la banda de valencia a la de conducción del nanocrystal de silicio. La energía de emisión de luminiscencia puede ser igual, o incluso menor, que el ancho de energía del gap óptico si consideramos que la emisión de luminiscencia se da entre estados introducidos en el gap óptico del NC por los enlaces que se forma entre la superficie del nanocúmulo y otros átomos (Oxígeno, Hidrógeno o Nitrógeno). En el diagrama de la figura 3.8 se ilustra un modelo para el proceso de absorción y emisión de luz en un NCs-Si con estados de defectos o estados de interface.



**Figura3.8** Procesos de Absorción y FL en NCs-Si. a) La absorción puede ocurrir entre estados de energía del NCs-Si. Mientras que la emisión de FL se da entre estados de superficie. b) El electrón en la banda de conducción se desexcita no-radiativamente hacia los estados de interface en la banda prohibida del nanocrystal. La emisión de FL se daría entonces entre estados de superficie, y a una menor energía (mayor longitud de onda). Diagrama tomado de la referencia [18].

La emisión en NCs-Si ocurre entonces entre estados de interface que se ubican dentro del gap de energía del NC-Si. Mientras que la absorción se da entre estados electrónicos del NC-Si. Estos últimos tienen una mayor diferencia de energía.

A partir de los resultados en la figura 3.9, intensidad de emisión vs. afluencia de excitación, podemos extraer información de la sección transversal de absorción de los NCs de Si, y el nivel máximo de emisión de los NCs, denominado régimen de saturación, donde, como veremos, la emisión solo depende del número total de NCs excitados y su eficiencia cuántica.



**Figura 3.9** Curvas de saturación de FL para muestras con NCs-Si en SiO<sub>2</sub>. El gráfico inserto muestra la sección transversal de excitación de cada una de las curvas de saturación de FL y la densidad óptica de las muestras.

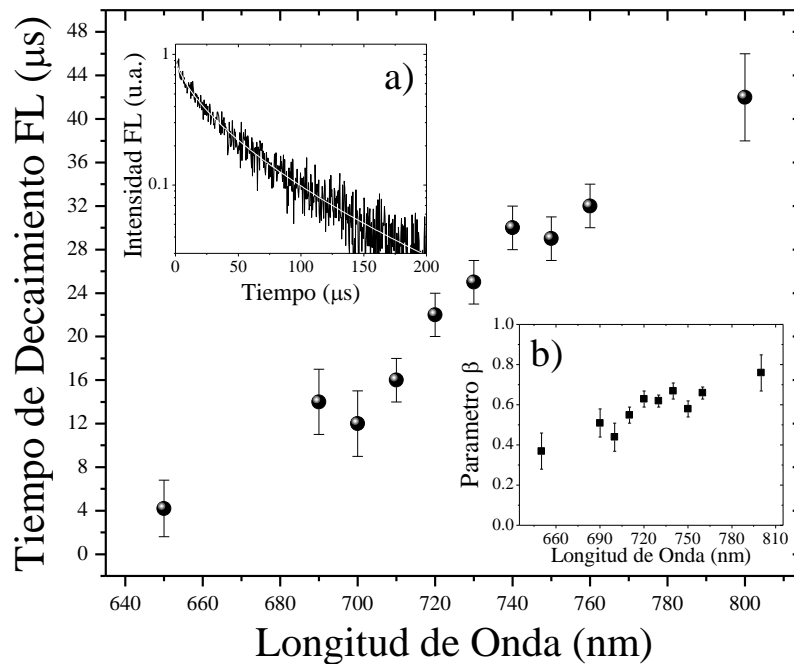
Como podemos observar en los gráficos de la figura 3.9 la emisión de FL de los NCs-Si aumenta conforme aumentamos la fluencia de excitación láser, es decir, el número de fotones que inciden sobre la muestra por unidad de área. Sin embargo, más allá de un cierto valor de afluencia de excitación láser, la intensidad de FL no incrementa más, o sea, alcanza un valor de saturación. Este valor de saturación es el mismo independiente de la longitud de onda de excitación. Usando un modelo teórico simple de un conjunto  $N$  de emisores de dos niveles, la intensidad de FL de éstos en función de afluencia de excitación láser, da como resultado [23-25]:

$$I_{em} = N\eta(1 - e^{-\sigma_{exc}\Phi}) \quad (3.2)$$

Donde  $\Phi$  es la afluencia de excitación láser,  $\eta$  es la eficiencia cuántica de FL, y  $\sigma_{exc}$  es la sección transversal de excitación de los NCs-Si. De esta ecuación es posible ver que para fluencia muy grandes ( $\Phi \rightarrow \infty$ ) el nivel de saturación de FL está determinado por el producto  $N\eta$ , es decir, el número total de emisores multiplicados por su eficiencia cuántica de FL. El ajuste de esta ecuación a los datos experimentales de la figura 3.9 está representado por las curvas continuas que atraviesan cada conjunto de datos. En el régimen

de bajas afluencias de excitación es posible notar que la pendiente de cada curva aumenta conforme disminuimos la longitud de onda de excitación. Esto indica que la sección transversal de excitación de los NCs-Si es mayor a menores longitudes de onda. En el gráfico inserto de la figura 3.9 se superponen los valores de  $\sigma_{exc}$  obtenidos para cada ajuste de la ecuación para  $I_{em}$  a los datos experimentales, con las mediciones de densidad óptica de la muestra. Los valores de excitación  $\sigma_{exc}$  siguen la misma tendencia observada antes con el experimento de absorción óptica, es decir, hay un gran aumento de la absorción óptica de los NCs-Si para longitudes de excitación cortas y/o cercanas al UV.

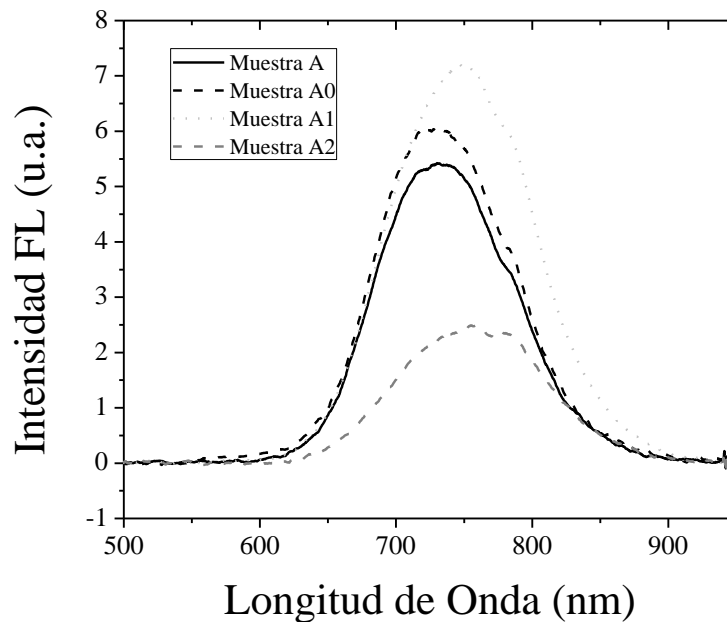
En la figura 3.10 hemos realizado un conjunto de mediciones de tiempos de vida de FL sobre la muestra con NCs-Si. Se seleccionaron varias longitudes de onda de emisión del espectro de FL (comprendido entre 600 y 900 nm), y se evaluó el decaimiento de su señal como función del tiempo. En el gráfico inserto a) se muestra la curva de decaimiento de FL para la longitud de onda de emisión de 720 nm. El gráfico inserto b) muestra los valores de ajuste  $\beta$  para cada longitud de onda de emisión. El tiempo de vida de FL aumenta para longitudes de onda de emisión grandes. Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta que el ancho del espectro de FL es producto de una distribución de tamaños de NCs-Si.



**Figura 3.10** Tiempo de vida de FL medidos para un conjunto de longitudes de onda de emisión de las muestras con NCs-Si en SiO<sub>2</sub>. El gráfico inserto a) muestra una curva de decaimiento típica, tomada para la longitud de onda de emisión de 720 nm. El gráfico inserto b) muestra los respectivos valores de ajuste para el parámetro  $\beta$ .

A medida que un NCs-Si aumenta su tamaño, la emisión de luz ocurre a longitudes de onda más grandes y, además, el confinamiento cuántico es más débil, es decir, que la superposición de las funciones de onda en el espacio de momentos y de coordenadas es menor, y esto da como resultado que la probabilidad de que un electrón al desexcitarse emita un fotón es menor [26, 27]. Esto significa que el tiempo de vida radiativo,  $\tau_R$ , ha aumentado. Como consecuencia, el tiempo de vida de FL ( $\tau_{PL} = \tau_R \tau_{NR} / (\tau_R + \tau_{NR})$ ) para longitudes de onda de emisión grandes (NCs-Si de mayor tamaño) aumenta.

### 3.4 Emisión de FL en NCs-Si en SiO<sub>2</sub> usando tratamientos térmicos prolongados



**Figura 3.11** Espectros de FL en muestras con NCs-Si en SiO<sub>2</sub> con diferentes tratamientos térmicos. Todas las muestras se prepararon inicialmente de acuerdo al método A (1100°C en AR por 1h). La A0 tiene un segundo tratamiento térmico a 600°C en AR. Las muestras A1 y A2 tienen un segundo tratamiento térmico a 1100°C en AR por 1h y 2h, respectivamente.

En la figura 3.11 observamos el resultado de realizar un tratamiento térmico a 1100°C por más de una hora. La muestra A se ha preparado de acuerdo al método A descrito antes. El espectro de FL de las muestras A0 resulta de someter la muestra A, a un segundo tratamiento térmico a 600°C en AR por 1h. Como vemos el incremento en la intensidad de FL es muy pequeño, cerca de un 12% con respecto a la intensidad de la muestra A. Durante este segundo recocido a 600°C puede ocurrir que se difunda una mayor cantidad de hidrógeno en la muestra, o que incluso el hidrógeno ya disuelto en la matriz, después del primer tratamiento térmico a 1100°C, aumente la pasivación de defectos en la superficie de

los NCs-Si ya formados, conllevando a un ligero aumento de su FL. Por otro lado, las muestras A1 y A2 resultan de someter una muestra preparada según el método A, a un segundo tratamiento térmico a 1100 °C en AR por 1 y 2 horas, respectivamente. La muestra A1 ha incrementado la intensidad de emisión de FL en casi un 30%, y su espectro se ha ensanchado hacia el infrarrojo. Mientras que el espectro de FL de la muestra A2 también se ha desplazado hacia el infrarrojo, pero su intensidad de FL ha disminuido drásticamente.

Estos resultados se explican teniendo en cuenta que un segundo tratamiento térmico a altas temperaturas (1100 °C) puede aumentar la cantidad de N<sub>2</sub> ó H<sub>2</sub> que se difunde en la muestra, lo cual conlleva a aumentar la intensidad de FL del sistema por pasivación de defectos en NCs-Si, como hemos mencionado antes. Por otro lado, también es posible que tenga lugar la nucleación de nuevos NCs y, además, el crecimiento en tamaño de los ya existentes a expensas de los átomos de silicio aun disueltos en la matriz de sílice, o por medio de un fenómeno conocido como *Ostwald ripening* (maduración de Ostwald). La maduración de Ostwald consiste básicamente en el crecimiento de NCs de mayor tamaño a expensas de NCs pequeños como resultado de la evaporación de los átomos en la superficie de estos [28]. De manera que el aumento en la emisión de la muestra A1 puede ser consecuencia de la creación de un mayor número de NCs, y además, de un aumento en la pasivación de defectos en su superficie como resultado de una mayor difusión de gases (N<sub>2</sub> y/o H<sub>2</sub>) al interior de la matriz de sílice. En la muestra A2, la disminución de la intensidad de FL está relacionada con un mayor aumento de tamaño los NCs de Si como resultado de un mayor tiempo de recocido a 1100°C. Como mencionamos antes, la eficiencia de emisión de los NCs de Si disminuye cuando aumenta su tamaño [26, 27]. Además, una vez que la matriz de sílice se ha restablecido de los daños producidos durante la implantación de iones de Si, la difusión de H, y N, puede decrecer y, entonces, empieza a ser dominante el proceso de depasivación, es decir, el hidrógeno rompe enlaces con la superficie de los NCs-Si. Como consecuencia de la desorción del hidrógeno, reaparecen un número significativo de defectos en la superficie de los NCs de Si, y por tanto su emisión de FL disminuye [13].

El objetivo primordial de estos estudios ha sido siempre maximizar la emisión de los NCs-Si en SiO<sub>2</sub>. En ese sentido hemos determinado un método de síntesis que da una mayor intensidad de FL (Método A, explicado antes). , en contraposición del método B, que es el más usado en la literatura [11-15]. Además, podemos obtener un mayor aumento de FL, si sometemos la muestra a un segundo tratamiento térmico a 1100°C en AR. Sin embargo, este aumento es de solo un 30%. Si extendemos los tratamientos térmicos a 1100 ° C por más de dos horas, ocurre que la intensidad de FL disminuye, y entonces, prolongar los tratamientos térmicos a esas temperaturas lejos de ayudar a incrementar la FL del sistema, más bien la disminuye. En el siguiente capítulo abordaremos un método para aumentar la FL de un sistema de NCs-Si en SiO<sub>2</sub>, el cual consiste en realizar una segunda implantación de iones metálicos sobre las muestras. Los aumentos de FL son hasta de un 100%. La



metodología para obtener las muestras con implantaciones de iones metálicos y las causas del enorme aumento en la FL de los NCs-Si serán analizados en el siguiente capítulo.

## REFERENCIAS

- [1] Silicon Nanophotonics Book, Pan Stanford Publishing, Editor: Leonid Khriachtchev, 2009.
- [2] L. Skuja, M. Hirano, H. Honoso and K. Kajihara, "Defects in Oxide Glasses" *Physica Status Solidi C*, vol. **2**, No. 1, pp. 15-24, 2005.
- [3] L. Skuja, "Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide" *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. **239**, pp. 16-48, 1998
- [4] M. Watanabe, S. Juodkazis, H.B. Sun, S. Matsuo and H. Misawa, "Luminescence and defect formation by visible and near-infrared irradiation of vitreous silica", *Physical Review B*, vol. **60**, No.14, pp. 9959-9964, 1999.
- [5] M. Yoshikawa, K. Matsuda, Y. Yamaguchi, T. Matsunobe, T. Nagasawa, H. Fujino and T. Yamane, "Characterization of silicon dioxide film by high spatial resolution cathodoluminescence spectroscopy" *Journal of Applied Physics*, vol. **92**, No. 12, pp. 7153-7156, 2002.
- [6] Y. Sakurai and K. Nagasawa, "Correlation between the green photoluminescence band and the peroxy radical in irradiated silica glass" *Journal of Applied Physics*, vol. **88**, no. 1, pp. 168-171, 2000.
- [7] C. Barthou, P.H. Duong, A. Oliver, J.C. Cheang-Wong, L. Rodríguez-Fernández, A. Crespo-Sosa, T. Itoh and P. Lavallard, "Silicon Nanocrystals and defects produced by silicon and Silicon-and-Gold Implantation in silica", *Journal of Applied Physics*, vol. **93**, no. 12, pp. 10110-10113, 2003.
- [8] H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, Y. Sakurai, K. Nagasawa and Y. Ohki, "Visible Photoluminescence from Si-Cluster in irradiated amorphous SiO<sub>2</sub>", *Journal of Applied Physics*, vol. **80**, No. 6, pp. 3513-3517, 1996.
- [9] Y. Sakurai and K. Nagasawa "Radial Distribution of some defect-related optical absorption and PL band in silica glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. **277**, pp. 82-90, 2000.
- [10] Y. Sakurai and K. Nagasawa, "Green Photoluminescence band in irradiated oxygen-surplus silica glass", *Journal of Applied Physics*, vol. **86**, no. 3, pp.1377-1381, 1999.
- [11] B. G. Fernandez, M. López, C. García, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, and A. Clavarie, "Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>", *Journal of Applied Physics*, vol. **91**, no.2, pp.798-807, 2002.

- [12] A.R. Wilkinson And R.G. Elliman, “Passivation of Si Nanocrystals in SiO<sub>2</sub>: Atomic versus molecular hydrogen”, *Applied Physics Letters*, vol. **83**, no. 26, pp. 5512-5514, 2003.
- [13] A.R. Wilkinson And R.G. Elliman, “Kinetic of H<sub>2</sub> passivation of Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub>”, *Physical review B*, vol. **68**, 155302, 2003.
- [14] A.R. Wilkinson and R.G. Elliman, “The effect of annealing environment on the luminescence of silicon nanocrystals in silica”, *Journal of Applied Physics*, vol. **96**, no.7, pp. 4018-4020, 2004.
- [15] M. Bolduc, G. Genard, M. Yedji, D.Barba, F. Martin, G. Tergawne and G.G. Ross, “Influence of nitrogen on the growth and luminescence of silicon nanocrystals embedded in silica”, *Journal of Applied Physics*, vol. **105**, 013108, 2009.
- [16] J. F. Shackelford, P.L. Studt, and R.M. Fulrath, “Solubility of Gases in Glass. II. He, Ne, and H<sub>2</sub> in Fused Silica”, *Journal of Applied Physics*, vol. **43**, no. 4, pp. 1619-1626, 1972
- [17] S.P. Withrow, C.W. White, A. Meldrum, J.D. Budain, D.M. Hembree, Jr. and J.C. Barbour, “Effects of hydrogen in the annealing environment on photoluminescence from Si nanoparticles in SiO<sub>2</sub>”, *Journal of Applied Physics*, vol. **86**, no.1, pp. 396-401, 1999.
- [18] C.W. White, J.D. Budai, S.P. Withrow, J.G. Zhu, E.Sonder, R.A. Zuhr, A.Meldrum, D.M. Hembree, D. O. Henderson and S.Prauer, “Encapsulated semiconductor nanocrystals formed in insulators by ion beam synthesis”, *Nuclears Instrument and Method Research B*, vol. **141**, pp. 228-240, 1998.
- [19] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue, “Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: the role of oxygen,” *Physical Review Letters*, vol. **82**, no. 1, pp. 197–200, 1999.
- [20] G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, O. Guillois, and C. Reynaud, “Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: confirmation of quantum confinement,” *Applied Physics Letters*, vol. **80**, no. 25, pp. 4834–4836, 2002.
- [21] T.-Y. Kim, N.-M. Park, K.-H. Kim, et al., “Quantum confinement effect of silicon nanocrystals in situ grown in silicon nitride films,” *Applied Physics Letters*, vol. **85**, no. 22, pp. 5355–5357, 2004.
- [22] Y. Kanemitsu, S. Okamoto, M. Otobe, and S. Oda, “Photoluminescence mechanism in surface-oxidized silicon nanocrystals,” *Physical Review B*, vol. **55**, no. 12, pp. R7375–R7378, 1997.

- [23] M. Wojdak, M. Klik, M. Forcales, O. B. Gusev, y T. Gregorkiewicz, “Sensitization of Er luminescence by Si nanoclusters”, *Physical Review B*, vol. **69**, 233315, 2004.
- [24] D. Kovalev, J. Diener, H. Heckler, G. Polisski, N. Kunzner, y F. Koch, “Optical absorption cross sections of Si nanocrystals”, *Physical Review B*, vol. **61**, no. 7, pp. 4485-4487, 2000.
- [25] D. Timmerman, I. Izeddin and T. Gregorkiewicz, “Saturation of luminescence from Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>”, *Physica Status Solidi A*, vol. **207**, no.1, pp. 183-187, 2010.
- [26] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, and F. Koch, “Optical Properties of Si Nanocrystals”, *Physica Status Solidi B*, vol. **215**, pp. 871-932, 1999.
- [27] V. A. Belyakov, V. A. Burdov, R. Lockwood and A. Meldrum, “Silicon Nanocrystals: Fundamental Theory and Implications for Stimulated Emission”, *Advances in Optical Technologies*, vol. **2008**, 279502, 2008.
- [28] J.H. Yao, K.R. Elder, H. Guo and M. Grant, “Theory and simulation of Ostwald ripening”, *Physical Review B*, vol. **47**, no. 21, pp. 14110-14125, 1993.

## **4. Aumento de la difusión de hidrógeno en SiO<sub>2</sub> usando implantación de iones metálicos (Ag, Au, Pt) y N**

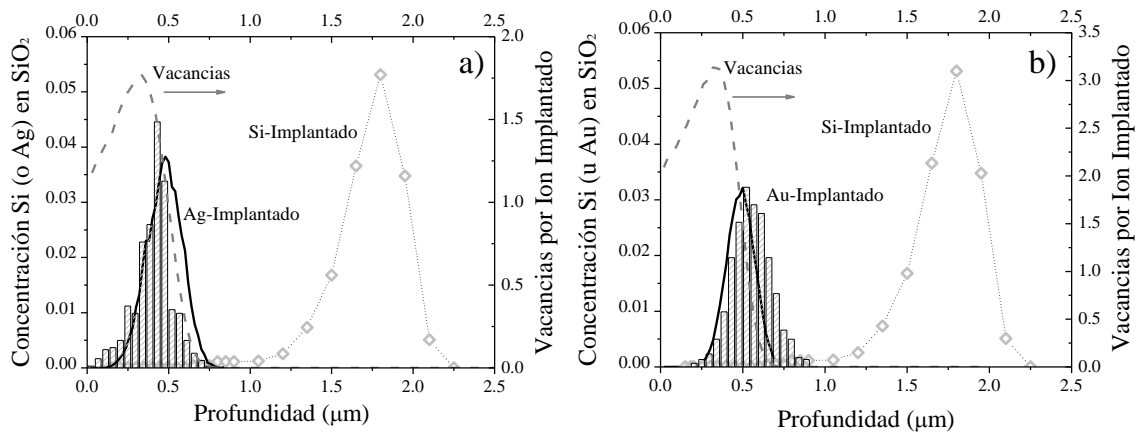
La principal limitación que surge al tratar de mejorar los métodos de síntesis de NCs-Si y la pasivación de defectos en su superficie ha sido evidente en el capítulo anterior: la difusión de los gases de pasivación al interior de la matriz de SiO<sub>2</sub>. Esta limitación aumenta cuando los NCs-Si se han nucleado a una profundidad de 1 a 2  $\mu\text{m}$  por debajo de la superficie de la muestra. Si bien, esta profundidad aumenta la protección de los sistemas de NCs-Si contra daños mecánicos o químicos, se erige también como una mayor barrera para la difusión de los gases de pasivación al interior de la matriz. En este capítulo analizaremos cómo la implantación de iones metálicos (Ag y Au, principalmente) permite aumentar la difusión de hidrógeno dentro de la matriz de sílice, hasta alcanzar una mayor concentración en la región donde se han nucleado los NCs-Si. Esto, como veremos, aumenta la intensidad de FL de los NCs-Si. Por otro lado, la formación de nanopartículas (NPs) metálicas al interior de la matriz de sílice permite obtener un sistema integrado por nanopartículas semiconductoras y metálicas, cada una de ellas con propiedades ópticas diferentes. La influencia de estas NPs metálicas sobre la FL del sistema de NCs-Si también será analizada.

### **4.1 Implantación de iones metálicos**

La implantación de iones metálicos permite crear el suficiente daño en la matriz de sílice para aumentar la concentración y difusión del hidrógeno molecular, presente en la atmósfera de recocido, hacia el interior de la matriz. Esto, por lo tanto, aumenta la probabilidad de pasivar un mayor número de defectos superficiales en nanocristales de Si, y de esa manera, aumentar sus propiedades de emisión.

La implantación de iones de Ag u Au, se realiza a una energía tal que su distribución al interior de la matriz no se superponga espacialmente con la distribución de los iones de silicio previamente implantados. En la figura 4.1 se muestra la simulación con el programa SRIM y las medidas RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) de la distribución de iones de Ag y Au implantados a energías de 1 y 1.9 MeV, respectivamente. Para el Si implantado en SiO<sub>2</sub> no fue posible observar con la técnica RBS la distribución del material implantado. Esto se debe a que, por un lado, la concentración del Si implantado es muy pequeña (entre 5 y 6% de acuerdo con las simulaciones con el programa SRIM), y además la matriz misma contiene átomos de Si, por lo cual las partículas alfas retrodispersadas no

pueden “distinguir” entre un átomo de Si que pertenece originalmente a la matriz y un átomo de Si implantado.



