



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**  
**POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS**

**MODIFICACIÓN DE LA RESPUESTA ÓPTICA DE DOSÍMETROS  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C**  
**POR IMPLANTACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO**

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

PRESENTA:  
LUIS CARLOS MÉNDEZ RESÉNDIZ

TUTOR PRINCIPAL  
DR. JORGE ALEJANDRO REYES ESQUEDA  
INSTITUTO DE FÍSICA

COMITÉ TUTOR  
DR. ALEJANDRO CRESPO SOSA  
INSTITUTO DE FÍSICA

DR. ALFRED BARRY U'REN CORTÉS  
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

CDMX, MAYO 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

うき我を

さびしがらせよ

閑古鳥

# Agradecimientos

Mi paso por el Posgrado en Ciencias Físicas constituyó la experiencia formativa más significativa de mi carrera. Me enseñó las complejidades de la labor científica y la intrincada red de complicidades necesarias para su funcionamiento. La comprensión de este fenómeno es algo que me acompañará por siempre.

Agradezco a mi tutor, Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda, y los miembros del Comité Tutorial, Dr. Alejandro Crespo Sosa y Dr. Alfred Barry U'Ren Cortés, por ayudarme a llegar a buen puerto.

Mi agradecimiento también a los técnicos del Pelletron, Karim Uriel López Guzmán y Francisco Javier Jaimes Beristain; al Dr. Luis Rodríguez y a Juan Gabriel Morales Morales, por su ayuda en la implantación y tratamiento térmico de las muestras. Las gracias también a la Dra. María Luisa García Betancourt por su colaboración en la toma de las micrografías y al Dr. José Saniger Blesa por su apoyo en la obtención de los espectros Raman.

Extiendo un agradecimiento también a mis sinodales, Dr. Federico González García, Dra. María Beatriz de la Mora Mojica, Dr. Diego Solís Ibarra y Dr. Guillermo Santana Rodríguez, por haberse tomado el tiempo de revisar este trabajo.

Igualmente, agradezco al CONACyT por el apoyo económico brindado durante mis estudios de posgrado.

# Índice General

<b>Resumen.....</b>	<b>III</b>
<b>1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Propiedades del <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> y del <math>\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}</math> .....</b>	<b>5</b>
2.1 Defectos en el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ .....	9
2.2 Rol del Carbono .....	9
<b>3. Formación de las NPs.....</b>	<b>11</b>
3.1. Implantación de iones.....	11
3.2. Nucleación de las NPs.....	12
<b>4. Modificación de materiales con NPs.....</b>	<b>14</b>
4.1. Presencia de NPs: Plasmón superficial .....	15
4.1.1. Presencia de NPs: Absorción y esparcimiento.....	16
4.2. Procesos de luminiscencia.....	23
4.2.1. Modificación de la luminiscencia .....	27
4.2.2. Interacción de las NPs con sus vecindades .....	30
4.3. Resumen.....	33
<b>5. Técnicas Experimentales .....</b>	<b>34</b>
5.1. Caracterización de la implantación .....	34
5.2. Absorción, Reflectancia, Transmitancia .....	35
5.3. Espectroscopía por fotoluminiscencia.....	38
5.3.1. Decaimiento de la fotoluminiscencia .....	39
5.4. Espectroscopía Raman .....	41
5.5. Microscopía de Barrido Electrónico (SEM).....	45
<b>6. Procedimiento Experimental.....</b>	<b>47</b>
6.1. Obtención de las NPs .....	47
6.2. Caracterización óptica .....	49
6.2.1. Fotoluminiscencia .....	50
6.2.2. Decaimiento de la fotoluminiscencia .....	51
6.2.3. Deconvolución para fotoluminiscencia.....	52
6.2.4. Espectroscopía Raman .....	54