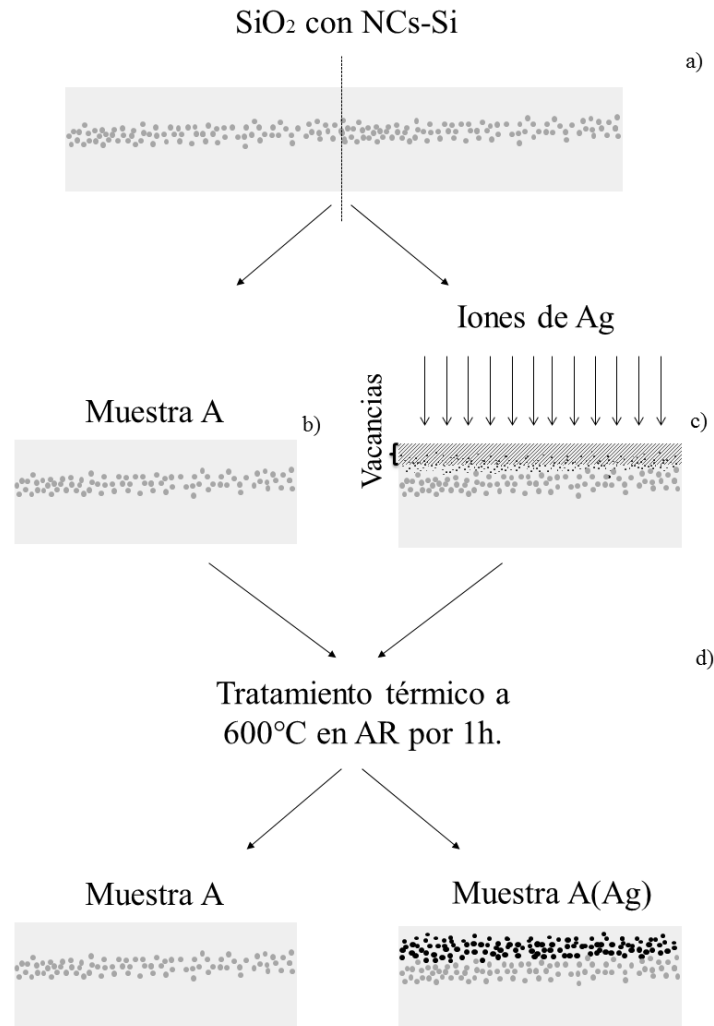
**Figura 4.1** Concentración de Ag (a) y Au (b) en SiO<sub>2</sub> implantados con energías de 1 y 1.9 MeV, respectivamente. Los gráficos de barras en cada figura son los resultados RBS para medir la concentración de los iones de Au y Ag implantados. La curva negra es la concentración teórica calculada con el programa SRIM. El cálculo de vacancias producidas por ion se muestra en cada caso en la curva punteada de color gris. La concentración teórica de los átomos de Si también se muestra para su comparación.

Por esta razón solo la distribución teórica de los iones de Si implantados se muestran en la figura 4.1. Las curvas teóricas de concentración de Ag y Au (curvas negras continuas en los gráficos a) y b)) tienen en general un buen ajuste con los resultados experimentales obtenidos con la técnica RBS (gráfico de barras en los gráficos a) y b)). Aunque es posible notar una pequeña diferencia en los cálculos con SRIM y la medida RBS. En el caso de la implantación de Ag, el ancho de la distribución de material implantado calculado con SRIM es un poco más ancho que el medido con RBS. En el caso del Au ocurre lo contrario, la distribución de material calculada con SRIM es más angosta que la medida con RBS. De hecho según los resultados en la figura 4.1.b existe una cantidad apreciable de iones de Au en la región comprendida entre 0.75 y 1 μm. Por otro lado, en la figura 4.1 también se ha graficado el daño (vacancias por ion implantado) producidas en la matriz por la irradiación con los iones metálicos. El daño causado en la matriz de sílice por la implantación de iones de Au es casi el doble que el causado por la implantación de los iones de Ag. Es de esperar entonces que en la matriz que ha sido irradiada con Au se difunda una mayor cantidad de gases a su interior.

#### 4.2 Implantación de iones de Ag y aumento de FL de NCs-Si.

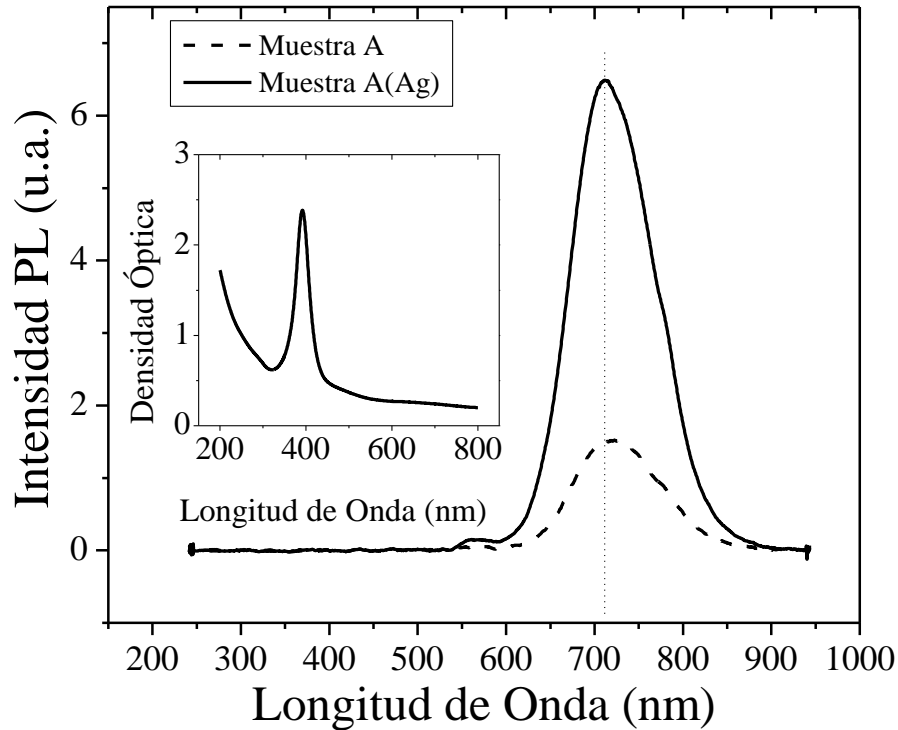
Una vez se han implantado los iones metálicos (Ag) la muestra se somete a un tratamiento térmico en AR a 600 °C (Muestras A(Ag)). La muestra de referencia (Muestra A), es decir, aquella que no fue implantada con iones metálicos, también es recocida a 600 °C en AR

(Muestra A). La figura 4.2 es un diagrama que ilustra la metodología de preparación de estas muestras.



**Figura 4.2** Diagrama que ilustra la metodología de preparación de las muestras con implantación de iones de Ag. Inicialmente tenemos una muestra con NCs-Si en  $\text{SiO}_2$  preparada según el método A (a). La muestra se corta en al menos dos piezas. Una de estas piezas será la muestra de referencia, o muestra A (b), y la otra pieza es implantada con iones de Ag a 1MeV (c). Posteriormente, tanto la muestra de referencia como la muestra implantada con iones de Ag son sometidas a un último tratamiento térmico a  $600^\circ\text{C}$  en AR por 1h (d).

La intensidad final de FL de las muestras con implantación de iones de Ag u Au, se puede observar en los resultados mostrados en la figura 4.3.



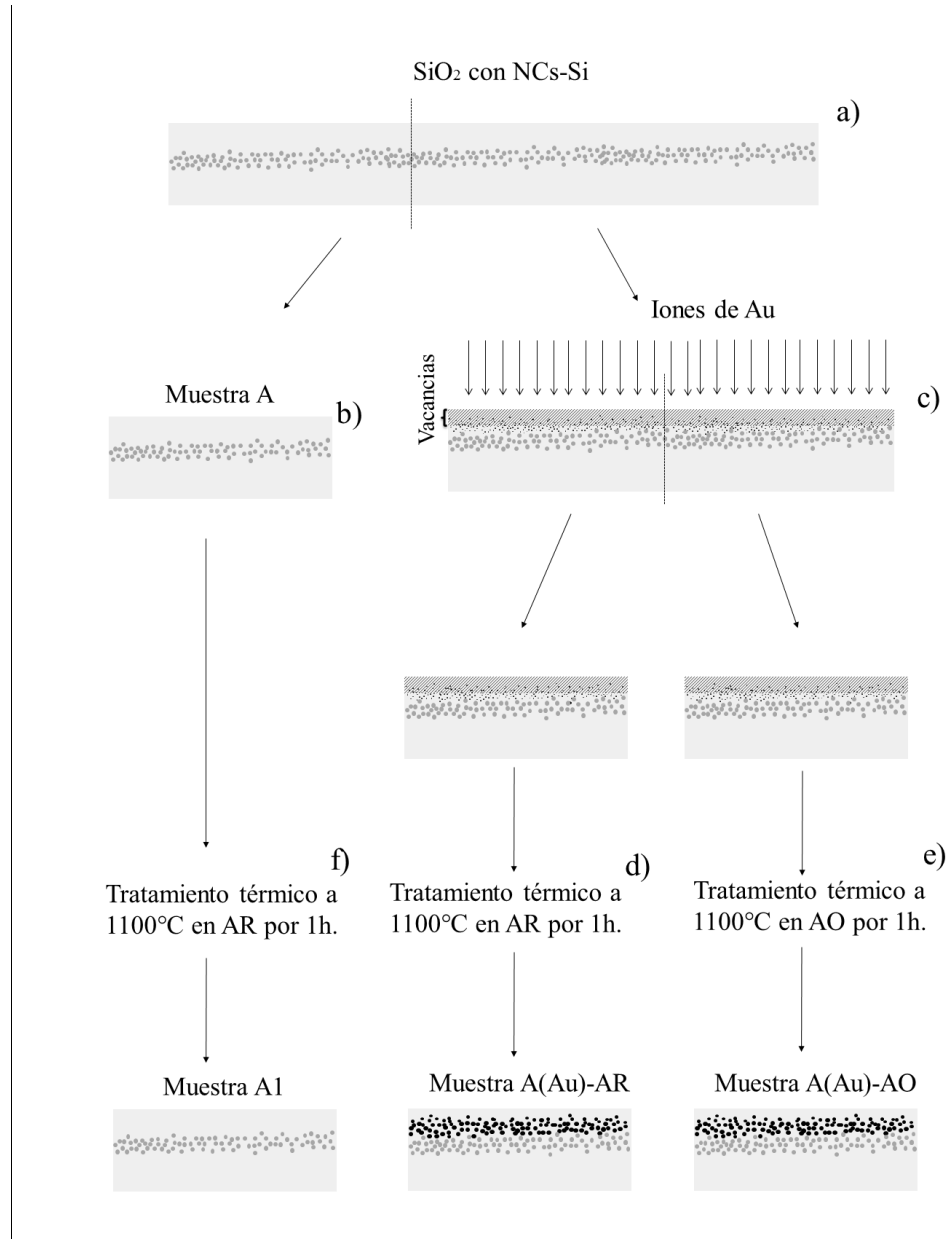
**Figura 4.3** Espectros de FL de las muestras A y A(Ag). El gráfico inserto muestra el espectro de absorción óptica de la muestra A(Ag).

Como se puede observar de la figura 4.3, las muestras implantadas presentan un aumento significativo en la intensidad de FL de los NCs-Si. En este caso el aumento es de aproximadamente 4 veces comparado con su muestra de referencia (Muestra A). También es posible observar que existe un pequeño desplazamiento hacia el azul (~10nm) del valor pico de FL. El gráfico inserto de figura 4.3 corresponde al espectro de absorción óptica de la muestra A(Ag). La banda de absorción se debe a la presencia de nanopartículas de Ag en la matriz.



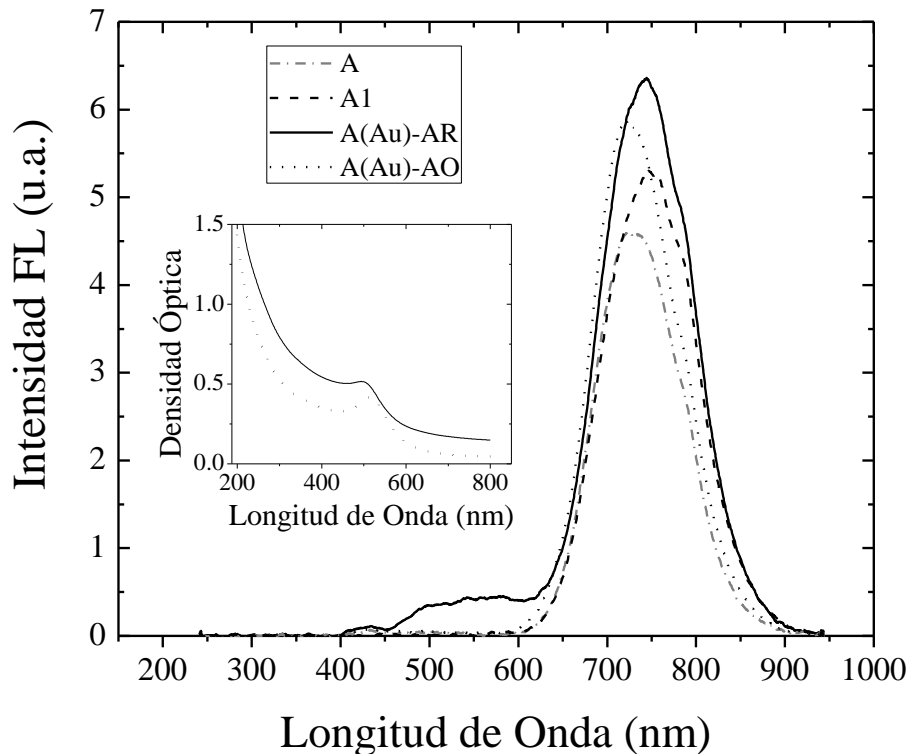
### 4.3 Implantación de iones de Au y aumento de FL de NCs-Si.

Un resultado similar se obtiene en las muestras con implantación de iones de Au. El diagrama de la figura 4.4 ilustra la metodología de preparación de estas muestras.



**Figura 4.4** Diagrama que ilustra la metodología de preparación de las muestras con implantación de iones de Au. Inicialmente tenemos una muestra con NCs-Si en  $\text{SiO}_2$  preparada según el método A (a). La muestra se corta en al menos tres piezas. Una de estas piezas será la muestra de referencia, o muestra A (b), y las otras piezas son implantadas con iones de Au a 1.9 MeV (c). Posteriormente, las muestras con implantaciones de Au son sometidas a un último tratamiento térmico a  $1100^\circ\text{C}$  en AR (d) y AO (e) por 1h. Posteriormente, la muestra de referencia también fue sometida a un último tratamiento térmico a  $1100^\circ\text{C}$  en AR por 1h.

En este caso hemos realizado dos tratamientos térmicos distintos después de implantar los iones de Au. Uno se realizó en atmósfera reductora (AR) y el otro atmósfera oxidante (AO, aire), pero ambos a 1100°C con una duración de 1h. La señal de FL de la muestra A aumenta y se desplaza hacia el rojo después de un segundo tratamiento térmico en AR a 1100°C (muestra A1, figura 4.5).



**Figura 4.5** Espectro de FL en muestras con implantación de iones de Au. El gráfico inserto muestra los espectros de absorción óptica de cada una de las muestras con implantación de iones de Au después del tratamiento térmico a 1100°C.

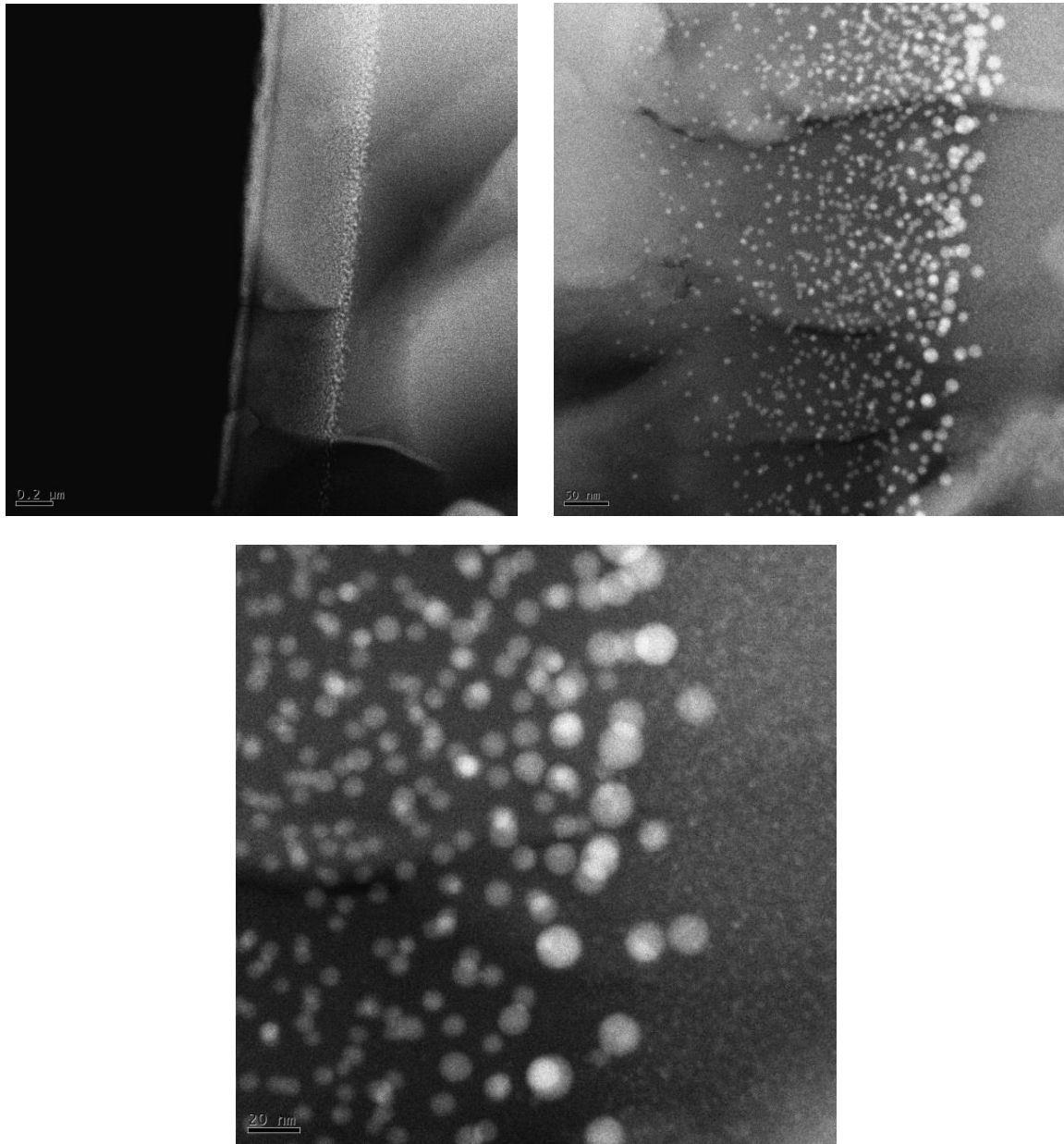
Las muestras con implantaciones de Au tienen una intensidad de FL mayor con respecto a las señales de referencias A y A1. Sin embargo, la muestra A(Au)-AO tiene una menor intensidad que la muestra A(Au)-AR. El factor de aumento de la muestra A(Au)-AR, con respecto a la muestra A1, es de 1.3 (~ 30% mayor). Mientras que el de la muestra A(Au)-AO, también respecto a la muestra A1, es de 1.2 (~ 20% mayor). Por otro lado, el espectro de A(Au)-AO está ligeramente desplazado hacia el azul (~12 nm con respecto al pico de FL de la muestra A). Aunque en las muestras A(Au)-AR y A(Au)-AO la señal de FL se ha intensificado, el factor de amplificación es mucho menor que en el caso de las muestras con implantaciones de Ag. Sin embargo, se deben destacar dos notables diferencias con respecto a las muestras con implantación de iones de Ag. Una de ellas es que el tratamiento térmico después de la implantación de los iones de Au, se realizó a una temperatura de 1100°C, mientras que en el caso de las muestras con iones de Ag se realizó a 600°C. La

otra diferencia tiene que ver con la absorción óptica de las NPs metálicas de Au, la cual presenta una banda de absorción de menor intensidad que en el caso de las NPs de Ag como se puede observar en los gráficos insertos de las figura 4.3 y 4.5. En este punto podríamos decir que la presencia de NPs de Ag en la muestra A(Ag), puede dar lugar a una interacción plasmón-emisor con los NCs-Si y que esta interacción es la que podría dar lugar a un aumento significativo de FL del sistema de NCs-Si con NPs-Ag. En ese mismo sentido, se podría argumentar que debido a que la resonancia del plasmón de superficie en la NPs-Au es de menor intensidad que el de NPs-Ag, entonces la interacción plasmón-emisor en las muestras con NPs-Au y NCs-Si es débil, y, por tanto, el aumento de FL de estos sistemas es menor.

La interacción entre emisores y el plasmón de superficie de NPs metálicas es un fenómeno que requiere de unas características específicas del sistema, tales como tamaños y distancias entre nanopartículas, para que exista un cambio significativo en las propiedades de ópticas del emisor [1-7]. Además, la señal de FL amplificada tendría unas características de emisión muy particulares que necesitan ser examinadas para determinar si existe, o no, una interacción plasmón-emisor en el sistema de NCs-Si y NPs metálicas estudiadas en este trabajo. Esto lo discutiremos en el siguiente subtema.

#### **4.4 ¿Acoplamiento Plasmón-Emisor?**

La interacción entre NPs metálicas y emisores se da vía el campo electromagnético amplificado en las cercanías de las NPs metálicas. Sin embargo, dos condiciones básicas para que tenga lugar la interacción plasmón-emisor son, por un lado, el tamaño de las NPs metálicas y, además, la distancia entre éstas y el emisor [1-7]. En la figura 4.6 podemos observar cuatro micrografías TEM de una muestra A(Ag) en sección transversal. Podemos notar que existe una distribución de tamaños, donde las NPs más grandes están cerca del centro de la distribución del material que se ha nucleado para formar las NPs. En la figura 4.7 tenemos un histograma que señala la abundancia (frecuencia) de NPs de un cierto diámetro. Mientras que en la figura 4.8 se muestra el diámetro de las NPs-Ag en función de la profundidad. Los tamaños de NPs más abundantes están entre los 6 y 9 nm (ver figura 4.7). Además, las NPs de mayor tamaño, se encuentran a 550 nm debajo de la superficie de la matriz (ver figura 4.8). Por otro lado, los resultados RBS en la figura 4.8, muestran que la mayor concentración de Ag implantada ocurre para distancias entre los 400 y 500 nm (con concentraciones de entre 3 y 6% ), donde los diámetros de las NPs son de 6-9 nm. Esto indica que la mayor parte del material implantado forma NPs de Ag de estos tamaños.



**Figura 4.6.** Micrografías TEM en sección transversal de una muestra con NPs-Ag (Muestras A(Ag)). Se logra apreciar la distribución de tamaños de las NPs-Ag nucleadas al interior de la matriz de SiO<sub>2</sub>.

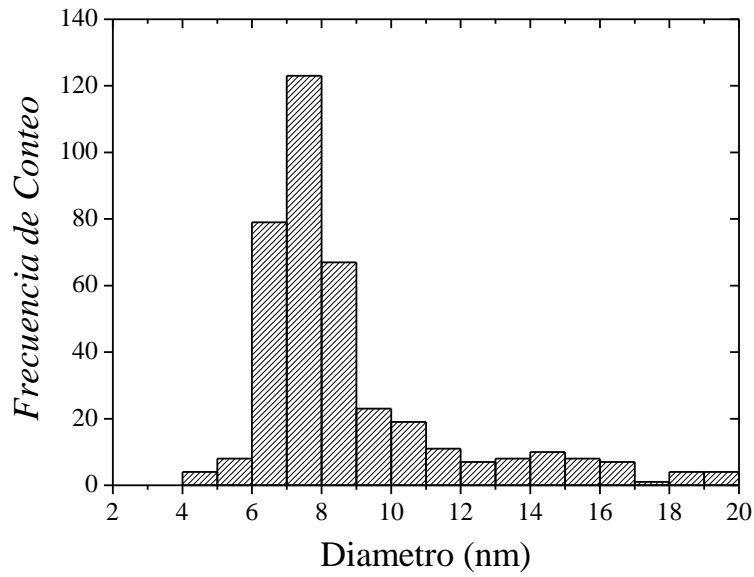


Figura 4.7. Diámetros de las NPs-Ag en SiO<sub>2</sub>.

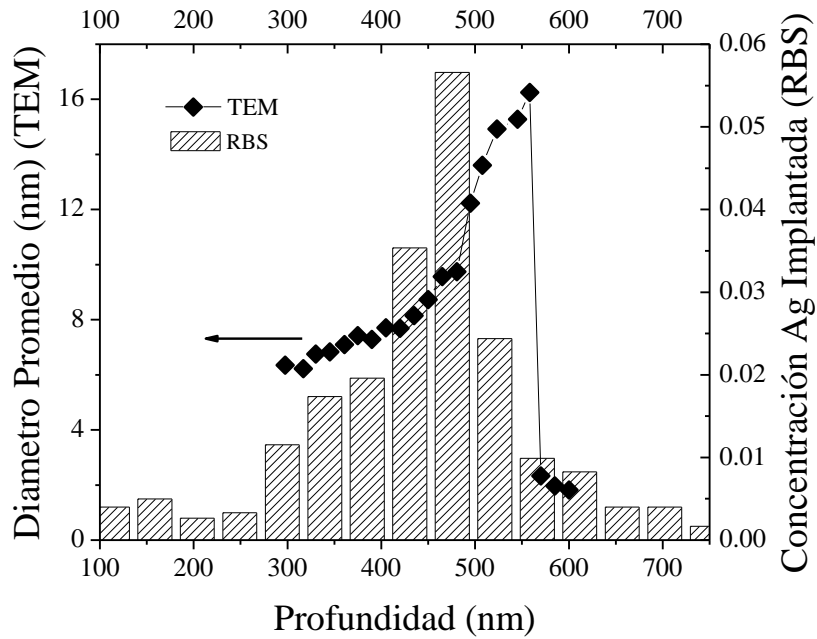
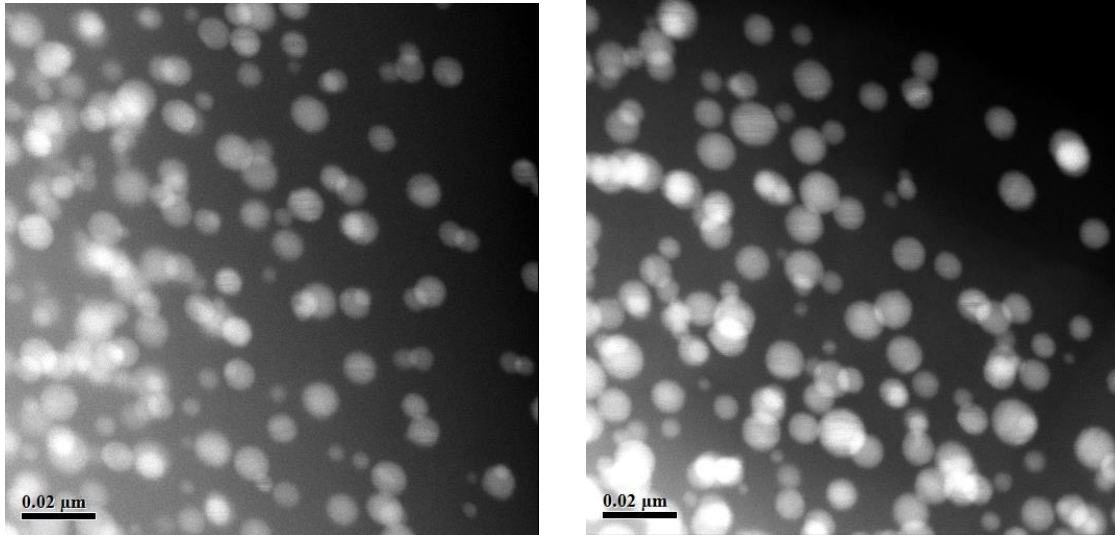
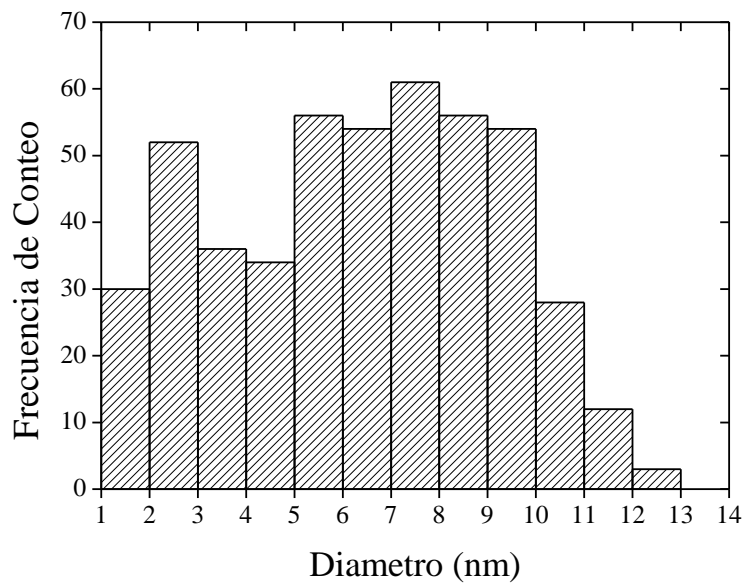


Figura 4.8. Diámetro de NPs-Ag en función de la profundidad. También se muestra la medida RBS del perfil de concentración de Ag medido para esta misma muestra.

Por otro lado, en la figura 4.9 tenemos dos micrografías en vista frontal para una muestra con NPs de Au, sintetizadas por el mismo método que la muestra A(Au)-AO. En la figura 4.10 el histograma muestra la abundancia (frecuencia) de NPs-Au de un cierto tamaño.



**Figura 4.9.** Micrografías TEM panorámicas registrada con la técnica de contraste Z de una muestra con NPs-Au, sintetizadas de manera similar a la muestra (A(Au)-2).

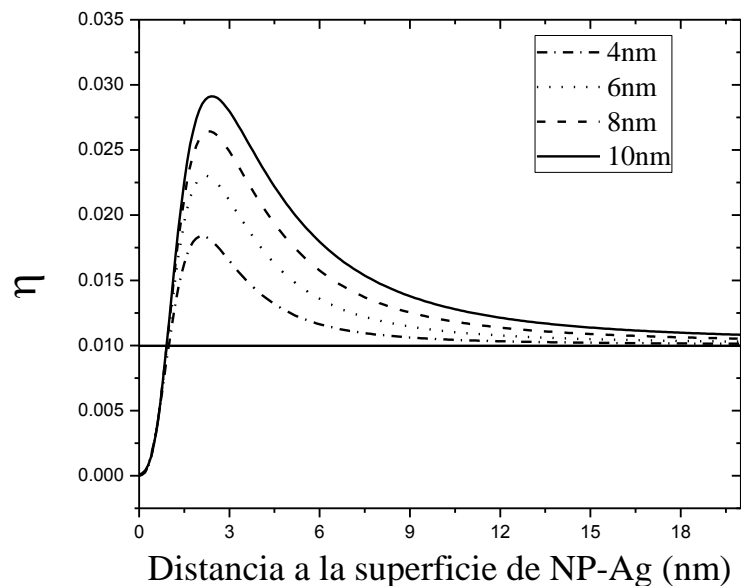


**Figura 4.10.** Diámetros de las NPs-Au en  $\text{SiO}_2$

Para estos tamaños de NPs metálicas la teoría de Mie predice que la absorción de la luz incidente sobre el sistema de NPs es más grande que la dispersión. Ver capítulo 1, sección 1.4. Es decir que la mayoría de la energía del campo de radiación incidente sobre el sistema de NPs se pierde en forma de calor, y solo una pequeña fracción es re-irradiada hacia el entorno en forma de radiación electromagnética. Esta pequeña fracción de energía del campo dispersado es la que podría interactuar con los NCs-Si que se encuentren en las cercanías de las NPs metálicas.

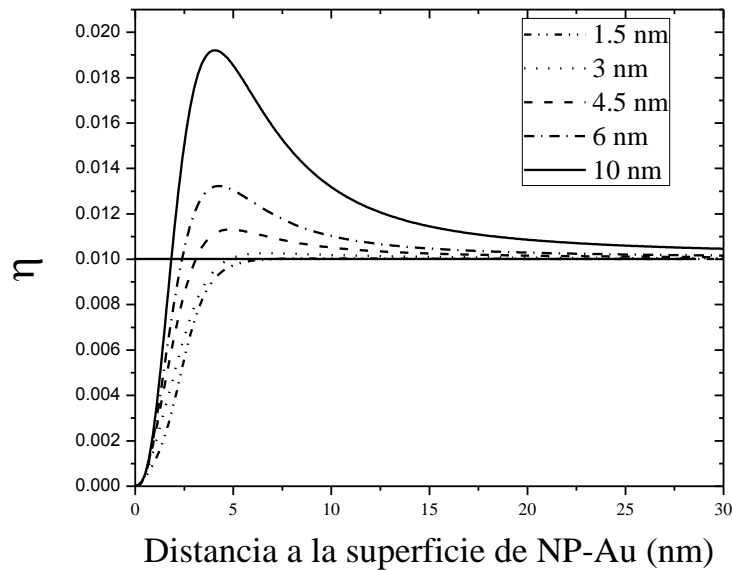
Para cuantificar qué tan cerca deben estar los NCs-Si de las NPs metálicas, teniendo en cuenta los tamaños de éstas, realizamos un cálculo usando el modelo de Kim [5]. En este modelo el emisor es un dipolo eléctrico oscilante, con una longitud de onda de emisión  $\lambda$ . La radiación electromagnética emitida por el dipolo excita los plasmones de superficie de una NP metálica que esté en su vecindad, y estos a su vez radian energía electromagnética. Las expresiones matemáticas para el factor de amplificación de la FL, y más detalles se encuentran en el capítulo 1, sección 1.5.1, ecuaciones 1.11, 1.12, 1.13 y 1.14 .

En la figuras 4.11, hemos realizado un cálculo para una esfera metálica de Ag de 4, 6, 8, y 10 nm de radio, y un emisor con una eficiencia cuántica del 1%. El emisor radia ondas electromagnéticas con una longitud de onda de 705 nm, valor cercano al pico de los espectros de FL en las muestras con NCs-Si estudiadas en este trabajo.



**Figura 4.11.** Eficiencia cuántica de FL de un emisor en las cercanías de una nanopartícula de Ag con un radio entre 4 y 10nm. La eficiencia cuántica del emisor en ausencia de la NP es del 1%.

Un resultado similar se obtiene para una esfera de Au de 1.5, 3, 4.5, 6, y 10 nm de radio, como se puede ver en la figura 4.12



**Figura 4.12** Eficiencia cuántica de FL de un emisor en las cercanías de una nanopartícula de Au. La eficiencia cuántica del emisor en ausencia de la NP es del 1%.

Como vemos es posible obtener un aumento en la eficiencia cuántica del emisor si está a una distancia de menos de 6 nm de las nanopartícula metálica. En las muestras A(Ag), y A(Au) sin embargo, solo una muy pequeña fracción de emisores estaría a esas distancias de las NPs metálicas. Incluso, para emisores muy cercanos a las NPs de Au (distancias de menos de 5 nm) su eficiencia cuántica de FL disminuye a valores menores al 1%. Esto hace que el efecto plasmónico, si tiene lugar en las muestras, sería prácticamente insignificante.

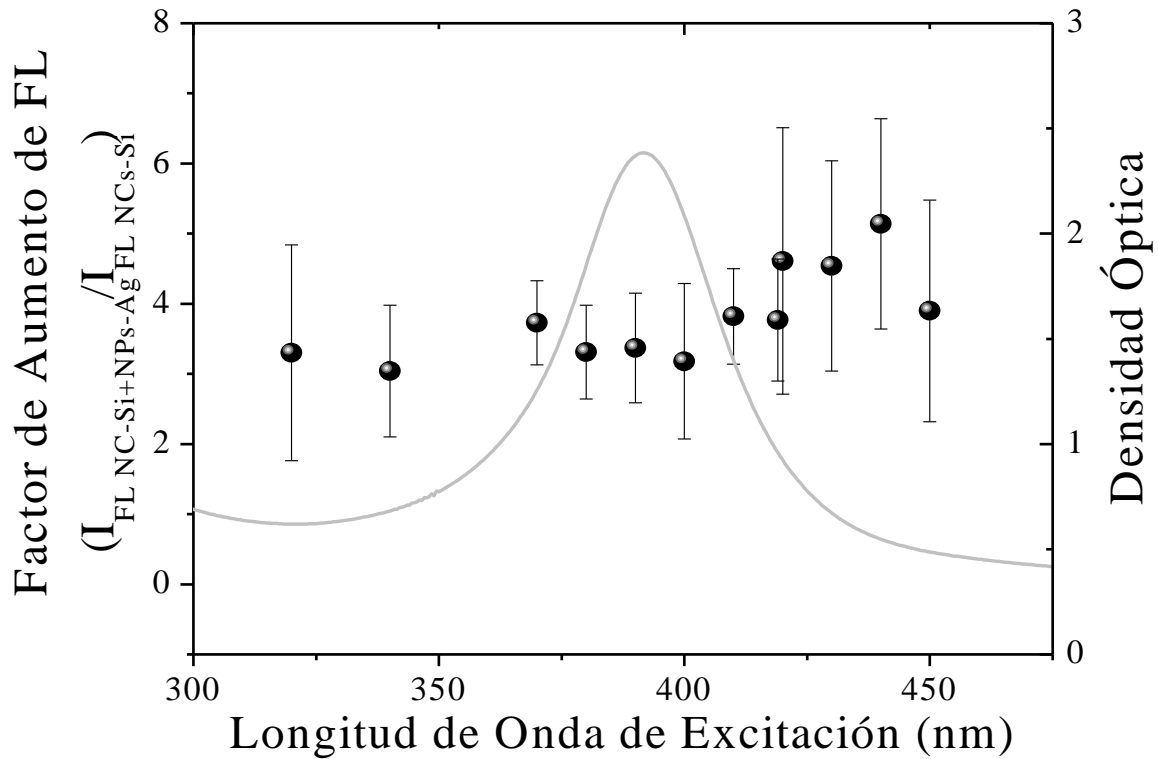
En el capítulo 1 también se ha discutido que la amplificación de la luz emitida por un emisor, o conjunto de emisores, en acoplamiento con el plasmón de superficie de NPs metálicas, tiene dos factores que pueden contribuir a la intensidad de emisión de FL [7]: factor de excitación y emisión. Estos se explicaron con más detalles en el capítulo 1, y consisten básicamente en controlar el nivel de excitación de los plasmones de superficie en las NPs metálicas variando la longitud de onda láser que incide sobre el sistema, ó reducir el tiempo de vida de FL ( $\tau_{PL}$ ) de la luz emitida por el sistema de NCs-Si en presencia de NPs metálicas. En las siguientes secciones mostraremos los resultados experimentales al evaluar estos dos factores en nuestro sistema de NCs-Si y NPs metálicas.

#### 4.4.1 Factor de excitación: excitación de fotoluminiscencia

Para evaluar el factor de excitación del aumento de FL de los NCs-Si debido a una posible interacción plasmón-emisor, básicamente se usa luz láser de cierta longitud de onda para



excitar los plasmones de superficie en las NPs metálicas. Esto magnificará el campo eléctrico en la vecindad de la NP metálica, y un emisor inmerso en este campo eléctrico amplificado aumentará su eficiencia de emisión de FL. Si excitamos las NPs metálicas con una longitud de onda cercana a la de resonancia del plasmón de superficie, entonces, en el caso de existir un acoplamiento plasmón-emisor, debemos observar un máximo en el aumento de la emisión de FL de los NCs-Si. En la figura 4.13 hemos realizado este experimento sobre una muestra A(Ag), es decir, con NPs de Ag, sintetizada de acuerdo a la metodología descrita en la figura 4.2. Las fluencias de excitación usadas fueron bajas, menores de  $2 \times 10^{15} / \text{cm}^2$  (Energías por pulso de láser de menos de  $70 \mu\text{J}$ ). Podemos observar de esta figura que al modificar la longitud de onda de excitación el factor de amplificación de FL prácticamente no se ve modificado. Es decir, que para este sistema de NCs-Si no existe una interacción del plasmón de superficie de las NPs metálicas con los NCs-Si.

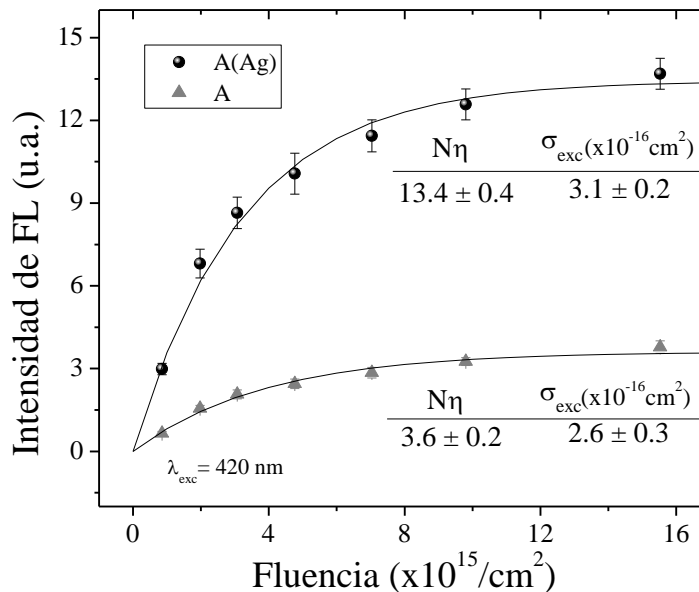


**Figura. 4.13** Factor de Excitación de FL en un sistema de NCs-Si con NPs-Ag embebidos en  $\text{SiO}_2$ . El espectro de densidad óptica también se muestra para comparar con las longitudes de onda de excitación láser que se usaron en el experimento.

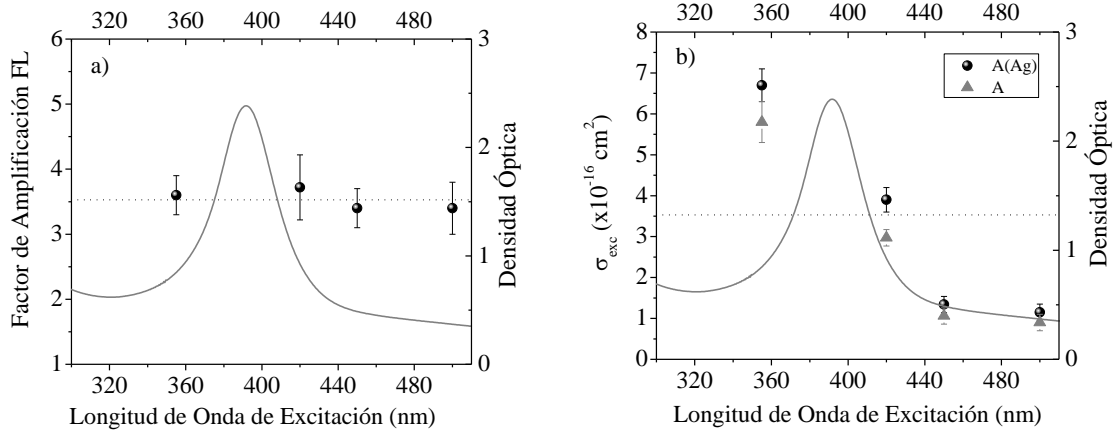
En la figura 4.14 se realizó una medida de FL vs. la fluencia (energía por unidad de área) de la luz láser de excitación. La longitud de onda de excitación que se usó fue de 420 nm. A partir de este resultado es claro que el nivel de saturación de FL en las muestras con NPs-Ag ha aumentado. Los valores de ajuste de la ecuación [8]:

$$I_{em} = N\eta(1 - e^{-\sigma_{exc}\Phi}) \quad (4.1)$$

a los datos experimentales, también se pueden observar en el gráfico. El factor de amplificación de la FL, tomado como el cociente entre las intensidades de la FL en el régimen de saturación, es de ~3.7. Por otro lado, la sección transversal de absorción también ha aumentado en las muestras con NPs-Ag. El aumento es de alrededor de un 20%. En la figura 4.15 tenemos el factor de aumento de la FL y la sección transversal de absorción para cuatro longitudes de onda de excitación diferentes, cada uno obtenido a partir de sus respectivas curvas de saturación de FL. Las longitudes de onda de excitación usadas cubren el rango donde se presenta la resonancia del plasmón de superficie de las NPs-Ag.



**Figura. 4.14** Curvas de saturación de FL para muestras con NPs-Si en SiO<sub>2</sub> (muestra A) y con NPs-Ag (muestra A(Ag)). Se usó una longitud de onda de excitación de 420nm.

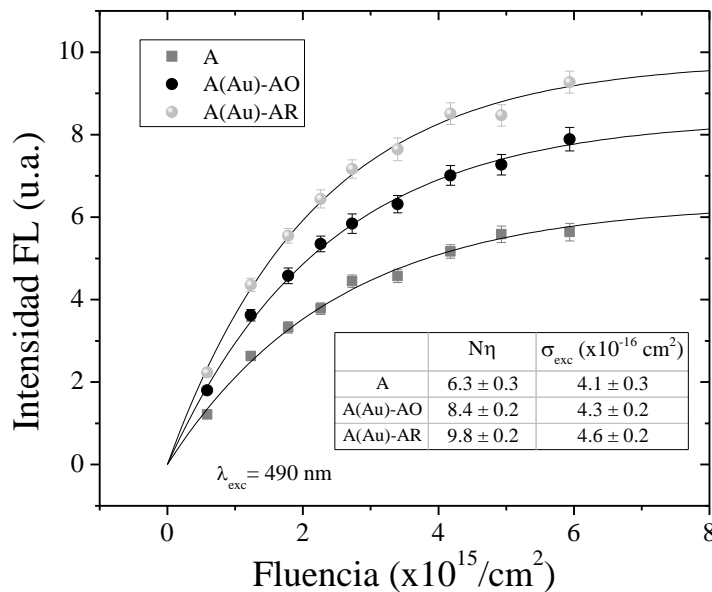


**Figura 4.15** a) Factor de amplificación de FL, evaluado en el régimen de saturación, para varias longitudes de onda de excitación, b) sección transversal de excitación para varias longitudes de ondas de excitación. En ambas figuras se ha graficado el espectro de absorción óptica de la muestra con NPs-Ag.

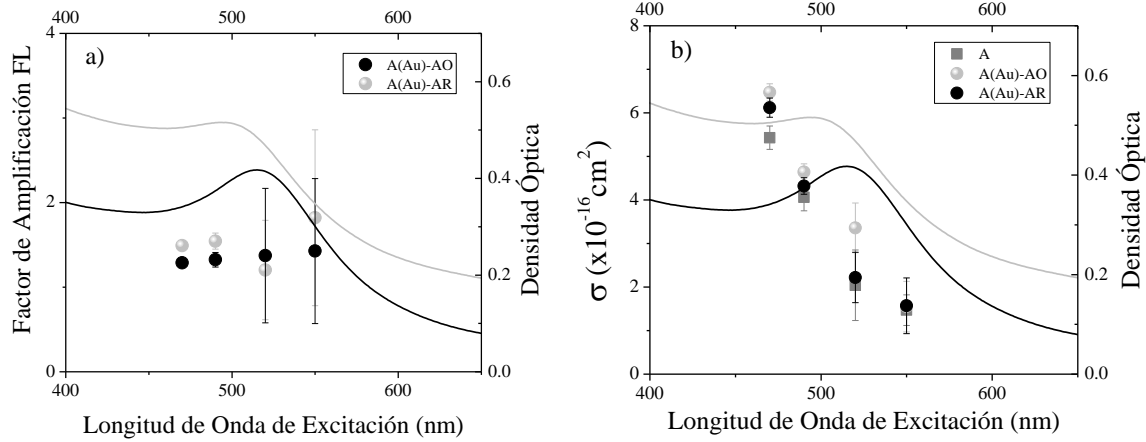
De la figura 4.15.a) se puede notar que el factor de amplificación de la FL, en el régimen de altas fluencias, no muestra variaciones apreciables al variar la longitud de onda de excitación alrededor de las longitudes de onda de resonancia del plasmón de superficie de las NPs-Ag. Por otro lado, el valor de la sección transversal de excitación es mayor en las muestras con NPs-Ag, como se puede ver en la figura 4.15.b). El valor de saturación de FL depende del número total de NCs emisores, y de su eficiencia de FL. Si el valor de saturación ha aumentado, eso significa que uno de estos dos factores también, o ambos, han aumentado. La eficiencia de emisión de FL de los NCs pudo haber aumentado por la interacción de estos con las NPs-Ag. Sin embargo, debido a que no hay una variación apreciable de este aumento con la longitud de onda de excitación, no podemos conectar el aumento de la FL con un acoplamiento plasmón-emisor, o al menos el factor de excitación no tiene una contribución. La otra posibilidad es que el número de emisores, es decir NCs-Si, haya aumentado. Esto es posible teniendo en cuenta nuevamente que la emisión de los NCs-Si depende de sus estados de interface, o estados de defectos en su superficie. Como se mencionó antes uno de estos defectos es el Pb. Algunos autores han mencionado que, incluso, la presencia de uno de estos defectos en la superficie del NC es suficiente para inhibir sus propiedades de emisión. Es posible que muchos NCs-Si hayan sido activados para emitir luz, después de que sus defectos superficiales hayan sido pasivados hidrógeno, nitrógeno u oxígeno, durante el segundo tratamiento térmico realizado a las muestras después de la implantación de iones de Ag. Este proceso de pasivación también contribuye a aumentar la eficiencia de FL del sistema, ya que reduce los tiempos de vida no radiativos en cada NC-Si.

El aumento en la sección transversal de absorción en las muestras con NPs-Ag puede tener dos orígenes. Uno relacionado con el aumento en el número de NCs-Si activados ópticamente como emisores de luz, ya que se incrementó la concentración de emisores. El otro está relacionado con el hecho de que las NPs metálicas dispersan la luz láser incidente. Una porción de esta luz dispersada irradia la capa de NCs-Si. De manera que la potencia efectiva de excitación sobre los NCs-Si es mayor.

Resultados similares se obtuvieron para las muestras con NPs-Au, como se puede ver en la Figura 4.16. El nivel de saturación de FL es mayor en la muestras con NPs-Au. Pero es mayor el nivel de saturación en la muestra recocida en AR. La tabla inserta en la figura 4.16 muestra los valores de ajuste de la ecuación 4.1 a los datos experimentales. La sección transversal de excitación también es mayor en las muestras con NPs-Au. En la figura 4.17 podemos ver el factor de aumento de FL y la sección transversal de absorción para cuatro longitudes de onda de excitación diferentes, cada uno obtenido a partir de sus respectivas curvas de saturación de FL. Las longitudes de onda de excitación usadas cubren el rango donde se presenta la resonancia del plasmón de superficie de las NPs-Au.