6.3. Microscopía electrónica de barrido .....	54
<b>7. Discusión de Resultados.....</b>	<b>55</b>
7.1. Absorción óptica .....	55
7.2. Microscopía de barrido.....	59
7.3. Espectros Raman .....	62
7.4. Fotoluminiscencia .....	66
7.5. Decaimiento de la fotoluminiscencia: tiempos de vida.....	70
<b>8. Conclusiones .....</b>	<b>75</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>77</b>

## Resumen

El presente trabajo es una investigación de carácter experimental, cuyo objetivo concreto es estudiar cómo se modifica la respuesta de fotoluminiscencia de dosímetros  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ , al ser implantados con nanopartículas esféricas de oro. Estos dosímetros son de uso comercial. La dosis de radiación puede ser medida a través de la cuantificación de la emisión luminiscente ya sea por medio de termoluminiscencia o luminiscencia ópticamente estimulada, después de haber sido expuestos a radiación ionizante. Una mejor respuesta luminiscente es deseable para obtener medidas más precisas de la dosis de radiación, y posiblemente ampliar el rango de mínima dosis detectable con ellos. Estudios anteriores del grupo, implantando iones de oro en matrices de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [19, 60, 68, 69], mostraron que se obtiene una amplificación de la respuesta fotoluminiscente.

Dosímetros comerciales de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  fueron irradiados con iones de oro a energías de 1.5 MeV y 2.0 MeV, y posteriormente sometidos a un tratamiento térmico en atmósfera reductora en periodos de una y dos horas, permitiendo la nucleación y crecimiento de nanopartículas esféricas de oro dentro del material. Se observó un incremento en la respuesta de fotoluminiscencia del centro de color  $\text{F}^+$ , con un factor de incremento de  $\times 5$ . Dicho incremento puede ser atribuido a un aumento del campo electromagnético cercano cuando se excita en la zona de transiciones interbanda de las NPs de Au implantadas en las muestras.

Queda por ver el efecto de esta amplificación de luminiscencia en la medida de la radiación, pero es un paso prometedor en esa dirección.

## **Abstract**

The present work is an experimental research in which we study the modification of the photoluminescence response of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C dosimeters, due to the presence of gold spherical nanoparticles. These dosimeters are commercially available. The radiation dose can be measured by collecting the light emitted as thermoluminescence or as optically stimulated luminescence, after the dosimeters were exposed to ionizing radiation. A better luminescent response is highly desirable, in order to obtain more accurate measures of the radiation dose, and possibly extend the range of the minimum detectable radiation dose. Previous research done by the group showed that implantation of gold ions in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrices would enhance the photoluminescence response of the material [19, 60, 68,69].

These  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C commercial dosimeters were irradiated with gold ions at energies of 1.5 MeV and 2.0 MeV, subsequently annealed in reductive atmosphere for one and two hours, thus allowing for the nucleation and growth of spherical gold nanoparticles in the matrix. A 5-fold enhancement was observed for the photoluminescence response of the F<sup>+</sup> centers. This enhancement can be attributed to an increase in the electromagnetic near-field when the material is excited in the corresponding frequencies for the nanoparticles' interband transition.

It remains to research the effects of this enhancement in the luminescence yield when exposed to ionizing radiation, but it is a step in a promising direction.



## **1. Introducción**

En años recientes la investigación sobre la modificación de materiales en la nanoescala ha visto un incremento enorme a nivel mundial. Esto ha sido motivado por las nuevas y asombrosas propiedades de la materia en estas escalas, las cuales presentan una combinación de comportamientos inherentes a la descripción cuántica pero conservando aún tamaños fáciles de manipular; así mismo, este tipo de materiales tienen potenciales usos en nuevas tecnologías y permiten mejorar el desempeño de las ya existentes [2, 17, 22].