**Figura 4.16** Curvas de saturación de FL para muestras con NCs-Si en SiO<sub>2</sub> (muestra A) y con NPs-Au (muestras A(Au)-AO y A(Au)-AR). Para estas medidas se usó una longitud de onda de excitación de 490nm.



**Figura 4.17** Factor de Amplificación de FL, y sección transversal de excitación en un sistema de NCs-Si con NPs-Au embebidos en SiO<sub>2</sub>. El espectro de densidad óptica de cada muestra, también es muestra para comparar con las longitudes de onda de excitación laser que se usaron en el experimento.

Como en el caso de las muestras con NPs-Ag, el factor de amplificación, en el régimen de saturación, no cambia conforme variamos la longitud de onda de excitación, como se puede observar en la figura 4.17.a). La sección transversal de excitación también es mayor en las muestras con NPs-Au. Es importante notar que el factor de amplificación y la sección transversal de excitación es mayor en las muestras recocidas en AR. Sin embargo, la muestra recocida en AR, tiene un plasmón de superficie menos intenso, que el de la muestra recocida en AO lo cual indica que en la muestra A(Au)-AR hay un número menor de NPs-Au, e incluso con un menor tamaño promedio. Esto último ya se ha estudiado en otros trabajos [9], i.e. la nucleación de NPs-Au es más eficiente si el tratamiento térmico de la muestra se realiza bajo atmósfera oxidante. Esto indica que la atmósfera de recocido, más que la presencia de las NPs-Au tiene un efecto determinante en la amplificación de la emisión de FL de los NCs-Si.

No obstante, podríamos argumentar que si el nivel de saturación de la FL de los NCs-Si ha aumentado es debido a que se incrementó la eficiencia cuántica de FL de los NCs-Si (suponiendo que no aumentó el número total de emisores). Esta eficiencia cuántica de FL está relacionada con el tiempo de vida de FL de los emisores [5, 6, 13]:

$$\eta = \frac{\tau_{NR}}{(\tau_R + \tau_{NR})} \quad (4.2)$$

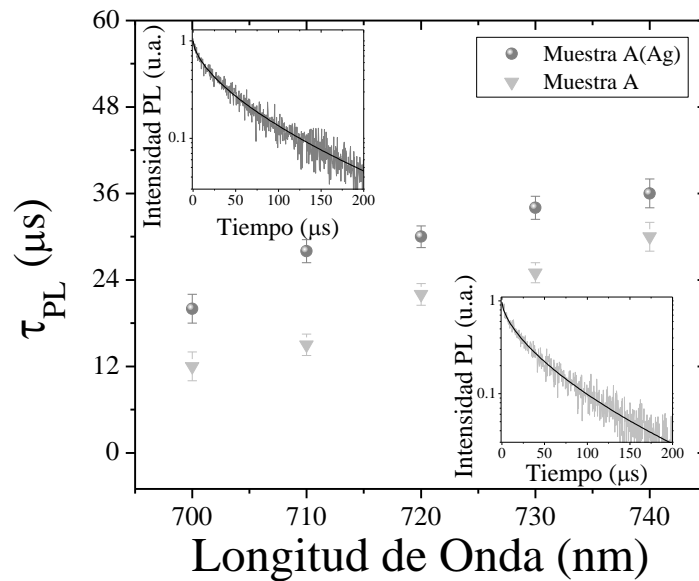
Donde  $\tau_R$  y  $\tau_{NR}$  son los tiempos de vida radiativos y no radiativos del emisor. De esta ecuación se desprende que para que la eficiencia cuántica de FL ( $\eta$ ) aumente es necesario que disminuya el tiempo de vida radiativo de los emisores suponiendo que los tiempos de vida no-radiativos (relacionados con los estados de interface o estado de defectos) en cada NCs no se modifican. Como se mencionó en la sección 2.3.1, con la técnica de fotoluminiscencia resuelta en el tiempo, solo es posible medir el tiempo de vida de FL  $\tau_{FL}$ , la cual se relaciona con  $\tau_R$  y  $\tau_{NR}$  según la ecuación:

$$\tau_{FL} = \frac{\tau_R \tau_{NR}}{\tau_R + \tau_{NR}} \quad (4.3)$$

De esta relación deducimos que si se mantiene  $\tau_{NR}$  constante (i.e. no hay cambios en los estados de defectos en la superficie de los NCs-Si), y disminuye  $\tau_R$  (por acoplamiento plasmón-emisor) entonces el tiempo  $\tau_{FL}$  debe disminuir. Si por el contrario, no existe ningún cambio en el tiempo  $\tau_R$ , y los estados de defectos en la superficie de los NCs-Si se modifican, y se remueven estados no-radiativos en los NCs-Si, entonces  $\tau_{NR}$  aumenta (es decir, la probabilidad de transiciones no-radiativas disminuye), y la cantidad  $\tau_{FL}$ , que se obtendría experimentalmente, debe aumentar también. En la siguiente sección evaluaremos esta posibilidad en las muestras con NPs-Ag.

#### **4.4.2 Factor de emisión: tiempos de vida de fotoluminiscencia**

En la figura 4.18 tenemos un conjunto de mediciones de tiempos de vida de FL ( $\tau_{FL}$ ) para una muestra de NCs-Si con implantación de iones de Ag, y finalmente recocidas a 600 ° C en AR. Como ya vimos antes a esta temperatura de recocido el aumento de FL es máximo. Para todas las longitudes de onda de emisión analizadas entre 700 y 740 nm, el tiempo de vida de FL siempre es mayor en la muestra A(Ag), con NPs-Ag, que en la muestra de referencia (A). Estos resultados son congruentes con la hipótesis de que los NCs-Si en la muestra con implantación de iones de Ag, han aumentado su emisión de FL debido a una mayor pasivación de los defectos en su superficie [10-17].



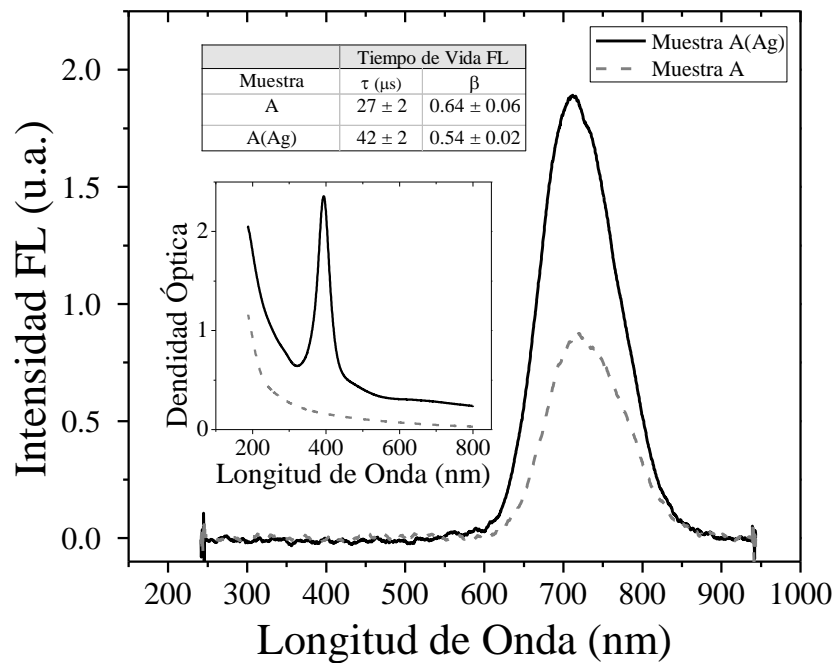
**Figura 4.18.** Tiempo de vida de FL medidos para un conjunto de longitudes de onda de emisión de las muestras con NCs-Si en SiO<sub>2</sub> (muestra A) y con NPs-Ag (muestra A(Ag)). Los gráficos insertos muestran las curvas de decaimiento típicas, tomada para la longitud de onda de emisión de 720 nm, en la muestra A(Ag) (figura superior izquierda) y A (figura inferior derecha). Los respectivos valores de ajuste para el parámetro  $\beta$  estuvieron comprendidos entre 0.5 y 0.7.

Como veremos en la siguiente sección, un resultado similar se observa en las muestras con implantación de Au. Una mejor pasivación de los defectos superficiales en los NCs-Si, significa que la implantación de iones metálicos ha facilitado, la penetración de los gases de recocido hacia el interior de la matriz de sílice. El hidrógeno tiene una alta difusión en sílice a temperaturas entre 300 y 1300 °C [18 - 20]. Mientras que el nitrógeno tiene una alta difusión en sílice cerca de los 1000°C [14, 19]. En la siguiente sección veremos como el hidrógeno aumenta su concentración dentro de la matriz de sílice en la muestras con implantación de iones metálicos, y recocidas en atmósfera reductora (AR).

#### 4.5 Aumento de la difusión de hidrógeno en matrices de sílice con NCs-Si e implantada con iones metálicos.

Para las medidas de concentración de hidrógeno se utilizó la técnica ERD (Elastic Recoil Detection). En la figura 4.19 podemos observar el espectro de FL de una muestra con NCs-Si e implantación de iones de Ag, sintetizada por el método que se describió en la sección 4.2 (Ver figura 4.2). Nuevamente, podemos ver que la FL de la muestra con implantación de iones de Ag aproximadamente el doble que el de la muestra de referencia. En el gráfico

inserto de esta figura, vemos la banda de absorción óptica asociada al plasmón de superficie de las NPs-Ag en la muestra A(Ag). La tabla inserta contiene los valores de ajuste de una curva de decaimiento de FL para estas muestras. De ésta podemos observar que el tiempo de vida de FL es mayor que en la muestra de referencia, y, como hemos mencionado antes, estaría relacionado con una modificación de los estados de defectos en la superficie de los NCs-Si, lo cual aumenta los tiempos de vida no-radiativos, y como resultado aumenta el tiempo de vida de FL.

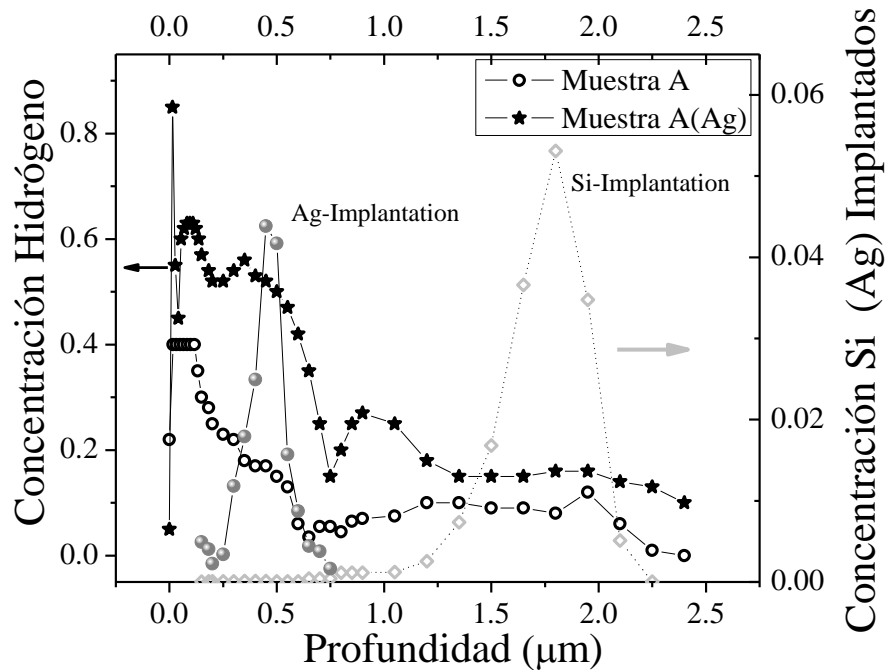


**Figura 4.19** Espectros de FL de las muestras A y A(Ag). El gráfico inserto muestra el espectro de absorción óptica de la muestra A(Ag) y el de la muestra de referencia A.

Esta modificación de los estados de defectos en la superficie del NC, surgiría como consecuencia de un aumento en la concentración de los gases de pasivación (hidrógeno o nitrógeno) en la región donde los NCs-Si están embebidos dentro de la matriz de sílice.

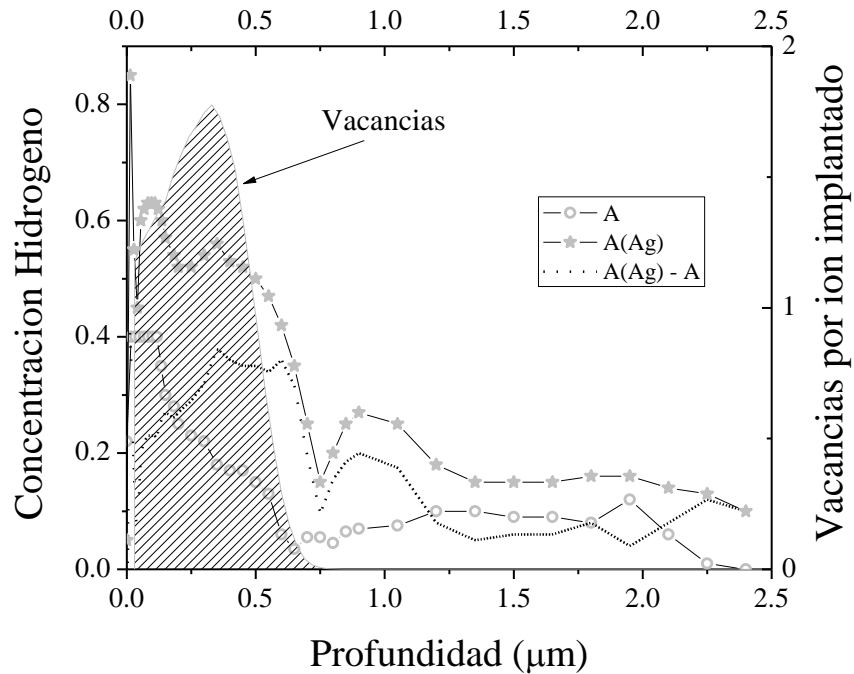
En la figura 4.20 tenemos el perfil en profundidad de concentración de hidrógeno de las muestras A y A(Ag), cuyos espectros de FL son los de la figura 4.19. También se pueden observar en el gráfico, el perfil de concentración de Ag en la muestra A(Ag), medido con la técnica RBS, y el de Si, calculado con el programa SRIM.





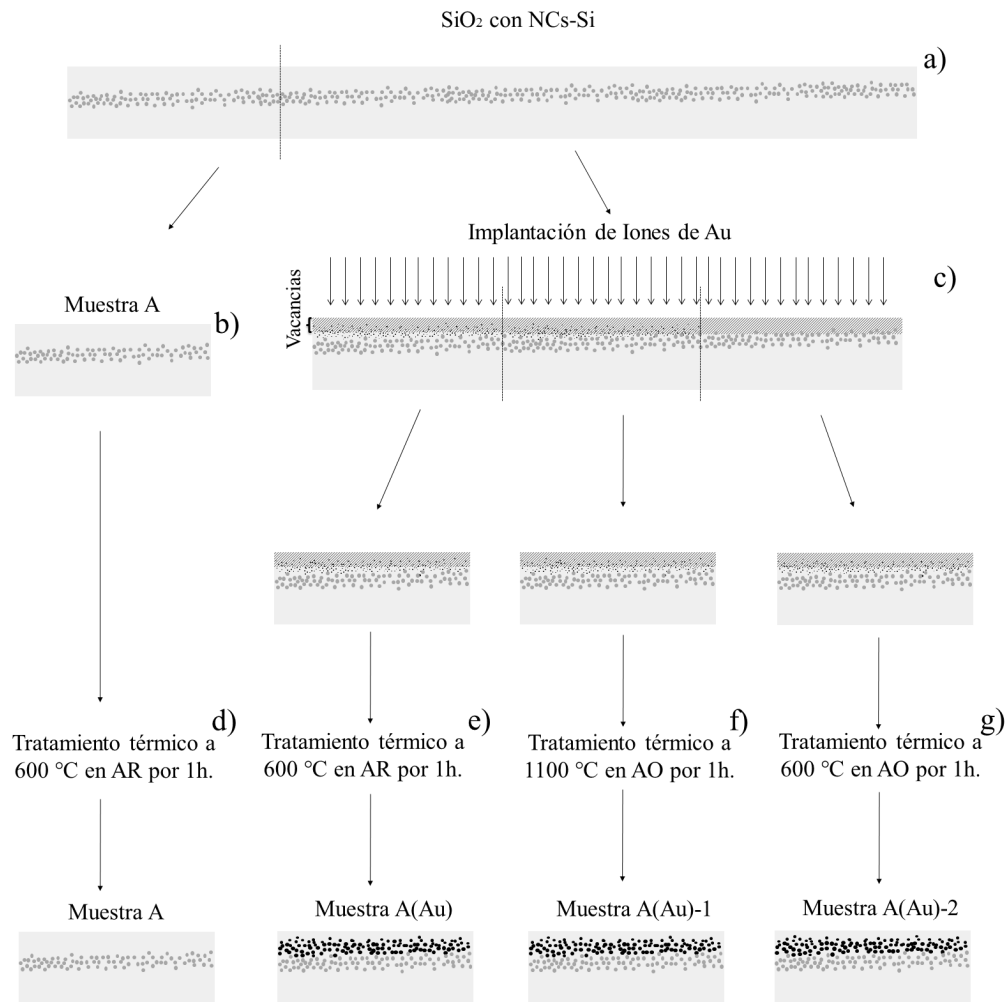
**Figura 4.20** Perfil de concentración de hidrógeno medido en función de la profundidad con la técnica ERD. Los círculos y estrellas negras corresponden a las muestras A y A(Ag), respectivamente. También se muestra el perfil de concentración del Si implantado calculado con el programa SRIM (rombos grises) y el perfil de concentración de la Ag implantada (esferas grises).

La concentración de hidrógeno en la muestra A(Ag) es mayor que en la muestra de referencia A. La diferencia es mucho mayor cerca de la superficie de la muestra, y va disminuyendo conforme nos acercamos a la región donde se encuentra el Si implantado, según los cálculos con SRIM. Este aumento en la concentración del hidrógeno en la muestra con implantación de iones de Ag, está relacionado con el daño que estos iones producen en la matriz de sílice. En la figura 4.21 hemos graficado la curva de daños generada por la implantación de iones de Ag en una matriz de sílice, calculados con el programa SRIM, y, además, los perfiles de concentración de hidrógeno medidos con ERD. Se puede notar que la región donde hay una mayor concentración de hidrógeno en la muestra A(Ag), coincide con la región de donde se producen vacancias por la implantación de los iones de Ag. La curva punteada de la figura 4.21 es la diferencia entre las curvas de concentración de hidrógeno en las muestras A(Ag) y A. La forma de esta curva en el rango de 0 a 0.75µm imita muy bien a la de la curva de daños.



**Figura 4.21.** Perfil de concentración de hidrógeno de las muestras A (círculos grises) y A(Ag) (estrellas grises graficados junto con la curva de daños o vacancias (área rayada) causada por la implantación de iones de Ag en la muestra A(Ag). La curva negra punteada es la diferencia entre las concentraciones de hidrógeno en cada muestra.

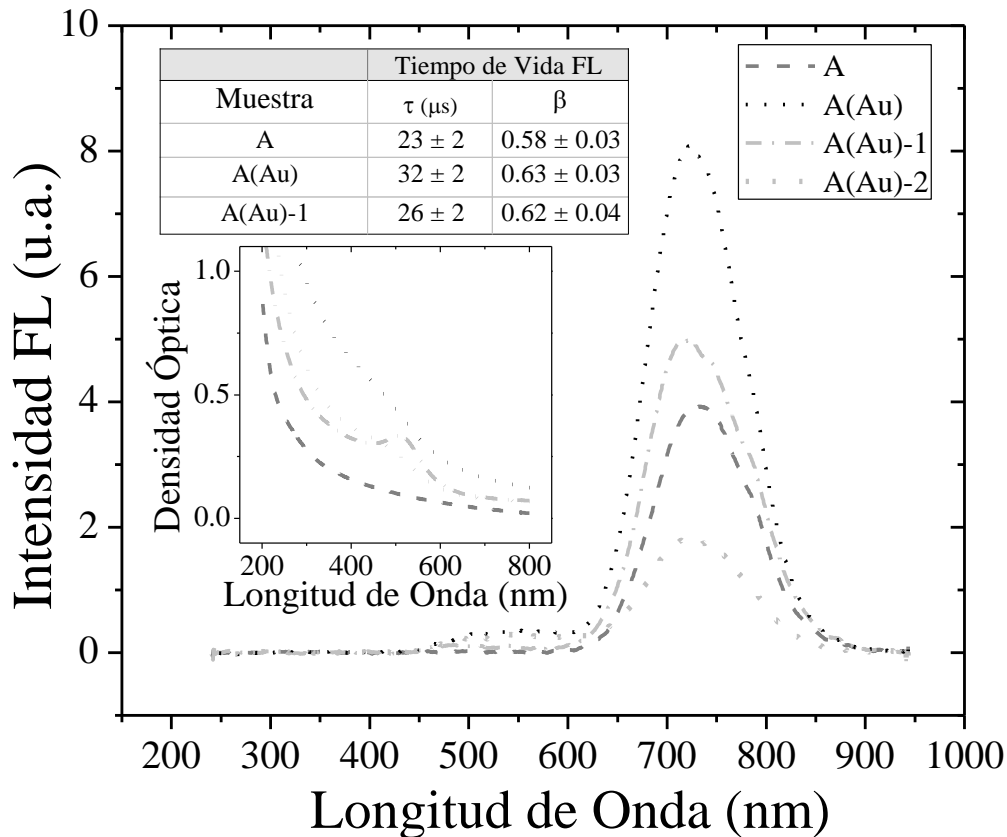
Para examinar la concentración de hidrógeno en muestras con implantación de Au, se sintetizaron un nuevo conjunto de muestras con NCs-Si, e implantación de iones de Au, y recocidas a diferentes temperaturas y atmósferas. En la figura 4.22 se muestra un diagrama que ilustra el proceso de síntesis de cada una de las muestras.



**Figura 4.22** Diagrama que ilustra la metodología de preparación de las muestras con implantación de iones de Au. Inicialmente tenemos una muestra con NCs-Si en  $\text{SiO}_2$  preparada según el método A (a). La muestra se corta en al menos cuatro piezas. Una de estas piezas será la muestra de referencia, o muestra A (b), y las otras piezas son implantadas con iones de Au a 1.9 MeV (c). Posteriormente, tanto las muestras con implantaciones de Au son sometidas a un último tratamiento térmico a 1100°C en AO (f), 600°C en AR (e), y 600°C en AO (g) por 1h. Posteriormente, la muestra de referencia también fue sometida a un último tratamiento térmico a 600°C en AR por 1h.

En la figura 4.23 podemos observar el espectro de FL de cada una de las muestras sintetizadas. Las muestras implantadas con iones de Au y luego recocidas en AR a 600°C (muestra A(Au)), presenta el mayor aumento de FL comparada con la muestra de referencia (muestra A). Para este caso el factor de aumento fue de aproximadamente 2.1, es decir, un

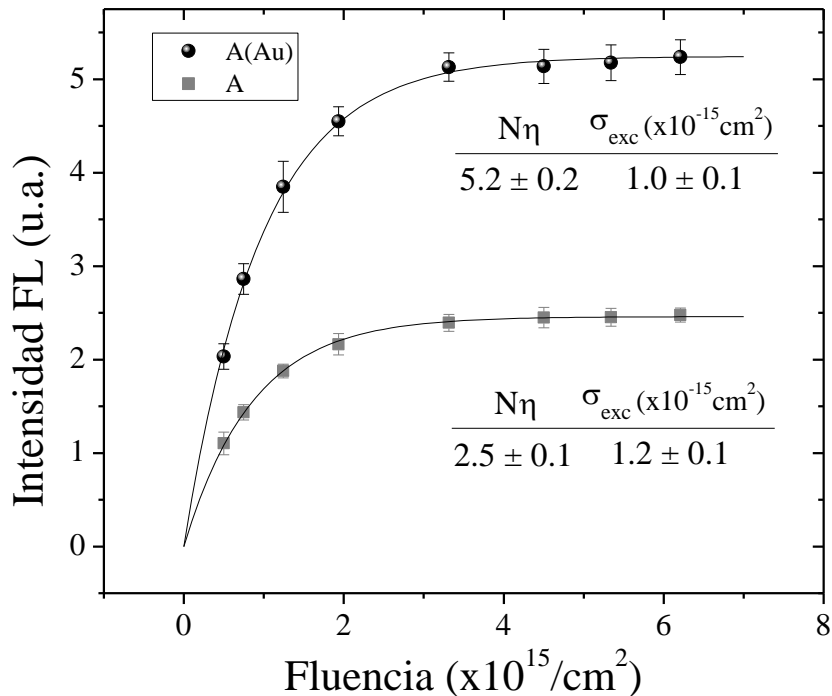
aumento de 110%. La muestra A(Au)-1, que también fue implantada con Au, pero recocida a 1100°C, presenta un pequeño aumento de FL respecto a la muestra A (~1.3, es decir, 30% mayor que la muestra de referencia). En la tabla inserta de la figura 4.23, vemos los valores de tiempo de vida de FL medidos en las muestras A, A(Au), y A(Au)-1. De manera similar a lo que se observó en las muestras con implantación de iones de Ag, el tiempo de vida de FL aumentó en las muestras con implantación de iones de Au. En el gráfico inserto de la figura 4.23 también podemos observar el espectro de absorción para cada muestra. La muestra A(Au)-1, tiene un banda de absorción más pronunciada que la de la muestra A(Au). Es decir, que en la muestra A(Au)-1, existen NPs de Au de mayor tamaño y cantidad, que en la muestra A(Au) [9, 21]. Sin embargo, a pesar de esto, la muestra A(Au), que tiene menos y más pequeñas NPs-Au que la muestra A(Au)-1, es la que presenta un mayor aumento de sus propiedades de emisión de FL. Esto nuevamente nos lleva a corroborar que la presencia de NPs-Au no tiene un efecto sobre la FL final del sistema de NCs-Si.



**Figura 4.23** Espectro de FL en muestras con implantación de iones de Au. El gráfico inserto muestra los espectros de absorción óptica de cada una de las muestras después del tratamiento térmico a 1100°C. La tabla insertada muestra una medida del valor del tiempo de vida de FL en las muestras que presentaron un aumento de FL con respecto a su referencia.

Por otro lado, la muestra A(Au)-2 muestra que la FL ha disminuido en comparación con la muestra de referencia A. La muestra A(Au)-2, como se puede ver en el diagrama de la figura 4.22, también tiene implantación de iones de Au, y posteriormente se le realizó un tratamiento térmico en atmósfera oxidante, AO, a 600°C por 1h. La composición del aire es principalmente nitrógeno (~78,1%) y Oxígeno (~20,9%). El porcentaje restante lo constituyen gases como Ar, H<sub>2</sub>, Ne, Kr, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. El nitrógeno y el oxígeno tienen una difusión casi nula en la sílice a 600°C. De manera que podemos considerar que no existe influencia de estos gases sobre la FL de la muestra A(Au)-2, y que la disminución en la intensidad de FL, se debe principalmente a la implantación de los iones de Au. Esto es posible debido a que si un ion Au “golpea” un NCs-Si, este puede ser destruido, o sus propiedades de emisión son inhibidas [22]. Como habíamos mencionado en el capítulo 3, es posible que una enorme cantidad de NC-Si se hayan formado en la región comprendida entre 0.75 y 1 µm. En este rango, la implantación de iones de Au a energías de 1.9 MeV, puede alcanzar los NCs-Si que se han nucleado en el rango mencionado. Ver figura 4.1.b.

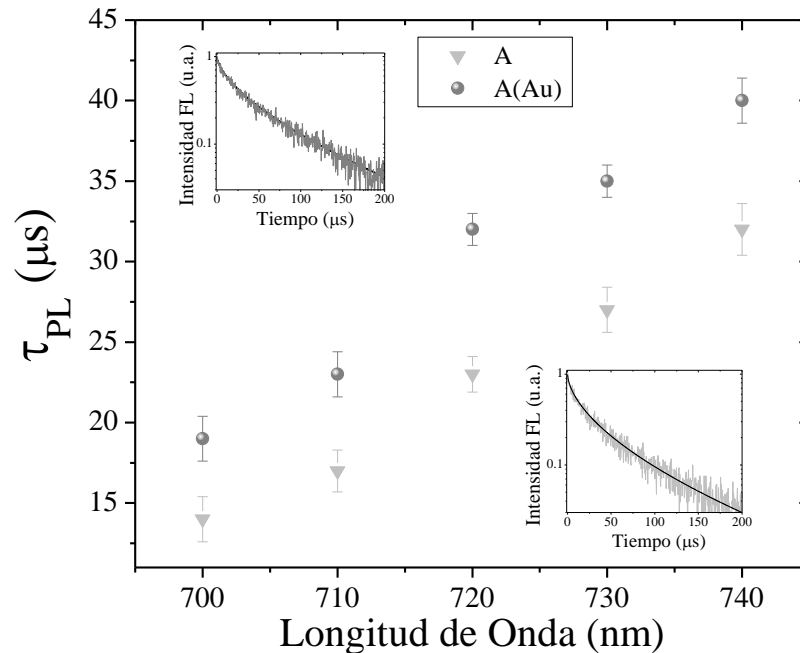
En la figura 4.24 tenemos una medida de intensidad de FL en la muestra A(Au) vs. fluencia de excitación láser. Como en el caso de las muestras con implantación de iones de Ag, la muestra A(Au) tiene un nivel de saturación de FL mayor que el de su respectiva muestra de referencia A. Sin embargo, tenemos que la sección transversal de excitación es prácticamente igual en la muestra A(Au) y A. Como se puede ver en el diagrama de la figura 4.22 la muestra A(Au), después de la implantación de iones de Au, fue sometida a un tratamiento térmico a 600°C en AR por 1h. Esta temperatura de recocido no es suficiente para formar NPs-Au, por lo menos no mayores a quizá 1 o 2 nm de diámetro. Esto también se puede observar en el espectro de absorción óptica de esta muestra, que se muestra en el gráfico inserto en la figura 4.23. La curva de absorción óptica no presenta la banda de absorción óptica típica del plasmón de superficie de las NPs-Au, debido a que simplemente no se formaron con el tratamiento térmico aplicado. Debido a la ausencia de NPs-Au en esta muestra, la posible dispersión de la luz láser incidente sobre la muestra A(Au) simplemente no ocurre. Sin esta dispersión no es posible ver un cambio en la sección transversal de absorción medida a partir de las curvas de saturación de la figura 4.24.



**Figura. 4.24** Curvas de saturación de FL para muestras con NCs-Si en SiO<sub>2</sub> (muestra A) y con implantación de Au (muestra A(Au)). Para estas medidas se usó una longitud de onda de excitación de 355 nm.

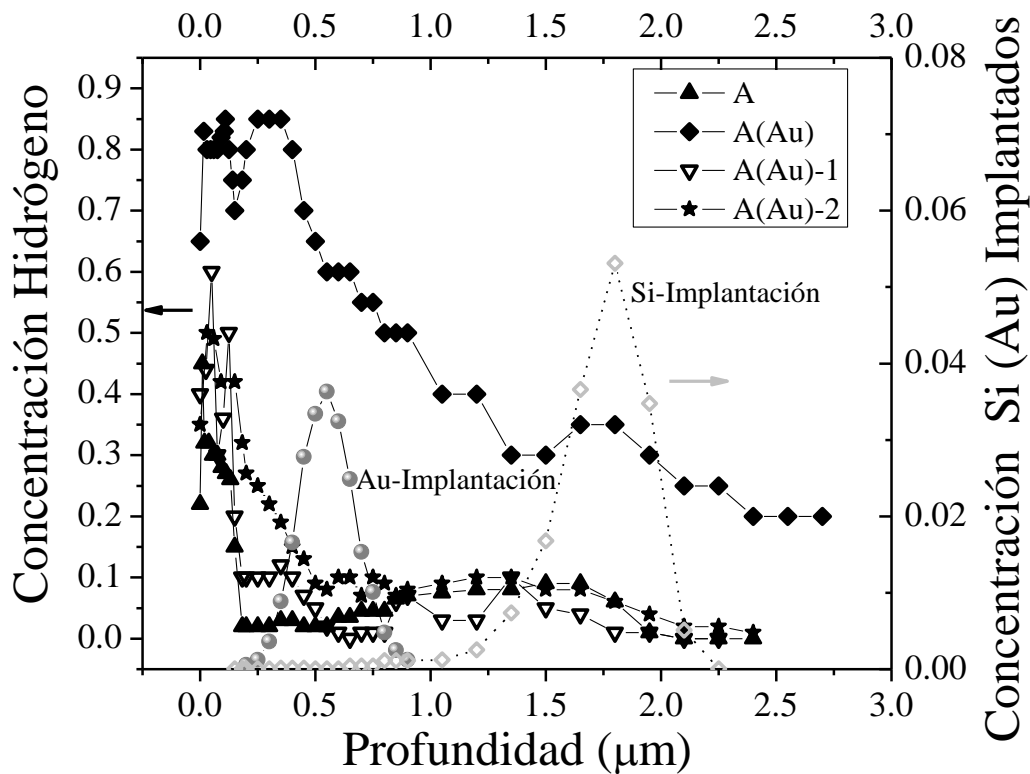
En la figura 4.25 se muestran los valores de tiempo de vida de FL medidos para varias longitudes de onda de emisión del espectro de FL de la muestra A y A(Au). Se puede observar en los gráficos insertos en la figura 4.25 las curvas de decaimiento de FL en función del tiempo, para 720nm de longitud de onda de emisión. Para esta longitud de onda de emisión el tiempo de vida de la muestra A es de  $(23 \pm 1) \mu s$ , mientras que para la muestra A(Au) es de  $(32 \pm 1) \mu s$ . En general se obtuvo que el tiempo de vida de FL en las muestra A(Au) siempre es mayor que el de la muestra de referencia A, como puede verse en la figura 4.25.

La concentración de hidrógeno en las muestras con implantación de iones de Au aumentó en la región donde se encuentran los NCs-Si, como puede verse en la figura 4.26. La mayor concentración de hidrógeno se presenta en la muestra A(Au), que también es la que tiene un mayor aumento de su emisión de FL. La muestra A(Au)-2 tienen un nivel de concentración de hidrógeno similar al de la muestra de referencia A. Lo cual es congruente con el hecho de que la muestra A(Au)-2 tiene un segundo tratamiento térmico en AO, o sea sin presencia de hidrógeno, que pueda difundirse al interior de la matriz de sílice. Por otro lado, la muestra A(Au)-1 tiene una concentración de hidrógeno ligeramente menor que la muestra de referencia A.



**4.25** Tiempo de vida de FL medidos para un conjunto de longitudes de onda de emisión de las muestras con NCs-Si en SiO<sub>2</sub> (muestra A) y con implantación de iones de Au (muestra A(Au)). Los gráficos insertos muestran las curvas de decaimiento típicas, tomadas para la longitud de onda de emisión de 720 nm, en la muestra A(Au) (figura superior izquierda) y A (figura inferior derecha). Los respectivos valores de ajuste para el parámetro  $\beta$  estuvieron comprendidos entre 0.5 y 0.7.

La muestra A(Au)-1 fue sometida a un segundo tratamiento térmico en AO a 1100°C por 1h. Es posible que este segundo tratamiento térmico haya facilitado la desorción del hidrógeno previamente difundido al interior de la matriz de sílice [14]. Sin embargo, su espectro de FL es mayor que el de la muestra de referencia A, como se puede ver en la figura 4.23. Este incremento de FL puede deberse a dos factores: uno de ellos debidos a que a muestra fue sometida a un segundo tratamiento a 1100°C, de manera que los NCs-Si que hayan sido dañados por la implantación de iones de Au, ahora pueden reconstituirse, o incluso nuevos NCs-Si pueden nuclearse a partir de los átomos de Si aún disueltos en la matriz. Por otro lado, este segundo tratamiento térmico se realiza bajo AO, la cual, como mencionamos, está principalmente constituida por nitrógeno molecular. A 1100°C el nitrógeno se difunde fácilmente al interior de la matriz de sílice [14, 18, 19]. Además, el daño causado en la matriz por la implantación de iones de Au facilita aún más la difusión del nitrógeno, de manera similar a lo que hemos observado con los perfiles de concentración de hidrógeno medidos con ERD.



**Figura 4.26** Perfil de concentración de hidrógeno en las muestras con implantación de iones de Au. Las concentraciones de hidrógeno se midieron con la técnica ERD. También se muestra el perfil de concentración del Si implantado calculado con el programa SRIM (rombos grises) y el perfil de concentración de la Ag implantada (esferas grises) medido con la técnica RBS.

#### 4.6 Incremento de eficiencia cuántica de FL y del número de NCs-Si ópticamente activos

A partir de las medidas de tiempo de vida de FL podemos estimar el incremento en la eficiencia cuántica de FL ( $\Delta\eta$ ), de las muestras implantadas con iones metálicos con respecto a las muestras de referencia. Para esto usamos la definición de eficiencia cuántica de FL en términos de los tiempos de vida radiativos y no-radiativos:  $\eta = \tau_{PL}/\tau_R$ . Tomando en cuenta que no hay ninguna evidencia experimental de efectos plasmónicos sobre la PL del sistema debido a la presencia de NPs de Ag (u Au), podemos asumir que las tasas de decaimiento radiativo del sistema no cambian después de nuclear las NPs metálicas dentro de la matriz, es decir,  $\Delta\tau_R \sim 1$ . Entonces, podemos obtener el cambio en la eficiencia cuántica de PL como:



$$\Delta\eta_{Iones-M} = \frac{\tau_{FL(NCs-Si+Iones-M)}}{\tau_{FL(NCs-Si)}} \quad (4.4)$$

Es decir, como el cociente entre el tiempo de vida de FL para la muestra con implantación de iones metálicos y aquel medido para su muestra de referencia, o sea, sin implantación de iones metálicos. Los incrementos para la eficiencia cuántica de FL que obtenemos de los resultados en las figuras 4.18 (muestra A(Ag), implantada con iones de Ag y recocida a 600°C en AR por 1h) y 4.25 (muestra A(Au), implantada con iones de Au y recocida a 600°C en AR por 1h) son  $\Delta\eta_{Iones-Ag} \sim 2$  (a 710nm de emisión) y  $\Delta\eta_{Iones-Au} \sim 1.4$  (720nm de emisión). Entonces, la eficiencia cuántica de FL de los sistemas incrementó alrededor de un 100% y 40% después de la implantación de iones metálicos de Ag y Au, respectivamente.

Podemos obtener el incremento en el número de NCs de Si ópticamente activos considerando, como se mencionó antes, que a altas afluencias de excitación, es decir, cerca del régimen de saturación, la intensidad de la FL sólo depende de la eficiencia cuántica de FL del sistema de NCs-Si y del número total de éstos que están ópticamente activos para emitir luz. Entonces, el incremento en la intensidad de FL,  $\Delta I_{em}$ , es:

$$\Delta I_{em} = \Delta N_{Iones-M} \Delta\eta_{Iones-M} \quad (4.5)$$

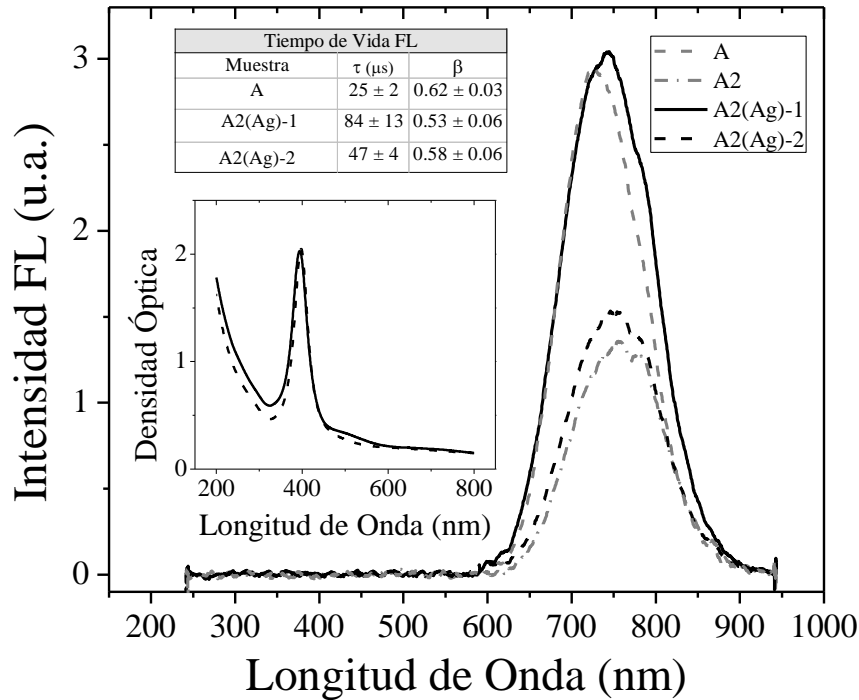
Aquí,  $\Delta N_{MIons} = N_{SiNCs+Iones-M} / N_{SiNCs}$  es el incremento en el número de NCs-Si activos para emitir luz. Obtenemos  $\Delta I_{em}$  del cociente entre los niveles de saturación de la FL de los resultados en la figuras 4.14 y 4.24. Entonces, de acuerdo a la expresión de arriba, el número de NCs de Si activos se incrementó cerca del 85% en la muestra con implantación de iones de Ag ( $\Delta N_{AgIons} \sim 1.85$ ), y alrededor del 54% en la muestra con implantación de iones de Au ( $\Delta N_{AuIons} \sim 1.54$ ). Hemos realizado estos cálculos para las muestras con implantación de Au y Ag para las cuales se obtuvieron los más grandes incrementos en sus señales de FL, en comparación con sus muestras de referencia. La muestra con implantación de Ag parece aumentar mucho más que la implantación del Au las propiedades de emisión de los sistemas de NCs-Si en SiO<sub>2</sub>. Sin embargo, estas variaciones pueden explicarse como consecuencia de la dificultad para cuantificar la afluencia real de implantación de los iones de Si, como se mencionó anteriormente al inicio del capítulo. Probablemente, la muestra A(Ag) para la que hemos cuantificado  $\Delta\eta_{Iones-M}$  y  $\Delta N_{Iones-M}$  tiene una afluencia de implantación de iones de Si más grande que la de la muestra con implantación de iones de Au. Esta diferencia en afluencia conduce a un mayor número de NCs-Si en la muestra A(Ag). En consecuencia el número total de defectos superficiales en

cada muestra es diferente. Un número mayor de NCs-Si significa que hay un número mayor de defectos superficiales que pueden ser pasivados. De manera que una muestra con un número mayor de NCs-Si, o sea una mayor afluencia de implantación de iones de Si, tiene la posibilidad de incrementar mucho más su FL que una muestra con un número menor de NCs-Si.

#### **4.7 Controlando la emisión de FL en sistemas de NCs-Si en SiO<sub>2</sub>**

El proceso de nucleación de NCs-Si en matrices de sílice es sumamente complejo, toda vez que intervienen diversos factores; temperaturas de recocido, daño en la matriz causado por la implantación de los mismos iones de Si que formarán posteriormente los NCs-Si, la atmósfera que se use durante los tratamientos térmicos para realizar la nucleación de los NCs-Si y tiempo de duración de los tratamientos térmicos. Todos estos factores al final contribuyen, puesto que los NCs-Si son muy sensibles a los cambios en su superficie (es decir, a los estados superficiales que hemos mencionados a lo largo de este trabajo) y pueden modificar sustancialmente las propiedades de emisión de los NCs-Si. Sin embargo, hemos comprobado que la implantación de iones metálicos en una matriz que ya contiene embebidos NCs-Si, y el posterior tratamiento térmico en AR, produce un sistema de NCs-Si que es más eficiente como emisor de luz.

En el capítulo 3, sección 3.4, vimos que la emisión de la FL en una muestra con NCs-Si en SiO<sub>2</sub>, sintetizada por el método A descrito en ese capítulo, disminuye su intensidad de FL cuando la muestra es sometida a un tratamiento térmico de 2h en AR. (Ver figura 3.11). Además, su espectro se desplaza hacia el infrarrojo. Estas muestras fueron etiquetadas como muestras A2. Se mencionó entonces que esta disminución en intensidad del espectro de FL, podía estar relacionado con un aumento del tamaño de los NCs-Si. Un mayor tamaño promedio de los NCs los hace menos eficientes emisores de luz como consecuencia de un menor confinamiento cuántico [23]. Además, esto explicaría el desplazamiento hacia el infrarrojo del espectro de FL, ya que NCs-Si más grandes emiten luz a una mayor longitud de onda. El propósito ahora es implantar iones de Ag en las muestras A2, bajo las mismas condiciones de energía y afluencia usadas antes. Posteriormente, la muestra se divide en dos partes. Cada pieza es sometida a un tratamiento térmico a 600°C por 1h, pero una de ellas será recocida bajo AR (muestra A2(Ag)-1), y la otra bajo atmósfera inerte de Argón (muestra A2(Ag)-2). Las intensidades de la FL obtenidas después de este proceso se muestran en la figura 4.27. Los espectros de FL de las muestras A y A2 también se muestran en esta figura para su comparación.

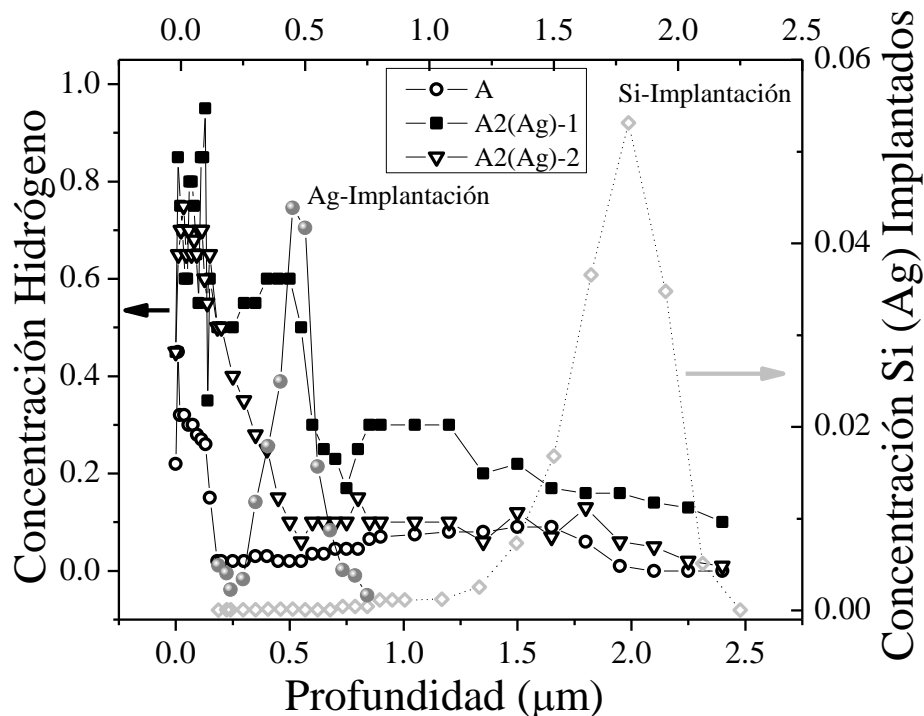


**Figura 4.27** Espectro de FL de las muestras con NCs-Si recocidas durante 2 h en AR (muestra A2), y con implantación de iones de Ag (muestras A2(Ag)-1, y A2(Ag)-2). El gráfico inserto muestra los espectros de absorción óptica de cada una de las muestras con implantaciones de Ag después del tratamiento térmico a 1100°C. La tabla insertada muestra una medida del valor del tiempo de vida de FL.

Como se mencionó antes la muestra A2 disminuyó su intensidad de FL con respecto a la muestra A, debido al tratamiento térmico a 1100°C durante dos horas. Sin embargo, después de la implantación de iones de Ag, y el recocido a 600°C en AR, la muestra recupera su nivel de intensidad de emisión de FL (muestra A(Ag)-1). Por otro lado, la muestra A(Ag)-2, la cual fue recocida en atmósfera inerte (Argón), permanece con una intensidad de FL prácticamente similar a la de la muestra A2 (sin implantación de iones de Ag). No obstante, el espectro de absorción óptica de las muestras A(Ag)-1 y A(Ag)-2 muestra que en ambas se nuclearon NPs-Ag. La intensidad y posición de las bandas de absorción son iguales, lo que indica que el tamaño y distribución de las NPs-Ag nucleadas son iguales también. Este resultado también contribuye a corroborar que la presencia de las NPs metálicas no influye en las propiedades de emisión del sistema de NCs-Si, ya que, aunque en las muestras A(Ag)-1 y A(Ag)-2 se nuclearon NPs-Ag, solo la muestra que fue recocida en AR pudo aumentar la intensidad de emisión de FL.

En la figura 4.28 podemos ver el perfil de concentración de hidrógeno medidos en las muestras A, A2(Ag)-1, y A(Ag)-2. Nuevamente podemos observar que la concentración de

hidrógeno en la muestra recocida en AR a  $600^\circ\text{C}$  es mayor (muestra A2(Ag)-1). La concentración de hidrógeno en la muestra A2(Ag)-2 es similar a la de la muestra de referencia A.



**Figura 4.28** Perfil de concentración de hidrógeno con NCs-Si recocidas durante 2 h en AR y con implantación de iones de Ag (muestras A(Ag)-1, y A(Ag)-2). También se muestra el perfil de concentración de hidrógeno para la muestra de referencia A. Las concentraciones de hidrógeno se midieron con la técnica ERD. En el mismo gráfico tenemos el perfil de concentración del Si implantado calculado con el programa SRIM (rombos grises) y el perfil de concentración de la Ag implantada (esferas grises) medido con la técnica RBS.