Entre las múltiples propuestas para conseguir las modificaciones deseadas por medio de materiales nanoestructurados [1-4], sobresale la implantación de iones metálicos en los materiales, que permite crear nanopartículas de distintos metales, con la ventaja de que se pueden controlar la distribución de las nanopartículas, su profundidad de implantación e incluso su forma [5-8]. La técnica presenta algunas desventajas, como es la posible contaminación con otros iones y su alto costo, pero aun así, el uso de haces de iones ha probado ser una herramienta versátil para la modificación de los materiales. Cuando un ion atraviesa un material sólido, pierde energía y, de acuerdo con la energía inicial que posea, ocurrirán cierto tipo de interacciones, principalmente con los núcleos para energías por debajo de 0.1 MeV/u, y con la nube electrónica para energías  $\geq 1$  MeV/u [6]. Con los parámetros adecuados de energía del haz de iones y tipo de iones, es posible, primero, fabricar nanocristales embebidos en el material y, mediante tratamientos térmicos posteriores, promover la nucleación en nanopartículas esféricas con una distribución de tamaños bien definida. [9,10]. Este proceso tiene la ventaja intrínseca de que las nanopartículas así generadas permanecerán protegidas del medio que las rodea, y por ende de agentes químicos o de otros procesos potencialmente destructivos. También por el uso de irradiación con haces de iones, las nanopartículas pueden ser modificadas después de haber sido implantadas, permitiendo realizar cambios en la forma que presentan, de esféricas a elipsoidales, por ejemplo [11, 12]. La modificación de la geometría de las nanopartículas permite controlar propiedades tales como el índice de refracción, birrefringencia, luminiscencia y otras propiedades ópticas y mecánicas de los materiales originales [13].

La implantación de iones de oro (Au) en diversas matrices ha sido extensamente analizado [14-16]. La matriz más estudiada ha sido el óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) debido a que se busca una aplicación para las industrias de optoelectrónica y semiconductores. En particular, se ha aprovechado su amplia brecha entre la banda de valencia y de conducción para tratar de implantar nanopartículas que tengan estados de energía entre dichas bandas, y así modificar sus propiedades de luminiscencia. El óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es un material cuya estructura de bandas es bastante similar a la del  $\text{SiO}_2$ , por lo cual, mucho del trabajo hecho para este último puede aplicársele al primero. El  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  (óxido de aluminio dopado con carbono) es un derivado del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , utilizado en la fabricación de dosímetros, y constituye el objeto principal de este estudio.

Al implantar estas nanoestructuras metálicas en un material dieléctrico es posible crear una interfaz metal/dieléctrico, necesaria para observar una respuesta plasmónica. La plasmónica trata de la interacción entre la luz y las superficies metálicas embebidas en un medio dieléctrico [17]. Los plasmones de superficie son un fenómeno que ocurre debido al movimiento colectivo de los electrones libres a frecuencias determinadas. La onda electromagnética generada, evanescente en naturaleza, queda confinada a la región cercana a la frontera metal/dieléctrico, que puede ser de menor escala que la longitud de onda de la luz que la ilumina [18]. Una de las propiedades únicas de dichas estructuras es que, en su interacción con la luz, se produce un incremento del campo electromagnético cercano en las zonas próximas a la superficie de la nanopartícula [19], y como consecuencia de este incremento es posible observar un cambio en las tasas de decaimiento radiativo y no radiativo de los emisores [20, 21], así como también la modificación de los estados electrónicos de los emisores.

La mayoría de los estudios de plasmónica utilizan longitudes de onda que son resonantes con las transiciones electrónicas del objetivo, y de esta forma explotan una superposición de efectos: el incremento del campo cercano en la superficie de la partícula y la dispersión por resonancia. Por otro lado, cuando la plasmónica se lleva a un nivel de incremento extremadamente elevado, se pueden realizar medidas de espectroscopía sin el apoyo de la resonancia molecular usualmente utilizado [22]. Al controlar la distancia entre un emisor luminiscente y una nanopartícula se pueden optimizar los efectos de campo cercano y

dispersión por resonancia. En condiciones idóneas, es posible incluso superar el agotamiento en emisión debido a la absorción de la nanopartícula [23].