Estos resultados nos sugieren un método para controlar la intensidad de FL en NCs-Si embebidos en sílice. Hemos visto que el tiempo de recocido puede aumentar la intensidad de FL, pero por tiempos muy prolongados de recocido (como en la muestra A2) la intensidad de FL disminuye. Esta disminución ocurre principalmente por un crecimiento en tamaño de los NCs-Si. El crecimiento en tamaño de los NCs puede darse principalmente por un proceso que se conoce como *Ostwald Ripening* (maduración de Ostwald) [24]. Básicamente, este proceso consiste en el crecimiento de grandes NCs a expensas de NCs más pequeños. En un sistema de NCs de Si en sílice (con una cierta distribución de tamaños) existen en su superficie una cantidad de defectos que afectan sus propiedades de emisión. Al pasivar estos defectos el sistema puede emitir una mayor cantidad de PL, debido a que hemos eliminado estados no-radiativos en cada NC. Sin embargo, si el

sistema de NCs es nuevamente sometido a un tratamiento a altas temperaturas (1100°C) los átomos de Si en la superficie de cada NCs se evapora y “migran” (dejando atrás un NC más pequeño y además, con defectos no pasivados en su superficie) y se unen a los NCs más grandes (lo cual también puede crear defectos en su superficie). Este complejo proceso, produce un cambio en la distribución de tamaños del sistema de NCs de Si, y además reduce el número total de NCs (cuando los NCs más pequeños se “evaporan” completamente), y además, se crean nuevos defectos en las nuevas superficies de los NCs.

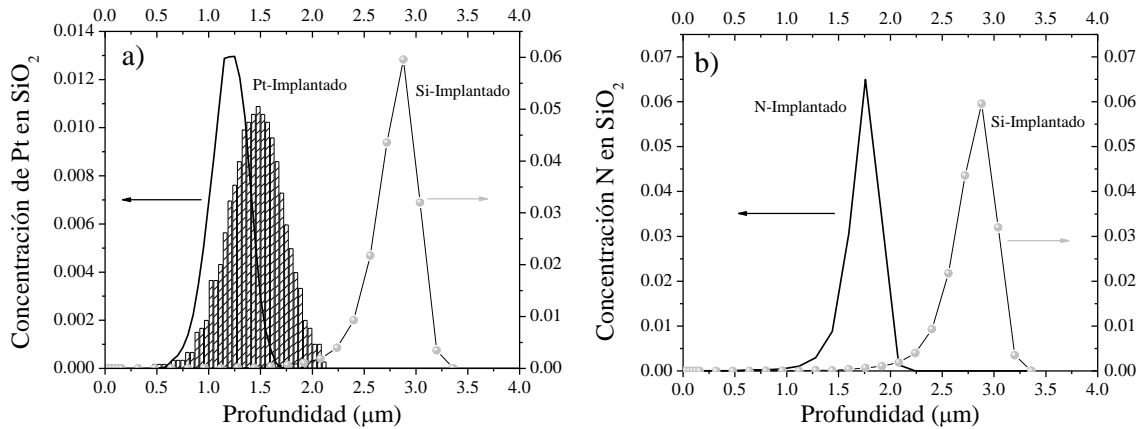
Bajo estas nuevas condiciones recuperar la intensidad de emisión de los NCs-Si del sistema no es posible aplicando solamente un tratamiento térmico. Hemos visto que la implantación de iones de Ag, la cual crea daños en la matriz de sílice sin afectar a los NCs-Si, facilitaría la difusión de hidrógeno al interior de la matriz hasta la región donde se encuentra el nuevo sistema de NCs-Si. Esto aumenta la posibilidad de pasivar los nuevos defectos en la superficie de los NCs-Si, y por tanto, de aumentar sus intensidades de emisión. Como hemos mencionado, la muestra A2(Ag)-2 contendría NCs de Si más grandes como consecuencia del tratamiento térmico prolongado. Estos NCs de Si son menos eficiente para emitir luz debido a que el tiempo de vida radiativo ( $\tau_R$ ) de un NCs aumenta cuando aumenta su tamaño. Por otro lado, el tiempo de vida no-radiativo ( $\tau_{NR}$ ) disminuye en aquellos NCs con defectos en su superficie. Por tanto, el tiempo de vida de fotoluminiscencia ( $\tau_{PL}=(\tau_R \tau_{NR})/(\tau_R + \tau_{NR})$ ) puede disminuir o aumentar en comparación con la muestra A, dependiendo de cuál efecto (aumento del tamaño de los NCs, o introducción de nuevos estados no-radiativos por NC de Si) sea predominante. Podemos considerar que el tiempo de vida de PL de la muestra A2(Ag)-2, la cual fue calentada en atmósfera inerte (Argón), tiene una mayor contribución del cambio en  $\tau_R$ , debido al cambio en la distribución de tamaños de los NCs-Si. El tiempo de vida de FL de la muestra A2(Ag)-2 es mayor que el de la muestra A, como podemos ver en la tabla inserta en la figura 4.27. Por otro lado, el tiempo de vida de FL de la muestra A2(Ag)-1 es mucho mayor que el de la muestra A. Esto es consecuencia de la pasivación de estado de defectos en la superficie de los NCs-Si, lo cual aumenta  $\tau_{NR}$ . El tiempo de vida de FL medido en la muestra A2(Ag)-1 es el de mayor valor de todas las muestras estudiadas en este trabajo. Esto se debe a que los NCs-Si en esta muestra aumentaron su tiempo de vida radiativo ( $\tau_R$ ) como consecuencia del aumento en el tamaño de los NCs-Si, resultado del tratamiento térmico prolongado a 1100°C.

Hasta aquí hemos visto que la implantación de iones de Ag u Au permite aumentar la difusión del hidrógeno al interior de la sílice, lo cual ayuda a mejorar los procesos de pasivación de defectos en la superficie de los NCs-Si, y por tanto, aumentar su emisión de FL. En el apéndice A, tabla 1, se muestra un resumen de los factores de aumento de FL, y concentraciones de hidrógeno en las muestras analizadas en las secciones anteriores.

En las próximas secciones examinaremos si la implantación de otro tipo de iones, como el Pt y N pueden producir efectos similares sobre la emisión de FL de nanocristales de Si embebidos en sílice.

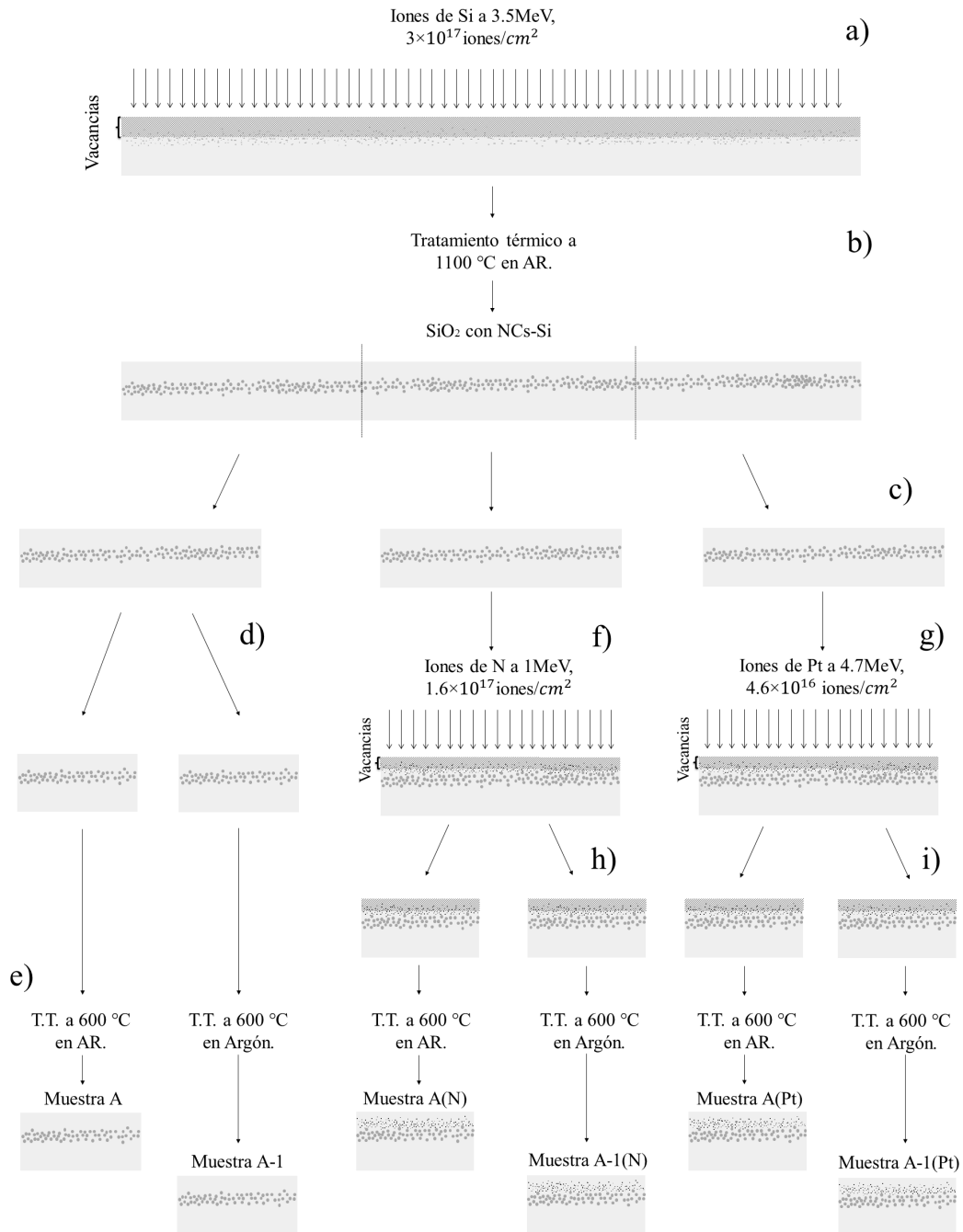
#### **4.8 Aumento de FL en NCs-Si usando implantación de Platino ó Nitrógeno**

Como hemos analizado en las secciones anteriores la FL de un sistema de NCs-Si embebidos en una matriz de sílice, puede aumentar si se realiza una implantación de iones de Ag u Au, de tal manera que se genere daño en la superficie de la matriz de sílice (vacancias), y este daño aumenta la difusión de hidrógeno al interior de la matriz de sílice. Esta mayor concentración de hidrógeno aumenta la probabilidad de pasivar los defectos en la superficie de los NCs-Si, y en consecuencia, aumenta la emisión de FL del sistema. En principio, podríamos usar cualquier clase de ion para generar daño en la matriz, no solo Ag u Au. Sin embargo, la cantidad de daño que se produce en la matriz depende de la masa del ion incidente, de su energía de implantación, y la afluencia de implantación (número total de iones implantados por cm<sup>2</sup>). Por tanto, podríamos usar iones de gases nobles, tales como el xenón o el criptón, los cuales poseen masas comparables con los iones de Ag u Au. No obstante, el acelerador Pelletron, que usamos para realizar la implantación de iones en este trabajo, no puede acelerar gases nobles. De manera que hemos escogido otro tipo de átomos para realizar el daño necesario sobre la matriz de sílice: Nitrógeno y Platino. El platino tiene una masa atómica comparable al Au. Por otro lado, el nitrógeno es un átomo más ligero, y el daño que genere en la matriz de sílice será mucho menor que el que puede producir la implantación de Pt, bajo las mismas condiciones de energía y afluencia de implantación, por lo que la implantación de N se realizó a una mayor afluencia que la usada para el Pt, con el propósito de generar un daño significativo sobre la matriz de sílice. Otro aspecto que se consideró es que a una energía de aceleración de 1MeV (la mínima energía que es posible usar bajo condiciones estables de implantación con el acelerador Pelletron) los iones de nitrógeno penetran a profundidades de entre 1 a 2μm (para una implantación normal a la superficie de la sílice). De manera que si realizamos implantación de iones de N a 1MeV es necesario previamente realizar la implantación de los iones de Si a una energía de 3.5 MeV, para que las distribuciones de Si y N implantados no se superpongan espacialmente.



**Figura 4.29.** Concentración de Pt (a) y N (b) en  $\text{SiO}_2$  implantados con energías de 4.7 y 1 MeV, respectivamente. Los gráficos de barras en la figura a) son los resultados RBS para medir la concentración de los iones de Pt implantados. La curva negra continua es la concentración teórica calculada con el programa SRIM para el Pt y N. La concentración teórica de los átomos de Si también se muestra para su comparación.

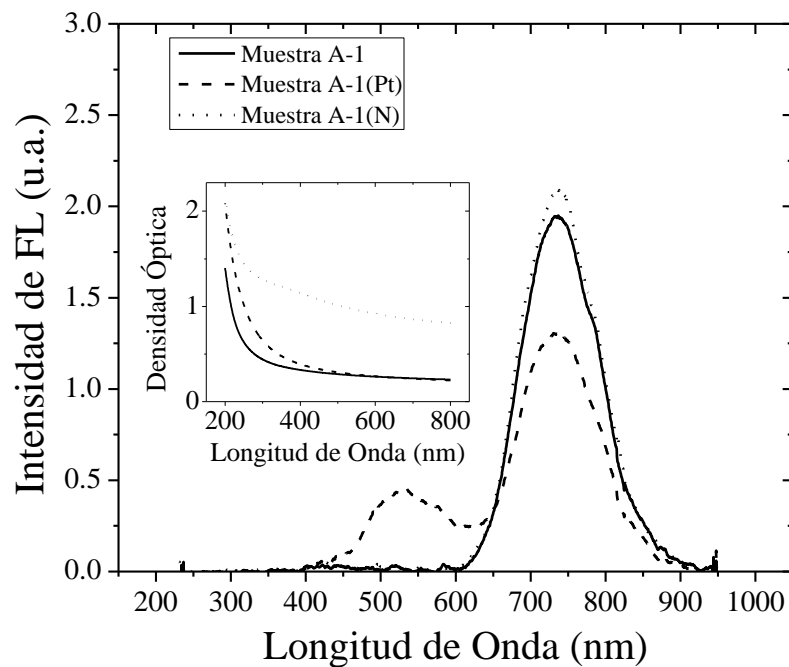
La energía que se usó para el Pt fue de 4.7 MeV. En la figura 4.29 se muestran las distribuciones teóricas (SRIM) del Pt, N, y Si implantados a estas energías, y también una medida con la técnica RBS de la distribución real del Pt implantado. La figura 4.30 tiene un esquema de la metodología de preparación de las muestras implantadas con N y Pt.



**Figura 4.30** Diagrama que ilustra la metodología de preparación de las muestras con implantación de iones de Pt o N. Inicialmente se implantan iones de Si a 3.5 MeV de energía (a). Después la muestra es sometida a un tratamiento térmico a 1100 °C en AR a 1h (b) para formar los NCs-Si. Posteriormente, la muestra se corta en tres piezas (c). Una de estas piezas se corta en dos partes (d), y serán las muestras de referencia, o muestras A y A-1 (e). Las otras piezas son implantadas con iones de Pt a 4.7 MeV (f) o N a 1 MeV (g). Cada una de estas piezas se corta en dos partes iguales (h, i) y se someten a un tratamiento térmico en AR o Ar a 600 °C por 1h. El mismo tratamiento térmico se aplicó a las muestras de referencia.



En la figura 4.31 se muestra el espectro de FL de las muestras A-1, A-1(Pt) y A-1(N). La muestra que se ha implantado con N y recocido, posteriormente, en Ar tiene un espectro de FL ligeramente mayor que el de las muestras de referencia A-1. Este pequeño aumento en la intensidad de FL (de alrededor de un 10%), posiblemente se debe a la pasivación de defectos en NCs-Si por los iones de N implantados. Es posible que algunos de los iones implantados alcancen una región donde haya pequeños NCs-Si luminiscentes, región que estaría comprendida entre 1.7 y 2.1  $\mu\text{m}$ , según los resultados de la simulación SRIM de la figura 4.29. Por otro lado, la muestra implantada con Pt (A-1(Pt)), presenta claramente dos picos de FL: uno en la misma región donde aparece la emisión de los NCs-Si en la muestra de referencia A-1, y otro entre 450 y 600 nm. El pico asociado a la emisión de los NCs-Si en la muestra A-1(Pt) disminuye en intensidad, lo cual puede ser consecuencia del daño causado por los iones de Pt en algunos NCs-Si durante la implantación, similar a lo que antes se había discutido para la implantación de iones de Au. En la figura 4.31 se muestra el espectro de FL de las muestras con Pt y N, pero recocidas en AR (Muestras A, A(Pt), A(N)).

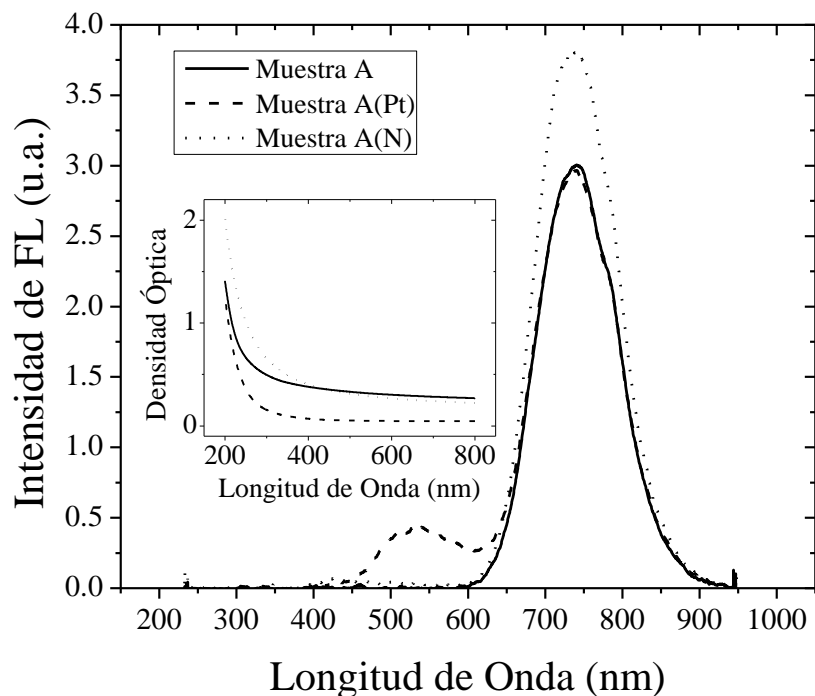


**Figura 4.31.** Espectros de FL de las muestras A-1, A-1(Pt) y A-1(N) tomados con una longitud de onda de excitación de 355nm. El gráfico inserto muestra el espectro de absorción óptica de estas muestras.

El espectro de absorción de cada una de las muestras se muestra en el gráfico inserto de la figura 4.31. Se puede ver que, a diferencia de las muestras con Ag y Au, el Pt no presenta un pico de resonancia en el espectro de absorción debido al plasmón de superficie de las NPs metálicas. Esto, por supuesto, pone nuevamente de manifiesto que no es la interacción

plasmón-emisor la que afecta las intensidades de FL de los NCs-Si, sino al proceso de implantación de los iones metálicos (también el N), el daño que causan en la matriz de sílice y en los NCs-Si previamente nucleados en su interior, y los posteriores tratamientos térmicos en atmósferas con contenidos de hidrógeno, nitrógeno, oxígeno o argón. Es posible que la banda de resonancia debido al plasmón de superficie de NPs-Pt sea muy pequeña en intensidad y se vea encubierta por la absorción de los NCs-Si, por lo que es necesario obtener la absorción óptica de una muestra con implantación de Pt solamente, y el mismo tratamiento térmico a  $600^\circ\text{C}$  en argón o AR. Esto se mostrará al final del capítulo.

La nueva banda de emisión de FL que aparece después de la implantación del Pt, y el tratamiento térmico en Ar a  $600^\circ\text{C}$ , también se observa en las muestra recocidas en AR a  $600^\circ\text{C}$  como puede verse en el espectro de FL de la muestra A(Pt) en la figura 4.32. La banda de emisión asociada con los NCs-Si también está presente, y su intensidad es igual a la de la muestra de referencia A. Esto quiere decir que después de la implantación del Pt, aunque se disminuye la intensidad de FL, como vimos en la figura 4.31, si calentamos en AR es posible aumentar esta emisión. Esto último debido a que, como se ha mencionado antes, el hidrógeno puede aumentar su difusión dentro de la sílice por el daño causado por la implantación de los iones de Pt, y alcanzar la región donde se han nucleado los NCs-Si.

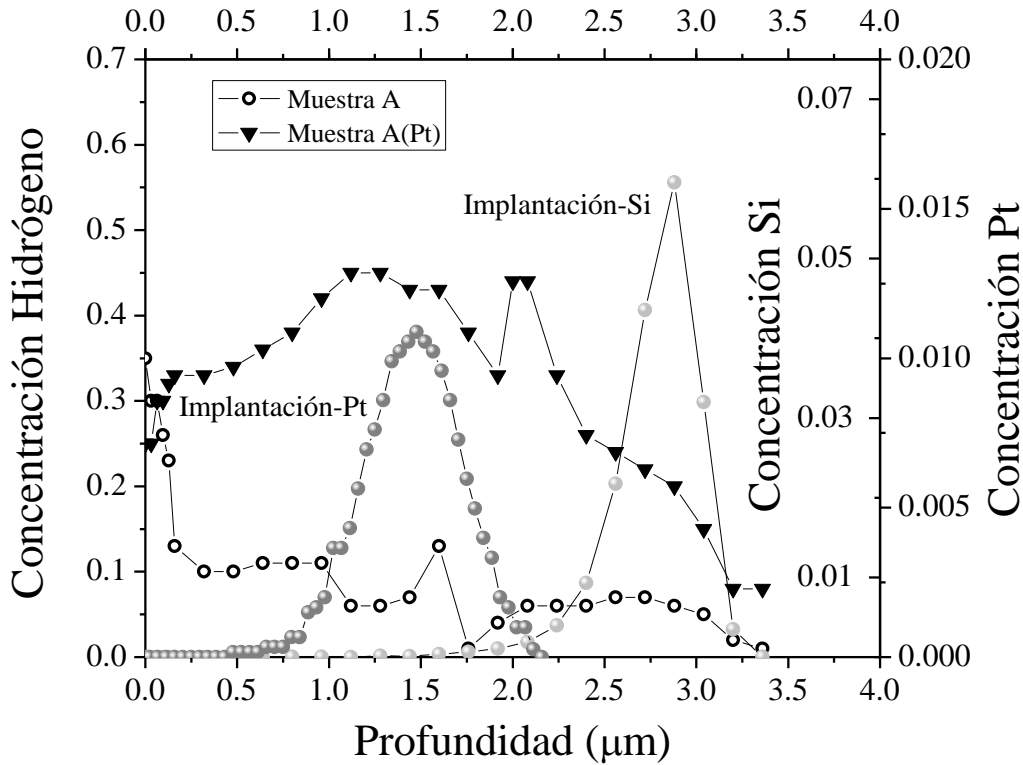


**Figura 4.32** Espectros de FL de las muestras A, A(Pt) y A(N) tomados con una longitud de onda de excitación de 355nm. El gráfico inserto muestra el espectro de absorción óptica de estas muestras.

En la muestra implantada con iones de N, muestra A(N), la emisión de FL ha aumentado alrededor de un 27% en comparación con la muestra de referencia A. La intensidad de FL en la muestra A(N) es mayor que la de la muestra A(Pt).

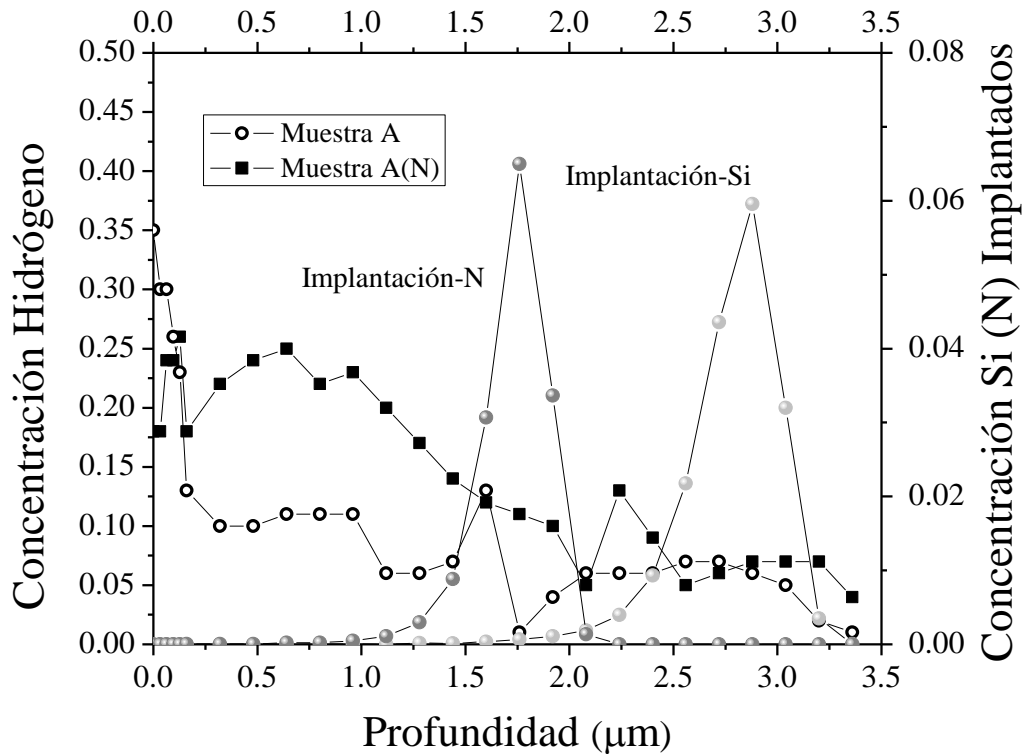
Esto se debe a que la implantación del N no causó daños sobre el sistema de NCs-Si debido a que su emisión de FL no disminuyó después de la implantación, como puede notarse en los resultados de la figura 4.31. Este aumento de FL en la muestra A(N) es mayor que el pequeño aumento de FL en la muestra A(N)-1 (~10%). Esto debido a que la muestra A(N) tiene un tratamiento térmico bajo atmósfera con contenido de hidrógeno, lo cual permite que este se difunda al interior de la matriz y permite pasivar un mayor número de defectos en la superficie del sistema de NCs-Si, y, por tanto aumenta la emisión de FL. El espectro de absorción óptica de cada una de las muestras se puede ver en el gráfico inserto de la figura 4.32.