En el presente trabajo se investiga la modificación de las propiedades ópticas del  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C al interactuar con nanopartículas de oro. Dos trampas electrónicas principales están presentes en los cristales de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C. Éstas se caracterizan por dos bandas de absorción cerca de 203 y 256 nm, y se atribuyen a centros F y F<sup>+</sup>, correspondientes a dos y un electrón atrapados en una vacancia de oxígeno (O<sup>-2</sup>) en la red, respectivamente.

Al ser irradiadas a longitudes de onda correspondientes a sus bandas de absorción, el  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C muestra una respuesta de fotoluminiscencia (PL) cercana a 330 nm para el centro F<sup>+</sup> y a 411 nm para el centro F [24, 25]. Estas bandas características están presentes naturalmente en el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [26, 27], y el rol que juega el dopado con carbono es el de crear una mayor concentración de centros F<sup>+</sup> [28].

Existen otros centros de color pero estos dos son los que más abundan y sus bandas las más prominentes, tanto en absorción como en luminiscencia. En el campo de la dosimetría se ha dado un incremento considerable de la investigación concerniente a los dosímetros fabricados con este material. Los dosímetros son expuestos a radiación ionizante, la cual transfiere energía al material dosimétrico, permitiendo que los electrones en su banda de valencia sean transferidos a trampas electrónicas (generadas por defectos en la red, impurezas o dopantes). Posteriormente se imparte energía al dosímetro para liberar los electrones atrapados en dichas trampas, generando una respuesta luminiscente cuando regresan a la banda de valencia [29]. Esta luminiscencia es proporcional a la radiación recibida, por lo que una medida de la luz obtenida proporciona una medida de la dosis de radiación impartida al dosímetro. Predominan dos tipos de excitación una vez que los electrones se encuentran atrapados: utilizando el fenómeno de termoluminiscencia (TL) y por luminiscencia ópticamente estimulada (OSL).. La TL se refiere al proceso por el cual un material emite luz después de ser estimulado por energía térmica. Por otro lado, el mecanismo de luminiscencia por OSL es estimulación por absorción de energía óptica. La principal ventaja de la dosimetría OSL es que el dosímetro no necesita “vaciar” por completo, como sucede al calentarlo cuando se utiliza TL, por lo que puede ser almacenado y leído en múltiples ocasiones [29,30].

Nuestros dosímetros son pastillas sólidas, que luego son sujetas a un proceso de irradiación con iones. Se les implantan iones de oro a 200 nm dentro de la superficie, esta profundidad garantiza que los iones permanecerán protegidos contra agentes químicos o esfuerzos mecánicos. Posteriormente el material irradiado se somete a un tratamiento térmico en atmósfera reductora a dos diferentes tiempos para formar nanopartículas de oro en el volumen que fue implantado. Aquí se estudiaron los efectos de estas nanopartículas en la modificación de la respuesta óptica de los dosímetros. Este trabajo se enfocó en el estudio de la modificación de la respuesta fotoluminiscente de este tipo de dosímetros tratados, sentando una base para estudios posteriores, donde se espera ampliar el potencial terreno de aplicación de los dosímetros  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ .

Esta tesis está conformada de la siguiente manera. Los capítulos 2 a 5 son las bases teóricas del trabajo. En el capítulo 2 se presentan las características de la matriz, sus semejanzas con el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que es la matriz en que se realizaron los estudios previos y motivó en gran medida este trabajo, y las diferencias por su dopado con carbono. El capítulo 3 explica los procesos de implantación de iones y nucleación de NPs. En el capítulo 4 se describen los cambios que ocurren en los materiales debido a la presencia de NPs así como los efectos que éstas inducen en sus vecindades. El capítulo 5 expone brevemente las bases teóricas de las técnicas experimentales utilizadas. Los equipos y los montajes usados para los experimentos se presentan en el capítulo 6. La presentación y discusión de los resultados sigue en el capítulo 7 y el capítulo 8 presenta las conclusiones de los estudios realizados.