En las figuras 4.33 y 4.34 se muestran las medidas de concentración de hidrógeno en las muestras implantadas con N y Pt, y recocidas en AR a 600°C (Muestras A(Pt) y A(N)). La concentración de hidrógeno en la muestra de referencia A es mayor en la superficie y va decreciendo a medida que aumenta la profundidad. En la región donde se han implantado los iones de Si para formar los NCs (entre 1.75 y 3.5  $\mu\text{m}$  según la simulación con el programa SRIM), podemos observar una acumulación de hidrógeno, que como hemos mencionado antes se debe a que la superficie de los NCs-Si tienden a atrapar hidrógeno, y se pasivan defectos en la superficie del NC, y, por tanto, aumenta su eficiencia de emisión de FL.



**Figura 4.33** Perfil de concentración de hidrógeno en las muestras con implantación de iones de Pt y recocidas en AR a  $600^\circ\text{C}$  por 1h. Las concentraciones de hidrógeno se midieron con la técnica ERD. También se muestra el perfil de concentración del Si implantado calculado con el programa SRIM (esferas grises) y el perfil de concentración del Pt implantado (esferas gris oscuro) medido con la técnica RBS.

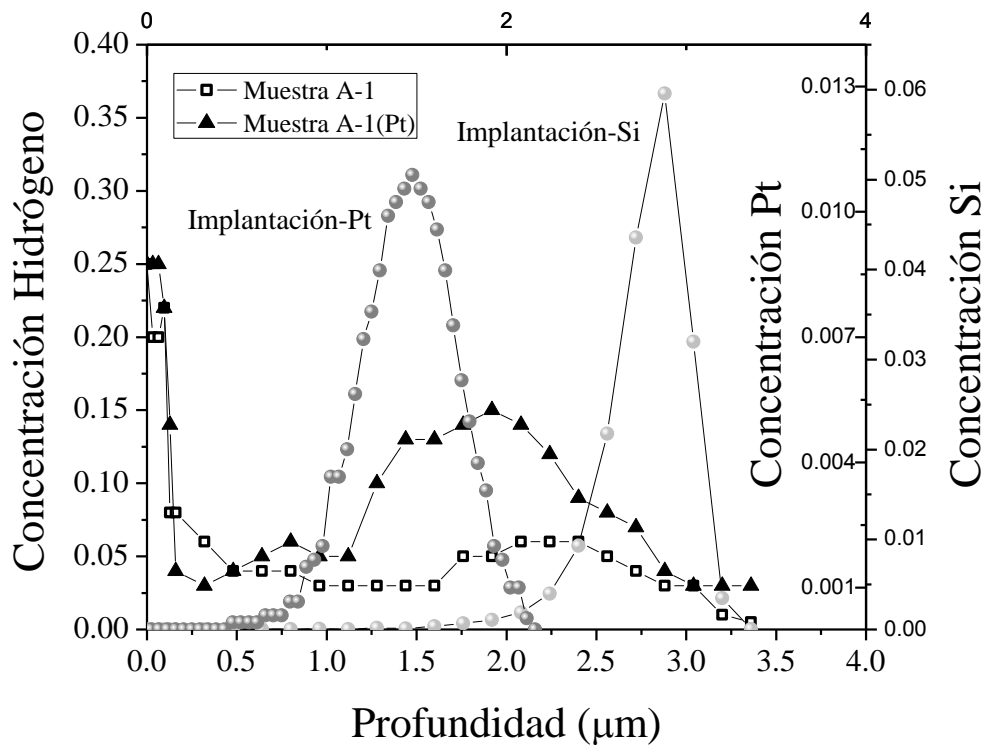
También se puede observar en las figuras 4.33 y 4.34 que las muestras recocidas en AR a  $600^\circ\text{C}$ , después de la implantación de N o Pt, presentan una mayor concentración de hidrógeno con respecto a su muestra de referencia. La concentración de hidrógeno en la muestra con implantación de Pt (muestra A(Pt), figura 4.33) es mucho mayor que en la muestra con implantación de N (muestras A(N), figura 4.34). En las figuras 4.33 y 4.34 también se han graficado la distribución espacial del material implantado de Pt, determinado con RBS, y de N (simulado con el programa SRIM). De acuerdo con esto, la concentración de hidrógeno en la región donde se ha implantado el Si aumenta considerablemente en la muestra donde se ha implantado el Pt, y también en la región donde se ubican los NCs-Si. En la muestra con implantación de N, la concentración de hidrógeno en la región del Si implantado es un poco mayor que la de la muestra de referencia A, sobre todo en la región comprendida entre 2 y  $2.5\mu\text{m}$ .



**Figura 4.34** Perfil de concentración de hidrógeno en las muestras con implantación de iones de N y recocidas en AR a  $600^\circ\text{C}$  por 1h. Las concentraciones de hidrógeno se midieron con la técnica ERD. También se muestra el perfil de concentración del Si implantado calculado con el programa SRIM (esferas grises) y el perfil de concentración del N implantado (esferas gris oscuro) calculado con el programa SRIM.

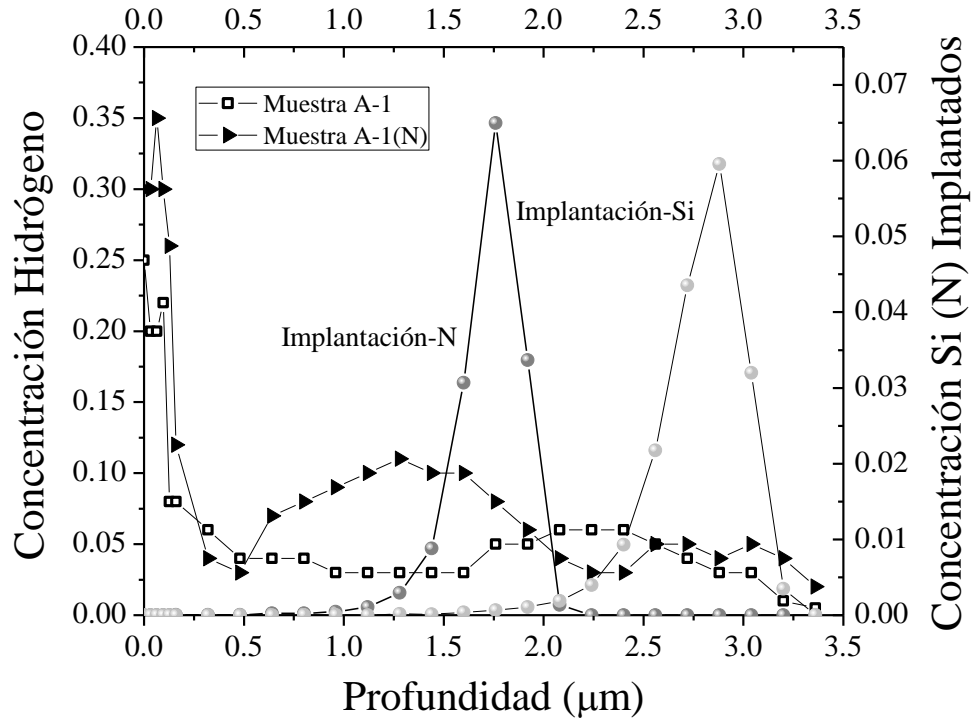
En las figuras 4.35 y 4.36 se ha graficado la concentración de hidrógeno medido en las muestras A-1(N) y A-1(Pt), que fueron recocidas en Argón a  $600^\circ\text{C}$ , como se explicó antes. La muestra A-1(Pt) presenta un concentración de hidrógeno mayor que la de la muestra referencia A-1, en la región donde se ha implantado el Pt. Esto posiblemente es debido a que la muestra A-1, inicialmente fue recocida en AR a  $1100^\circ\text{C}$  para formar los NCs-Si (ver figura 4.29), por lo cual una cierta cantidad de hidrógeno quedó difundida al interior de la sílice. Una vez que la muestra es implantada con iones de Pt y recocida en Ar, para formar la muestra A-1(Pt), el hidrógeno presente al interior de la matriz es atrapado por el Pt. La adsorción de hidrógeno por NPs-Pt ha sido reportada en otros trabajos [25, 26]. En la región donde se han nucleado los NCs-Si, la concentración de hidrógeno también es ligeramente mayor con respecto a la muestra de referencia. Sin embargo, la implantación de los iones de Pt, probablemente han dañado un número significativo de NCs-Si, debido al pequeño solapamiento de las distribuciones de iones de Pt y Si según se puede observar en

la figura 4.35. Esto último explica por qué la FL de la muestra A-1(Pt) asociada a los NCs-Si disminuye con respecto a la muestra de referencia A-1.



**Figura 4.35** Perfil de concentración de hidrógeno en las muestras con implantación de iones de Pt y recocidas en argón a  $600^\circ\text{C}$  por 1h. Las concentraciones de hidrógeno se midieron con la técnica ERD. También se muestra el perfil de concentración del Si implantado calculado con el programa SRIM (esferas grises) y el perfil de concentración del Pt implantado (esferas gris oscuro) medido con la técnica RBS.

En la muestra A-1(N) también es posible observar un aumento de la concentración de hidrógeno en la región donde se han implantado los iones de N (Ver figura 4.36), mientras que en la región donde se han nucleado los NCs-Si la concentración de hidrógeno permanece esencialmente igual. Esto es consistente con los resultados de la figura 4.31 donde se puede ver que la intensidad de FL en la muestra A-1 es igual a la de la muestra A-1(N). La acumulación de hidrogeno en la región donde se implantó el N también puede explicarse considerando los mismos argumentos expuestos para la muestra con implantación de Pt (Muestra A-1(Pt)). El N puede formar enlaces con átomos de hidrógeno, y, aun cuando el tratamiento térmico se realizó bajo una atmósfera de Ar, la muestra se calentó previamente en AR, por lo cual ya había hidrógeno disuelto al interior de la matriz de sílice cuando se implantaron los iones de N.



**Figura 4.36** Perfil de concentración de hidrógeno en las muestras con implantación de iones de N y recocidas en argón a 600°C por 1h. Las concentraciones de hidrógeno se midieron con la técnica ERD. También se muestra el perfil de concentración del Si implantado calculado con el programa SRIM (esferas grises) y el perfil de concentración del N implantado (esferas gris oscuro) calculado con el programa SRIM.

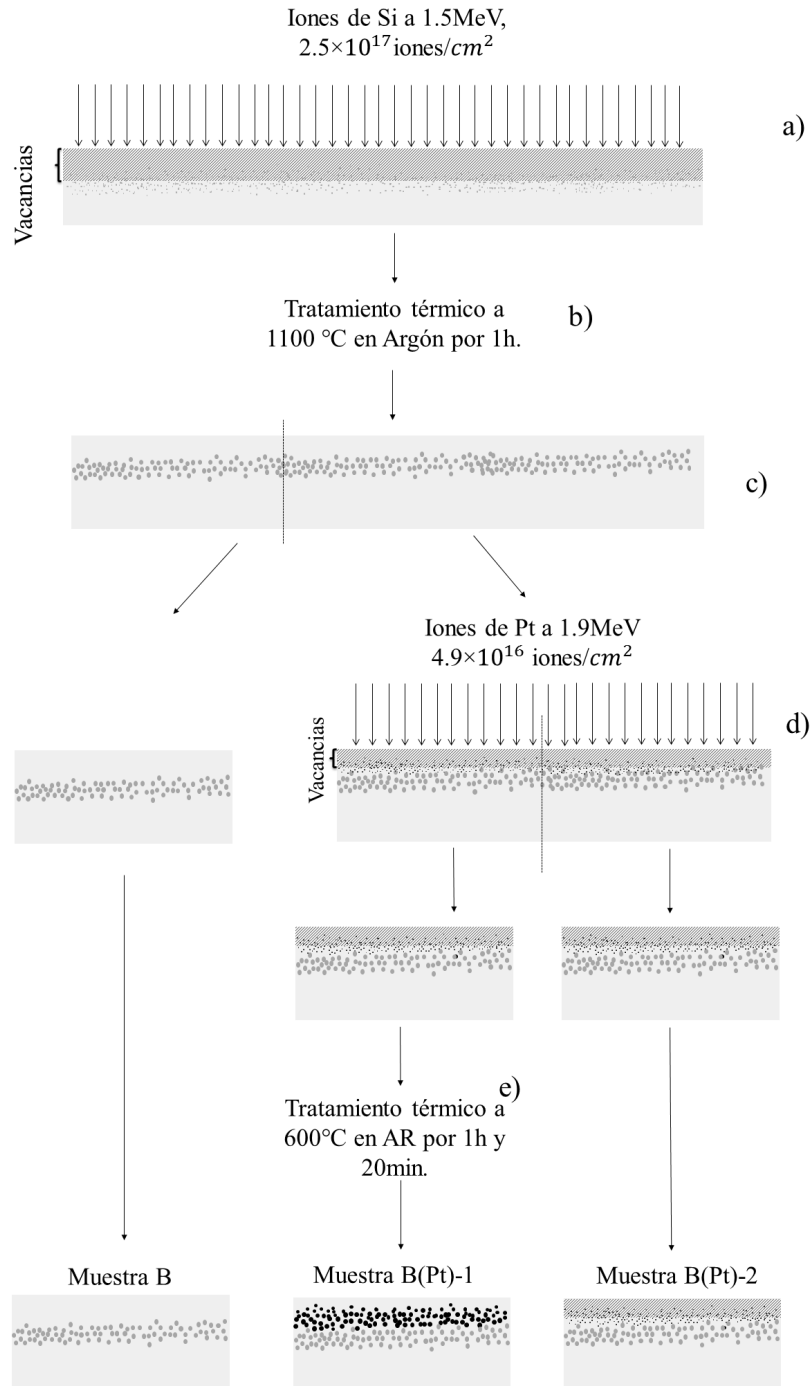
Estos resultados nos permiten concluir que el daño sobre la matriz de sílice producido por los iones de N y Pt permiten aumentar la difusión del hidrógeno al interior de la matriz, y por tanto es posible aumentar la pasivación de defectos en la superficie de los NCs-Si que se hayan formado previamente en su interior. Las energías de implantación usadas para el Pt fue demasiado alta, y los iones implantados penetraron hasta la región donde se nuclearon los NCs-Si, causando daño sobre ellos y eliminando su emisión de FL. Esto quiere decir que la implantación de iones metálicos, si bien nos permite aumentar la difusión de hidrógeno y conseguir un sistema de NCs-Si, también puede disminuir la FL del sistema si no se realiza a una energía adecuada.

Las muestras con implantación de iones de Pt presentan una banda de emisión de FL muy definida en la región que va desde 450 nm hasta 600 nm. Esta banda de emisión de FL puede ser debido a la formación de nanopartículas de Pt al interior de la matriz de sílice. La emisión de FL en NPs-Pt ha sido, hasta el momento, escasamente estudiada, y solo se reportan dos trabajos en la literatura científica sobre emisión de FL en coloides con NPs-Pt

[27] y nanoestructuras de Pt formadas a partir de películas delgadas [28]. Y también se han estudiado algunas propiedades ópticas no-lineales en una suspensión de NPs-Pt en tolueno [29]. Aunque antes se han estudiado la formación y distribución de tamaños de NPs-Pt embebidas en sílice [30-33], no se ha reportado antes emisión de FL de NPs-Pt en este tipo de sistemas. De acuerdo a lo reportado en otros trabajos la nucleación de NPs-Pt puede darse recociendo a temperaturas que van desde los 500 °C, bajo una atmósfera compuesta de nitrógeno e hidrógeno. Las NPs-Pt nucleadas a estas temperaturas tienen un diámetro de 1.2 nm [25].

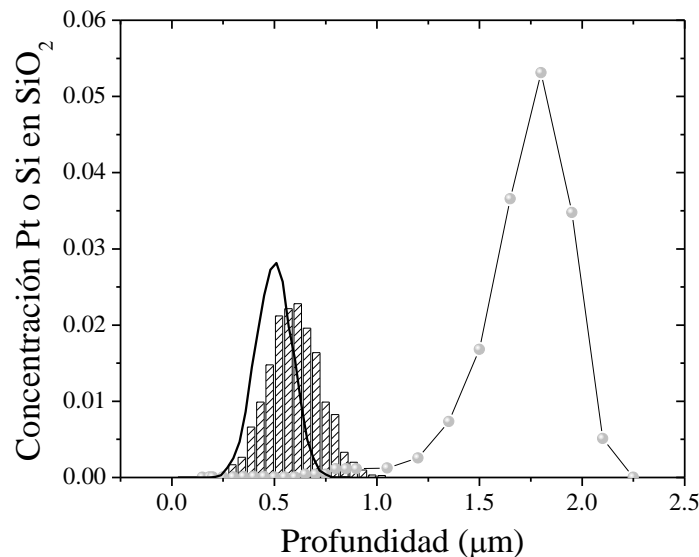
En la figura 4.37 se muestra un esquema de la metodología de preparación de una muestra con NCs-Si e implantación de iones de Pt. La energía de implantación del Si fue nuevamente a 1.5 MeV, tal como se realizó en la mayor parte de esta tesis, pero para nuclear los NCs se realizó un tratamiento térmico en argón a 1100°C por 1h. La implantación de los iones de Pt se hizo a 1.9 MeV de energía. A una parte de esta muestra con implantación Pt se le realizó un tratamiento térmico en AR a 600°C por 1h.





**Figura 4.37.** Diagrama que ilustra la metodología de preparación de muestras con implantación de iones de Pt. Primero se implantan iones de Si a 1.5MeV de energía (a). Después la muestra es sometida a un tratamiento térmico a 1100°C en Argón por 1h (b) para formar los NCs-Si. Posteriormente, la muestra se corta en dos piezas (c). Una de estas piezas será la muestra de referencia, o muestra B. Las otras piezas son implantadas con iones de Pt a 1.9 MeV (d). Esta pieza se corta en dos partes iguales y una de estas se somete a un tratamiento térmico en AR a 600°C por 1h (e).

En la figura 4.38 se muestran las distribuciones de los iones de Si y Pt implantados. Los espectros de FL de estas muestras se encuentran en la figura 4.39.

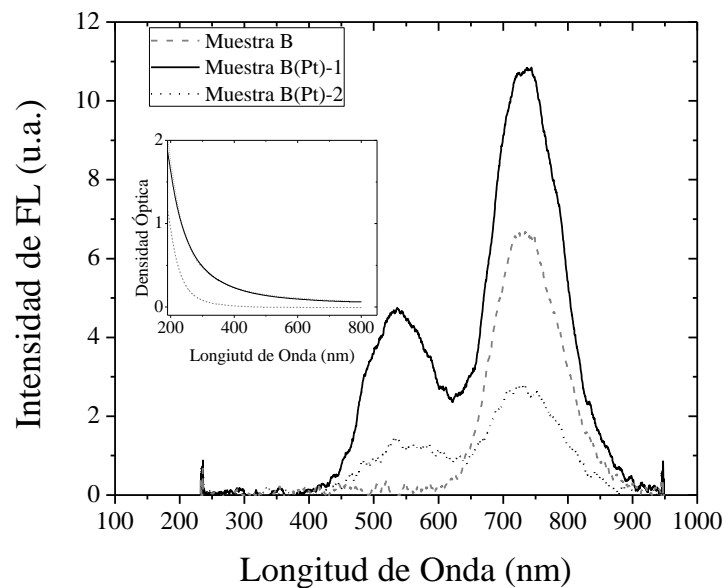


**Figura 4.38.** Concentración de Pt implantado a 1.9 MeV en SiO<sub>2</sub>. Los gráficos de barras en la figura son los resultados RBS para medir la concentración de los iones de Pt implantados, mientras que la curva negra continua es la concentración teórica calculada con el programa SRIM. La concentración teórica de los átomos de Si implantados a 1.5 MeV (esferas grises) también se muestra para su comparación.

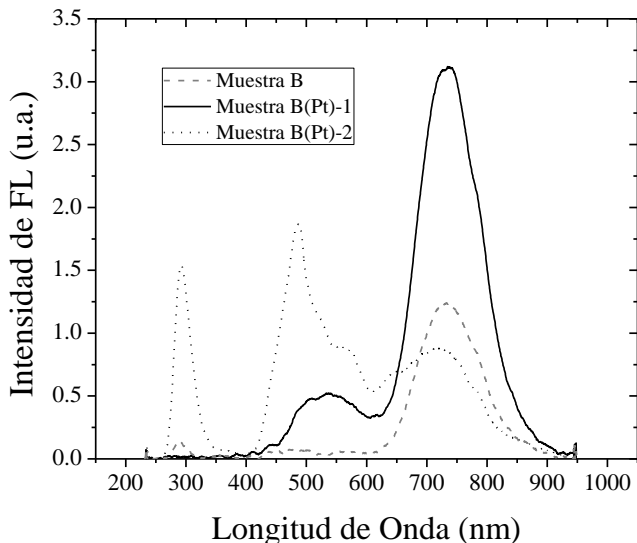
Reiteradamente, vemos que la muestra con implantación de Pt presenta dos bandas de emisión de FL; una que está asociada con los NCs-Si y otra que estaría asociada con la formación de NPs de Pt. La intensidad de FL asociada a los NCs-Si en la muestra B(Pt)-1 ha aumentado en aproximadamente un 60% en comparación con la de su muestra de referencia (muestra B). Esto es consistente con el hecho de que esta muestra tiene un tratamiento en AR a 600°C. En el apéndice A, tabla A1, se muestra un resumen de los factores de aumento de FL y las concentraciones de hidrógeno medidas en cada una de las muestras con implantación de iones de Pt y N.

La muestra que tiene implantación de Pt, pero que no se le realizó ningún tratamiento térmico, presenta una banda de emisión de FL alrededor de 500 nm, pero mucho menos intensa, que en la muestra con tratamiento térmico. Esto indicaría que desde el momento de la implantación de los iones de Pt podrían formarse pequeñas NPs-Pt, que producirían esa señal de FL. Después, del tratamiento térmico a 600°C, se formarían una mayor cantidad de NPs-Pt lo cual daría como resultado el incremento en la intensidad de emisión de FL. En la figura 4.39 se muestra el espectro de FL de las B, B(Pt)-1, y B(Pt)-2, pero usando una

longitud de onda de excitación de 250nm. A esta longitud de onda de excitación podemos excitar los defectos creados en la matriz de sílice durante la implantación del Pt. La muestra B y B(Pt)-2 presentan emisión por los defectos de la matriz, y el espectro es igual al que analizamos en el capítulo 3 figura 3.1. La muestra B(Pt)-1 no presenta ninguna de las banda de emisión de FL asociada con defectos en la matriz de sílice, y esto se debe a que se le realizó un tratamiento térmico en AR a 600°C por 1h, y de esta manera los defectos de la matriz son pasivados y se inhibe su emisión de FL. Solo permanecen la banda de emisión de FL asociada a los NCs-Si (entre 600 y 850 nm) y la nueva banda de emisión debido posiblemente a las NPs-Pt (entre 450-600 nm), aun después de la completa pasivación de los defectos de la matriz.

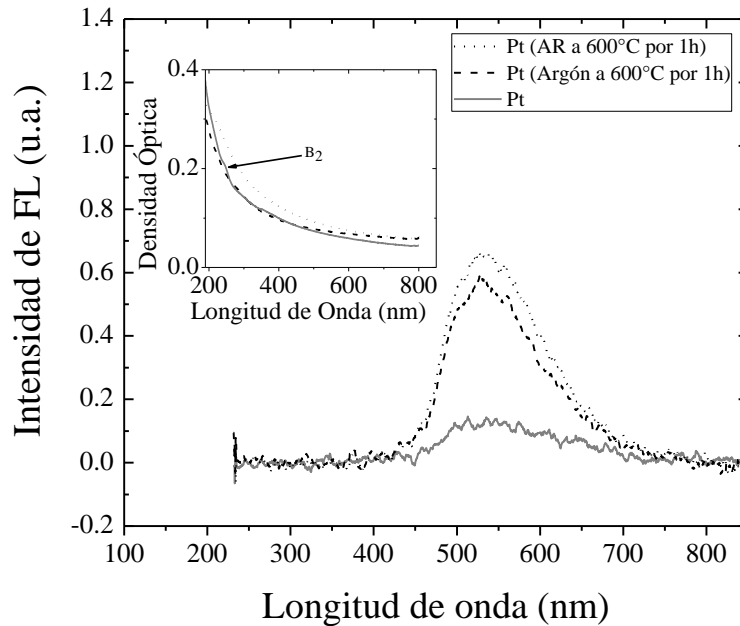


**Figura 4.39.** Espectros de FL de las muestras B, B(Pt)-1 y B(Pt)-2 tomados con una longitud de onda de excitación de 355nm. El gráfico inserto muestra el espectro de absorción óptica de cada una de estas muestras.



**Figura 4.40.** Espectros de FL de las muestras B, B(Pt)-1 y B(Pt)-2 tomados con una longitud de onda de excitación de 250 nm.

Para verificar que la nueva banda de emisión de FL alrededor de 500 nm tenga su origen únicamente debido a la formación de NPs de platino, se sintetizaron nuevas muestras realizando solamente implantaciones de Pt en sílice. En la figura 4.41 se muestra el espectro de FL de tres muestras implantadas con iones de Pt a 1.9 MeV y una fluencia determinada por RBS de  $1 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>. A una de ellas no se le realiza ningún tratamiento térmico, y las otras dos se someten a tratamiento térmico en AR o Argón a 600°C por 1h. El gráfico inserto en esta figura muestra el espectro de absorción óptica de cada una de las muestras. El espectro de absorción es similar al espectro de absorción de los NCs-Si (ver figura 3.7). Además, en el rango de longitudes de onda de 200-800 nm, estas muestras no presentan ningún pico de resonancia debido al plasmón de superficie. Por otro lado, podemos ver, de los resultados en la figura 4.41, que aparece nuevamente la banda de emisión de FL alrededor de 500 nm, y que la intensidad de emisión es aproximadamente la misma en las muestras con tratamiento térmico a 600°C. Es decir, que para estas condiciones de preparación la intensidad de emisión de FL de las NPs de platino es aproximadamente independiente de la atmósfera de recocido usada.



**Figura 4.41.** Espectros de FL de muestras de sílice con Pt implantado y recocido en AR o argón a 600°C por 1h. Los espectros de FL se tomaron usando una longitud de onda de excitación de 355nm. El gráfico inserto muestra el espectro de absorción óptica de cada una de las muestras.

La presencia de NPs de platino al interior de la matriz de sílice debe ser, por supuesto, verificada obteniendo imágenes de microscopía electrónica. Sin embargo, el conjunto de resultados obtenidos de absorción y FL nos indican que la nueva banda de emisión de FL alrededor de los 500nm está relacionada con la formación de NPs de Pt en la sílice.

## REFERENCIAS

- [1] P. Anger, P. Bharadwaj and L. Novotny, “Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence”, *Physical Review Letters*, vol. **96**, 113002, 2006.
- [2] P. Bharadwaj, B. Deutsch and L. Novotny, “Optical Antennas”, *Advanced in optics and photonics*, vol. **1**, pp. 438-483, 2009.
- [3] W.L. Barnes, “Fluorescence near interface: the role of photonic mode density”, *Journal of Modern Optics*, vol. **45**, pp. 661-699, 1998.
- [4] R. Ruppin, “Decay of an excited molecule near a small metal sphere”, *Journal of Chemical Physics*, vol. **76**, pp.1681-1684, 1982.
- [5] Y. S. Kim, P.T. Leung and T.F. George, “Classical Decay Rates for Molecules in the presence of a Spherical Surface: A complet treatment”, *Surface Science*, vol. **195**, pp.1-14, 1988.
- [6] H. Mertens, A.F. Koenderink and A. Polman, “Plasmon-Enhanced Luminescence near Noble-metal nanosphere: Comparison of exact theory and an improved Gersten and Nitzan model”, *Physical Review B*, vol. **76**, 115123, 2007.
- [7] V. Giannini, A. I. Fernández-Domínguez, Y. Sonnefraud, T. Roschuk, R. Fernández-García, y S. A. Maier, “Controlling Light Localization and Light–Matter Interactions with Nanoplasmonics”, *Small*, vol. **6**, no.22, p. 2498, 2010.
- [8] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, and F. Koch, “Optical Properties of Si Nanocrystals”, *Physica Status solidi B*, vol. **215**, pp. 871-932, 1999.
- [9] Rodríguez-Iglesias, Vladimir; Peña, Ovidio; Silva-Pereyra, Héctor Gabriel; Rodríguez-Fernandez, Luis; Kellermann, Guinther; Cheang-Wong, Juan Carlos; Crespo-Sosa, Alejandro; Oliver, Alicia. “Elongated Gold Nanoparticles Obtained by Ion Implantation in Silica: Characterization and T-Matrix Simulations”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. **114**, pp. 746 – 751, 2010.
- [10] A.R. Wilkinson And R.G. Elliman, “Kinetic of H<sub>2</sub> passivation of Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub>”, *Physical review B*, vol. **68**, 155302, 2003.
- [11] J. Bornacelli, J. A. Reyes-Esqueda, L. Rodríguez-Fernández, and A. Oliver. “Improving Passivation Process of Si Nanocrystals Embedded in SiO<sub>2</sub> Using Metal Ion Implantation”, *Journal of Nanotechnology*, vol. **2013**, 736478, 2013.
- [12] D. Hiller, M. Jivanescu, A. Stesmans, and M. Zacharias, “Pb(0) centers at the Si-nanocrystal/SiO<sub>2</sub> interface as the dominant photoluminescence quenching defect”, *Journal of Applied Physics*, vol. **107**, 084309, 2010.

- [13] A.R. Wilkinson and R.G. Elliman, "The effect of annealing environment on the luminescence of silicon nanocrystals in silica", *Journal of Applied Physics*, vol. **96**, no.7, pp. 4018-4020, 2004.
- [14] M. Bolduc, G. Genard, M. Yedji, D.Barba, F. Martin, G. Tergawne and G.G. Ross, "Influence of nitrogen on the growth and luminescence of silicon nanocrystals embedded in silica", *Journal of Applied Physics*, vol. **105**, 013108, 2009.
- [15] M. L. Brongersma, A. Polman, K. S. Min, E. Boer, T. Tambo, and H. A. Atwater, "Tuning the emission wavelength of Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub> by oxidation", *Applied Physics Letters*, vol. **72**, no. 20, pp. 2577-2579, 1998.
- [16] A.R. Wilkinson And R.G. Elliman, "Passivation of Si Nanocrystals in SiO<sub>2</sub>: Atomic versus molecular hydrogen", *Applied Physics Letters*, vol. **83**, no. 26, pp. 5512-5514, 2003.
- [17] R. Lockwood, S.McFarlane, J.R.Rodríguez Núñez, X.Y.Wang, J.G.C.Veinot, A.Meldrum, "Photoactivation of silicon quantum dots", *Journal of Luminescence*, vol. 131, no. 11, pp. 1530-1535, 2011.
- [18] J.B. Johnson and R.C. Burt, "The passage of hydrogen through quartz glass", *Journal of Optical Society of America*, vol. **6**, pp. 734-738, 1922.
- [19] R.M. Barrer, "The mechanism of activated diffusion through silica glass", *Journal of Chemical Society*, vol. **136**, pp. 378-386, 1934.
- [20] J. F. Shackelford, P.L. Studt, and R.M. Fulrath, "Solubility of Gases in Glass. II. He, Ne, and H<sub>2</sub> in Fused Silica", *Journal of Applied Physics*, vol. **43**, no. 4, pp. 1619-1626, 1972.
- [21] J. Roiz, A.Oliver, E. Muñoz, L. Rodríguez-Fernández, J. M. Hernández, J. C. Cheang-Wong., "Modification of the optical properties of Ag-implanted silica by annealing in two different atmospheres," *Journal of Applied Physics*, vol. **95**, pp. 1783-1791, 2004.
- [22] A. L. Tchegotareva, M. J. A. de Dood, J.S. Biteen, H.A. Atwater, A. Polman, "Quenching of Si nanocrystals photoluminescence by doping with gold or phosphorus", *Journal of Luminescence*, vol. 114, pp. 137-144, 2005.
- [23] V. A. Belyakov, V. A. Burdov, R. Lockwood and A.Meldrum, "Silicon Nanocrystals: Fundamental Theory and Implications for Stimulated Emission", *Advances in Optical Technologies*, vol. **2008**, 279502, 2008.
- [24] J.H. Yao, K.R. Elder, H. Guo and M. Grant, "Theory and simulation of Ostwald ripening", *Physical Review B*, vol. **47**, no. 21, pp. 14110-14125, 1993.
- [25] R. Giulian, L.L. Araujo, P. Kluth, D.J. Sprouster, C.S. Schnohr, B. Johannessen, G.J. Foran, and M.C. Ridgway, "The influence of annealing conditions on the growth and

structure of embedded Pt nanocrystals”, *Journal of Applied Physics*, vol. **105**, 044303, 2009.

[26] R. Giulian, L.L. Araujo, P. Kluth, D.J. Sprouster, C.S. Schnohr, A.P. Byrne, and M.C. Ridgway, “Swift heavy ion irradiation of Pt nanocrystals: II. Structural changes”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. **44**, 155402, 2011.

[27] S.-I. Tanaka, J. Miyazaki, D.K. Tiwari, T. Jin, and Y. Inouye, “Fluorescent Platinum Nanoclusters: Synthesis, Purification, and Application to Bioimaging”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. **50**, pp. 431-435, 2011.

[28] C.-Y. Kang, C.-H. Chao, S.-C. Shiu, L.-J. Chou, M.-T. Chang, G.-R. Lin, and C.-F. Lin, “Formation of self-organized platinum nanoparticles and their microphotoluminescence enhancement in the visible light region”, *Journal of Applied Physics*, vol. **102**, 073508, 2007.

[29] G.S. He, W.-C. Law, A. Baev, S. Liu, M.T. Swihart and P.N. Prasad, “Nonlinear optical absorption and stimulated Mie scattering in metallic nanoparticle suspensions”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. **138**, 024202, 2013.

[30] G. Battaglin, “Formation and chemical-physical characterization of metallic nanoclusters in ion-implanted silica”, *Nuclears Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. **116**, pp. 102-108, 1996.

[31] R. Giulian, P. Kluth, B. Johannessen, L.L. Araujo, D.J. Llewellyn, D.J. Cookson, M.C. Ridgway, “Synthesis and characterization of ion-implanted Pt nanocrystals in SiO<sub>2</sub>”, *Nuclears Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. **257**, pp. 33-36, 2007.

[32] R. Giulian, P. Kluth, L.L. Araujo, D.J. Llewellyn, M.C. Ridgway, “Pt nanocrystals formed by ion implantation: A defect-mediated nucleation process”, *Applied Physics Letters*, vol. **91**, 093115, 2007.

[33] R. Giulian, L.L. Araujo, P. Kluth, D.J. Sprouster, C.S. Schnohr, A.P. Byrne, and M.C. Ridgway, “Swift heavy ion irradiation of Pt nanocrystals: I. shape transformation and dissolution”, *Journal of Physics D. Applied Physics*, vol. **44**, 155401, 2011.



## Conclusiones

En este trabajo de tesis se estudió la emisión de fotoluminiscencia (FL) de nanocristales de Si (NCs-Si) embebidos en matrices de SiO<sub>2</sub> a profundidades mayores a 1 μm. Para esto se realizaron implantaciones de iones de Si a energías de 1.5 MeV (o 3.5 MeV), a cero grados con respecto a la normal de muestra, y un subsecuente tratamiento térmico. Para estas energías la distribución del Si implantada comprende un rango que va de 1 a 2 μm de profundidad (y de 2 a 3 μm para el caso de implantaciones a 3.5 MeV). Los tamaños de los NCs-Si se observaron mediante micrografías TEM, y en su mayoría son de 3-6 nm de diámetro, aunque también fue posible observar NCs de mayores diámetros comprendidos entre 10 y 20 nm, pero de una menor abundancia dentro de la muestra. Se comprobó en este trabajo que la manera más eficiente de obtener un sistema de NCs-Si con la máxima intensidad de FL es realizando un tratamiento térmico a 1100 °C en atmósfera reductora (50% N<sub>2</sub>+50% H<sub>2</sub>) por 1h (método A) [1]. Esto en contraposición a lo que algunos autores frecuentemente realizan para sintetizar NCs-Si en SiO<sub>2</sub>, es decir, dos tratamientos térmicos: uno a 1100 °C bajo atmósfera de Ar por 1h, y otro a 600 °C bajo una atmósfera con contenido de hidrógeno (método B), con el propósito de lograr la pasivación de defectos en la superficie de los NCs-Si y aumentar su emisión de FL [2-5]. Se observó que este método no sólo produce una menor intensidad de FL, sino un sistema de NCs-Si con una menor concentración de hidrógeno alrededor de la región donde se implantaron los iones de Si, lo cual implica una menor pasivación de defectos en la superficie de los NCs-Si. El método A es un mejor método puesto que se beneficia del daño (vacancias) causado durante la implantación de los iones de Si, para aumentar la difusión del hidrógeno y/o nitrógeno dentro de la matriz, permitiendo así que estos gases penetren con mayor facilidad hasta la región donde se han nucleado los NCs-Si dentro de la sílice. El método B, sin embargo, después del primer tratamiento térmico a 1100 °C, restablece los daños causados por la implantación de Si, y cuando se realiza el tratamiento térmico bajo una atmósfera con contenido de hidrógeno, la cantidad de hidrógeno que se difunde es menor. En este punto notamos que el daño causado por la implantación de iones a la matriz de sílice facilita la penetración de gases de pasivación, como el hidrógeno, y puede usarse para mejorar el procedimiento experimental de pasivación de defectos en NCs-Si, y aumentar así su emisión de FL.

En este sentido, se encontró que la implantación de iones metálicos de Ag, Au, Pt, e incluso la implantación de iones de N, permiten aumentar la solubilidad y difusión del hidrógeno dentro de una muestra de sílice después de un tratamiento térmico en AR a 600 °C por 1h [6]. A su vez aumenta la emisión de FL de los NCs-Si en un factor entre 2 y 3.5 en comparación con una muestra de referencia, es decir, sin implantación de iones metálicos (o N). Las implantaciones de los iones metálicos (y N) se realizaron a energías tales que la distribución espacial del material implantado no se superpusiera con la distribución de los

NCs-Si. Esto permite minimizar el daño sobre el sistema de NCs-Si. Posibles daños sobre los NCs-Si, y en consecuencia la disminución de su emisión de FL, sólo se observaron en las muestras implantadas con Au, y Pt. En estas muestras las distribuciones de Pt u Au, determinadas experimentalmente con RBS (Rutherford BackScattering), estuvieron ligeramente superpuestas espacialmente con la distribución teórica (SRIM) del Si implantado. El nitrógeno por ser un átomo más ligero que los iones metálicos (Ag, Au, Pt) causa una menor cantidad de daños sobre la matriz de sílice, sin embargo también fue posible observar un pequeño aumento (un factor de  $\sim 1.3$  comparado con la muestra de referencia) en la intensidad de FL de los NCs-Si después de la implantación de estos iones, y el recocido en AR a  $600^{\circ}\text{C}$ . Las muestras implantadas con Pt causaron un daño significativo sobre el sistema de NCs-Si previamente nucleado, pero, aun así, fue posible observar un aumento en la intensidad de FL de los NCs-Si, después del recocido en AR a  $600^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, también se observó que la muestra con implantación de Pt, y después del tratamiento térmico en AR (o argón), a  $600^{\circ}\text{C}$ , presenta dos bandas de FL: una debido a los NCs-Si (entre 600 y 800 nm), y otra que, muy posiblemente, corresponde a emisión de nanopartículas de Pt (entre 450-600 nm), y que aún no se ha reportado para NPs-Pt embebidas en sílice, pero sí en muestras con NPs-Pt en solución, y en películas delgadas [7, 8].

La implantación de los iones Ag y Au, y el posterior tratamiento térmico, permiten obtener nanopartículas metálicas embebidas dentro de la sílice. Por tanto, se tiene un sistema integrado por dos tipos de nanopartículas: metálicas y semiconductoras. Las nanopartículas metálicas se caracterizan por generar campos eléctricos muy intensos en sus cercanías debido a las oscilaciones colectivas de sus electrones de conducción, lo que se conoce como resonancia del plasmón de superficie. Sin embargo, dentro de los resultados obtenidos en esta tesis, no existe ninguna interacción plasmón-emisor entre NCs-Si y nanopartículas metálicas en nuestro sistema. Por un lado, para que esta interacción tenga lugar se requiere que las distancias entre nanopartículas sean menores a 20 nm, y que los tamaños de las NPs metálicas sean mayores, por lo menos, a 15 nm de diámetro. Sin embargo, las distancias entre nanopartículas en los sistemas estudiados en este trabajo son mucho mayores a esos valores ( $\sim \mu\text{m}$ ), y los tamaños de las NPs metálicas, están comprendidos entre 3 y 12 nm. Esto hace muy improbable que ocurra la interacción plasmón-emisor en los sistemas estudiados en esta tesis. Además, los resultados muestran que el tiempo de vida de FL de las muestras con implantación de iones metálicos, y el subsecuente tratamiento térmico en AR a  $600^{\circ}\text{C}$ , siempre es mayor que el de una muestra de referencia (sin implantación de iones metálicos), lo cual significa que se han pasivado un mayor número de defectos en esas muestras, y como resultado de esto la intensidad de emisión de FL de los NCs-Si aumenta. Por otro lado, se determinó mediante ERD (Elastic recoil Detection) que el hidrógeno difundido tiende a acumularse en la región donde la implantación de los iones metálicos causa mayor daño, y en la región donde se han nucleado los NCs-Si.

El aumento de la difusión del hidrógeno en sílice después de la implantación de iones metálicos se puede usar para controlar la emisión de un sistema de NCs-Si [6]. Observamos que un sistema de NCs-Si embebidos en sílice y recocido por más de dos hora disminuye su intensidad de emisión de FL, y además su espectro se desplaza hacia el rojo. Sin embargo la intensidad de FL del sistema se restablece a sus valores iniciales cuando la muestra es implantada con iones de Ag, y es recocida en AR a 600°C por 1 hora. Es decir, aun cuando para tiempos de recocido muy prolongados se obtiene un sistema de NCs-Si de mayor tamaño, y por tanto, con menos eficiencia de FL, es posible mejorar sus propiedades de emisión usando implantación de iones metálicos, y un tratamiento térmico en AR a 600°C, para aumentar la difusión del hidrógeno dentro de la sílice, y mejorar la pasivación de defectos en los NCs-Si, y por tanto, su emisión de FL.

## REFERENCIAS

- [1] J. Bornacelli, J. A. Reyes-Esqueda, L. Rodríguez-Fernández, and A. Oliver. “Improving Passivation Process of Si Nanocrystals Embedded in SiO<sub>2</sub> Using Metal Ion Implantation”, *Journal of Nanotechnology*, vol. **2013**, 736478, 2013.
- [2] A.R. Wilkinson And R.G. Elliman, “Passivation of Si Nanocrystals in SiO<sub>2</sub>: Atomic versus molecular hydrogen”, *Applied Physics Letters*, vol. **83**, no. 26, pp. 5512-5514, 2003.
- [3] A.R. Wilkinson And R.G. Elliman, “Kinetic of H<sub>2</sub> passivation of Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub>”, *Physical review B*, vol. **68**, 155302, 2003.
- [4] M. Bolduc, G. Genard, M. Yedji, D.Barba, F. Martin, G. Tergawne and G.G. Ross, “Influence of nitrogen on the growth and luminescence of silicon nanocrystals embedded in silica”, *Journal of Applied Physics*, vol. **105**, 013108, 2009.
- [5] B. G. Fernandez, M. López, C.García,A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante,C. Bonafos,M.Carrada, and A. Clavarie, “Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>”, *Journal of Applied Physics*, vol. **91**, no.2, pp.798-807, 2002.
- [6] J. Bornacelli, J. A. Reyes-Esqueda, L. Rodríguez-Fernández, J.L. Ruvalcaba-Sil, F.J. Jaimes and A. Oliver, “Enhancing Hydrogen Diffusion in Silica Matrix by Using Metal Ion Implantation to Improve the Emission Properties of Silicon Nanocrystals”, *Journal of Nanotechnology*, vol. **2014**, 863184, 2014.
- [7] S.-I. Tanaka, J. Miyazaki, D.K. Tiwari, T. Jin, and Y. Inouye, “Fluorescent Platinum Nanoclusters: Synthesis, Purification, and Application to Bioimaging”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. **50**, pp. 431-435, 2011.

[8] C.-Y. Kang, C.-H. Chao, S.-C. Shiu, L.-J. Chou, M.-T. Chang, G.-R. Lin, and C.-F. Lin, "Formation of self-organized platinum nanoparticles and their microphotoluminescence enhancement in the visible light region", *Journal of Applied Physics*, vol. **102**, 073508, 2007.

## Apéndice A. Resumen de los factores de aumento de FL, eficiencia cuántica de FL y concentración de hidrógeno en las muestras estudiadas.

TABLA A.1 Factores de aumento de FL, eficiencias cuánticas de FL y concentraciones de hidrógeno en las muestras con implantación de iones de Ag u Au.

	Tratamiento Térmico	Factor de aumento de FL #	Aumento de la eficiencia cuántica de FL (evaluada en el pico de emisión) <sup>#</sup>	Concentraciones de Hidrógeno en la región de los NCs-Si <sup>#</sup>	
Muestras			$\Delta\eta_{Iones-M}$ (ecuación 4.4)		Muestra de Referencia
<b>A(Ag)*</b> (figura 4.2)	600°C por 1h en AR	3.7 ± 0.3 (figura 4.3)	~ 100 % (figura 4.18)	-	-
		2.3 ± 0.2 (figura 4.19)	~ 56 % (figura 4.19)	0.1-0.3 (figura 4.20)	0.01-0.12
		2.4 ± 0.2 (no presentados)	~ 65 % (no presentados)	0.12-0.3 (no presentados)	0.01-0.03
<b>A2(Ag)-1</b> (sección 4.7)	600°C por 1h en AR	2.3 ± 0.2 (figura 4.27)	-	0.1-0.3 (figura 4.28)	0.01-0.09
<b>A2(Ag)-2</b> (sección 4.7)	600 °C por 1h en Argón	1.1 ± 0.1 (figura 4.27)	-	0.01-0.12 (figura 4.28)	
<b>A(Au)-AR</b> (figura 4.5)	1100 °C por 1h en AR	1.2 ± 0.1 (figura 4.5)	-	-	-
<b>A(Au)-AO</b> (figura 4.5)	1100°C por 1h en AR	1.1 ± 0.1 (figura 4.5)	-	-	-
<b>A(Au)</b> (figura 4.22)	600°C por 1h en AR	2.1 ± 0.2 (figura 4.23)	~ 40 % (figura 4.25)	0.2-0.4 (figura 4.26)	0.01-0.1
<b>A(Au)-1</b> (figura 4.22)	1100°C por 1h en AO	1.3 ± 0.1 (figura 4.23)	~ 10 % (figura 4.23)	0.01-0.1 (figura 4.26)	
<b>A(Au)-2</b> (figura 4.22)	600°C por 1h en AO	0.4 ± 0.1 <sup>##</sup> (figura 4.23)	-	0.01-0.1 (figura 4.26)	

\* Entre paréntesis se indica el elemento que fue implantada en cada muestra. En cada una se señala el número de figura, o sección, dentro de la tesis donde se puede encontrar más información para conocer en detalle el proceso de preparación de cada muestra.

<sup>#</sup> Debajo de cada dato mostrado se encuentra, entre paréntesis, el número de figura dentro de la tesis donde se muestra este resultado experimental.

<sup>##</sup> Un factor de aumento menor que la unidad indica que para esta muestra hubo una disminución en la intensidad de FL con respecto a su muestra de referencia.

**TABLA A.2 Factores de aumento de FL, eficiencias cuánticas de FL y concentraciones de hidrógeno en las muestras con implantación de iones de Pt o N.**

	Tratamiento Térmico	Factor de aumento de FL <sup>#</sup>	Aumento de la eficiencia cuántica de FL (evaluada en el pico de emisión) <sup>#</sup>	Concentraciones de Hidrógeno en la región de los NCs-Si	
Muestras			$\Delta\eta_{Iones-M}$ (ecuación 4.4)		Muestra de Referencia
<b>A(Pt)*</b> (figura 4.30)	600°C por 1h en AR	1.0 ± 0.1 (figura 4.32)	-	0.05-0.4 (figura 4.33)	0.001-0.06
<b>A-1(Pt)</b> (figura 4.30)	600°C por 1h en Argón	0.7 ± 0.1 (figura 4.31)	-	0.02-0.15 (figura 4.35)	0.02-0.06
<b>A(N)</b> (figura 4.30)	600°C por 1h en AR	1.3 ± 0.1 (figura 4.32)	-	0.04-0.12 (figura 4.34)	0.001-0.06
<b>A-1(N)</b> (figura 4.30)	600°C por 1h en Argón	1.1 ± 0.1 (figura 4.31)	-	0.02-0.05 (figura 4.36)	0.001-0.06
<b>B(Pt)-1</b> (figura 4.37)	600°C por 1h y 20min en AR	1.6 ± 0.1 (figura 4.39)	-	-	-
<b>B(Pt)-2</b> (figura 4.37)	-	0.4 ± 0.1 <sup>##</sup> (figura 4.39)	-	-	-

\* Entre paréntesis se indica el elemento que fue implantada en cada muestra. En cada una se señala el número de figura, o sección, dentro de la tesis donde se puede encontrar más información para conocer en detalle el proceso de preparación de cada muestra.

<sup>#</sup> Debajo de cada dato mostrado se encuentra, entre paréntesis, el número de figura dentro de la tesis donde se muestra este resultado experimental.

<sup>##</sup> Un factor de aumento menor que la unidad indica que para esta muestra hubo una disminución en la intensidad de FL con respecto a su muestra de referencia.