## 2. Propiedades del $\text{Al}_2\text{O}_3$ y del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$

Las imperfecciones puntuales más comunes en los cristales son sustitucionales, vacancias e intersticiales. Algunas propiedades importantes de los cristales son controladas por medio de las imperfecciones así como de la composición del cristal huésped, el cual puede actuar como un solvente, una matriz o un vehículo para las imperfecciones. La conductividad de algunos semiconductores está fuertemente relacionada con la cantidad y características de las impurezas presentes en la red cristalina. El color y la luminiscencia de muchos cristales se originan también por estas impurezas o imperfecciones. La difusión atómica puede ser enormemente acelerada por ellas, y las propiedades mecánicas y plásticas son usualmente controladas por medio de las imperfecciones [31]. El  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  mantiene muchas de las propiedades del material sin dopar, en particular, la presencia de defectos cristalinos conocidos como centros de color. Un centro de color es un defecto en la red que absorbe luz visible. Una vacancia ordinaria en la red no produce ningún color en estos cristales, aunque sí afecta la absorción en la región del ultravioleta. Los cristales pueden adquirir color de varias maneras: por la introducción de impurezas químicas, por la introducción de un exceso de iones metálicos, por bombardeo con rayos-X, rayos- $\gamma$ , neutrones y electrones, y por electrólisis. Para los óxidos, como los aquí discutidos, los centros electrónicos más sencillos son los que se forman por uno o dos electrones atrapados en una vacancia de oxígeno. En el primer caso, se obtiene el centro paramagnético  $\text{F}^+$ , el cual posee una carga efectiva de  $+e$ . La vacancia con dos electrones constituye el llamado centro F y es diamagnético y de carga neutra [29, 32, 33].

Los centros F y  $\text{F}^+$  presentan bandas de absorción y luminiscencia características, cuyas longitudes de onda típicas para algunos sólidos se presentan en la Tabla I. La emisión en  $\sim 413$  nm proviene de la relajación  $^3\text{P} \rightarrow ^1\text{S}$  de los estados excitados del centro F, cuya máxima emisión ocurre para una estimulación en  $\sim 203$  nm – 206 nm, correspondiente a una absorción  $^1\text{S} \rightarrow ^1\text{P}^*$  dentro de los centros F [34]. Existe emisión en un rango de 220 nm – 280 nm para los centros  $\text{F}^+$ , debido a la relajación de sus estados excitados  $^2\text{P} \rightarrow ^1\text{S}$ . El pico de emisión ocurre en  $\sim 330$  nm, y se observan máximos de emisión a longitudes de onda de

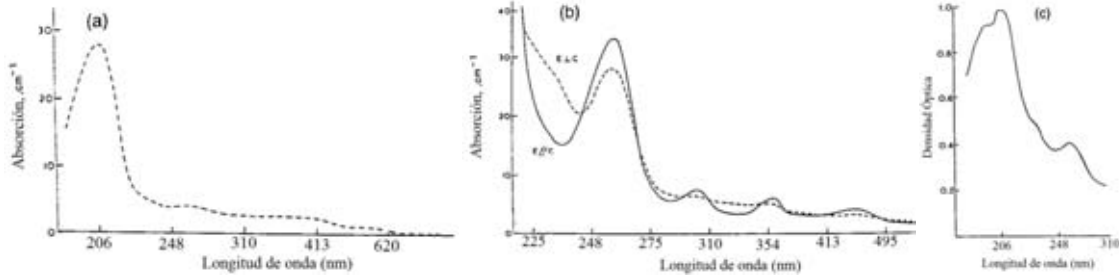
estimulación de ~205 nm, 230 nm y 256 nm, correspondientes a la absorción dada por  $^1A \rightarrow ^2B$ ,  $^1A \rightarrow ^2A$  y  $^1A \rightarrow ^1B$  dentro de los centros  $F^+$ , respectivamente [26, 34].

**Tabla I.** Bandas ópticas de centros electrónicos en óxidos binarios. Aquí  $\lambda_A$  quiere decir longitud de onda de absorción, y  $\lambda_E$  longitud de onda de emisión [32].

Material	$F^+$		F	
	$\lambda_A$ (nm)	$\lambda_E$ (nm)	$\lambda_A$ (nm)	$\lambda_E$ (nm)
MgO	250.44	396.06	247.44	516.53
CaO	335.05	375.65	399.89	619.83
SrO	414.60	512.26	497.86	
BaO	619.83			
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	205.58, 256.26; 229.57,	330.58	203.22	413.22

Actualmente se tiene pleno conocimiento de que existen bandas de absorción cercanas a 258 nm, 229 nm, 203 nm y 197 nm respectivamente, pero las características de las componentes de las curvas no crecen a tasas idénticas conforme se incrementa la radiación. Existe evidencia de otras bandas en 210 nm – 214 nm y más allá de 197 nm. Muchas de estas características fueron reconocidas en los 50's y los 60's [35, 36], y el progreso en identificar los centros de color fue realizado por Crawford [37].

En la región del visible y del ultravioleta cercano el centro de color dominante tiene un pico de absorción cercano a los 206 nm (6eV). Este pico característico no constituye una sola banda de absorción, sino que es una composición cuyas características específicas continúan siendo motivo de investigación (Figura 1)



**Figura 1.** Absorción óptica inducida en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por irradiación con (a) electrones, (b) neutrones (se muestran los espectros de absorción en polarización paralela y perpendicular) y (c) iones pesados. Los datos de absorción polarizada en (b) enfatizan las bandas en 256 nm y 229 nm. [32].

La Tabla II lista las asignaciones de las bandas de absorción y su correspondencia con defectos estructurales específicos.

**Tabla II.** Bandas ópticas para los modelos de defectos del  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

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

De acuerdo a la literatura, las emisiones aquí presentadas son consecuencia de la presencia de defectos en la subred del oxígeno, que afectan las propiedades de absorción de la matriz. El centro F y el F<sup>+</sup> siempre están presentes. Pueden distinguirse pues la banda F parece ser isotrópica mientras que el centro F<sup>+</sup> es anisotrópico, es decir, las excitaciones para el centro F<sup>+</sup> son sensibles a la polarización de la luz utilizada [26].

Cada una de las bandas F y  $F^+$  tiene asociada una energía distinta, por lo cual se verán por separado en estudios de luminiscencia, pues la emisión del centro F tiene un pico en 413 nm y la del  $F^+$  tiene una emisión en 326 nm [26, 27].

Mientras que las asignaciones de las dos bandas más prominentes a centros F y  $F^+$  no están en duda, muchas de las bandas de menor energía están todavía sujetas a discusión. Algunos estudios [38] adjudican un centro  $F_2$  como el responsable de la banda de 302 nm, una transición de un  $F_2^+$  para las bandas de 442 nm y 563 nm y una banda  $F_3^+$  para la banda de 354 nm.

Aunque existen potenciales desacuerdos en los modelos de algunas de las bandas, en todos los modelos la emisión es ocasionada por la presencia de vacancias de oxígeno. Además de las vacancias, para observar estos efectos de luminiscencia deben existir algunos defectos intersticiales de oxígeno. Estos pueden detectarse indirectamente por variaciones en la eficiencia de la luminiscencia entre  $Al_2O_3$  termoquímicamente coloreado, y muestras irradiadas por neutrones [39]. Cuando los centros F están aislados, su eficiencia de luminiscencia es alta. En contraste, el rastro de daños producido por irradiación con neutrones o de haces de iones contienen, ambos, centros F e intersticiales muy próximos. Esto produce un efecto de agotamiento en la luminiscencia de los centros F. Para probar esta idea, los cristales pueden ser calentados; los pares cercanos de centros F-intersticiales se recombinan y la menor densidad de centros F resulta en una eficiencia de luminiscencia aumentada. Crawford [37] ha señalado que dichos efectos de agotamiento por concentración no son notables para los centros  $F^+$  pues su función de onda es mucho más compacta.

Tener una interpretación adecuada de los orígenes de la luminiscencia y efectos de polarización sobre la misma es complejo debido a que aunque se conozca la simetría del cristal estudiada el espectro obtenido de luminiscencia puede estar compuesto de varias señales asociadas a diferentes procesos. Por ejemplo, la “simple” luminiscencia en azul proviene de varios centros de color distintos. Aunque algunas de estas emisiones pueden diferenciarse por excitación en las diferentes bandas de absorción, se debe recurrir a determinar los tiempos de vida para hacer una separación correcta de las componentes.



## **2.1. Defectos en el $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C**

La cristalización del  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C tiene lugar bajo fuertes condiciones reductoras, en presencia del carbono. Como resultado, se presentan impurezas de carbón que actúan como catalizadores para la formación de vacancias de oxígeno. Otras impurezas comunes incluyen Ca, Cr, Ti, Ni, Si, Cu, Mg y Fe, cuya cantidad varía dependiendo de las condiciones de crecimiento del cristal y del método utilizado [25, 40]. En el espectro de absorción óptica se pueden observar bandas muy intensas, en 203 nm condicionadas por las transiciones de los centros F, y bandas en 230 nm y 256 nm típicas de la absorción de los centros F<sup>+</sup> [24] (Figura 2). Sin embargo, algunos estudios, como el de Zorenko et al. [41] muestran que los máximos de emisión de las bandas F y F<sup>+</sup> en cristales de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C se encuentran desplazados cerca de unos 5 nm, en comparación de las posiciones de las mismas bandas en cristales de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

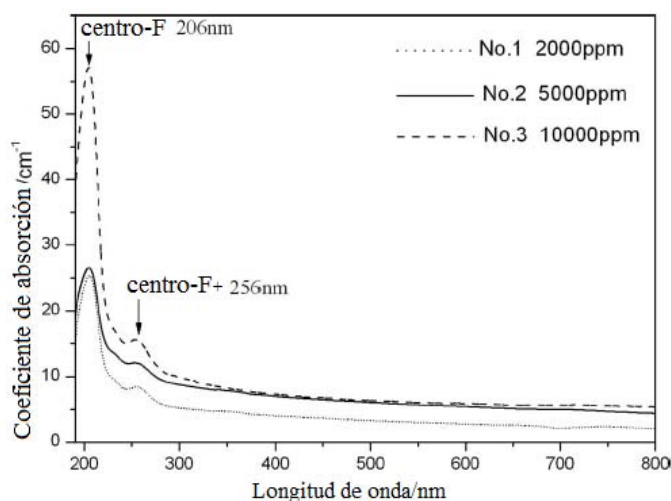
En el caso de las impurezas de Cr y de Ti deben mantenerse a un mínimo pues proveen eficientes medios de recombinación para portadores de carga. La emisión de algunas impurezas de Ti se traslapa con la de la banda F [42]. Se encuentra también que existe una banda de emisión aproximadamente en 500 nm, con una estimulación cercana a los 300 nm. Esta banda ha sido adjudicada a iones intersticiales de Al, pero también podría ser causada por cúmulos de centros F [43]. Erfurt et al. [44] también observaron emisión infrarroja cerca de los 700 nm y 790 nm. Estas últimas probablemente debidas a la línea-R de impurezas de Cr<sup>3+</sup> (debido al relajamiento del estado 2E del Cr<sup>3+</sup> en 695 nm) y cúmulos de Cr, respectivamente [45].

## **2.2. Rol del Carbono en el $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C**

Se supone que iones divalentes de impurezas de carbono reemplazarán los cationes tri-valentes de Al en la red del óxido, lo que conlleva a la formación de centros atrapa-huecos. Akselrod et al. [24] observaron que la intensidad de la banda de absorción del centro F<sup>+</sup> se incrementaba con el aumento del contenido de carbono en el cristal, lo cual asumieron como

una prueba de que los centros  $F^+$  se forman como compensadores de carga de impurezas heterovalentes de iones  $C^{2+}$ .

Sin embargo, Yang et al. [28] observaron un aumento tanto en las bandas  $F$  y  $F^+$  conforme se incrementaba la cantidad de carbono en los cristales. Yang et al. encontraron que la cantidad de dopante de carbono debería ser del orden de 5000 ppm para un óptimo desempeño de los cristales en pruebas de TL y OSL. Y proponen otro método para explicar la influencia del carbono en las propiedades de TL y OSL del  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ , es decir, en la formación de vacancias de oxígeno. Sugieren un mecanismo en el cual aniones tetravalentes de carbono reemplazan a los aniones divalentes de oxígeno (C en O) durante el crecimiento del cristal, y que se forman una gran cantidad de vacancias de oxígeno como compensadores de carga a los aniones  $C^{4-}$  en el cristal. Por supuesto, un volumen pequeño del carbono puede existir en los sitios intersticiales del cristal.



**Figura 2.** Espectros de absorción para dosímetros de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ , dependiendo de la cantidad de carbono dopante [28].

Una vez explicadas las propiedades del sistema luminescente de interés, a continuación se describe el proceso de formación de las nanopartículas de oro que se proponen como material para modificar la respuesta de la matriz de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ .

## **3. Formación de las NPs**

### **3.1. Implantación de iones**

La implantación de iones es una manera efectiva de introducir una impureza de un solo tipo en la región sub-superficial de un material a una profundidad de algunas micras [57].

Consiste en introducir átomos de un material dentro de las capas superficiales de un sustrato sólido (llamado matriz) por medio del bombardeo de dicho sólido con iones en el rango de energía desde los eV hasta los MeV [58].

Tiene como principales ventajas el poder dopar un material fuera del equilibrio termodinámico, trabajar a bajas temperaturas, superar el límite de solubilidad de impurezas en casi cualquier matriz sólida, además de ser una técnica muy limpia, ya que sólo los iones deseados se depositan dentro de la matriz [59].

El equipo necesario para la implantación consiste en una fuente que produce los iones del elemento a implantar, un acelerador electrostático que hace alcanzar altas energías a los iones y una cámara donde los iones impactan al objetivo o blanco, en nuestro caso la matriz. Las energías de implantación en el orden de los MeV tienen la ventaja de que la gran mayoría de los iones penetran dentro de la matriz y no yacen en la superficie, quedando de esta manera protegidos contra la intemperie. A energías menores los iones son inofensivos para la matriz puesto que no causan ningún daño en su superficie [33].

La *dosis de iones* se define como el número de iones/cm<sup>2</sup> implantados en la muestra. Alternativamente, el término *afluencia* es utilizado en vez de dosis. La densidad de corriente del haz de iones se expresa en unidades de A/cm<sup>2</sup>. La tasa de dosis o flujo está dada en unidades de iones s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> [58].

### **3.2. Nucleación de las nanopartículas**

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

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

La formación de una nanopartícula comienza con un pequeño núcleo, el cual crece a partir de átomos que llegan y se alejan del mismo. Al estudiar el proceso de nucleación, se debe tener en cuenta la existencia de dos tipos de nucleación: homogénea y heterogénea. La primera se caracteriza por la formación espontánea y el subsecuente crecimiento de partículas pequeñas en una nueva fase, mientras que la segunda es iniciada sobre un material ajeno, por lo que presenta una menor barrera a la formación inicial de una nueva fase.

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

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

El tratamiento térmico es el proceso por medio del cual se busca controlar estas variables, de energía dada a la nanopartícula, por medio de introducción de calor (la muestra se somete a un horneado), que permite a su vez, controlar el tiempo y la atmósfera dentro de la cual se realiza el proceso. Una discusión más profunda de estos procesos se da en la ref. [85], y en la literatura ahí citada.

## **4. Modificación de materiales con NPs**

El uso de nanopartículas para modificar las propiedades de los materiales ha estado presente desde tiempos antiguos. Los romanos desarrollaron empíricamente un método para dar color a cristales ornamentales (como lo atestigua la famosa Copa de Licurgo), al usar suspensiones coloidales de oro y plata. Sin embargo, en los últimos treinta años los desarrollos tecnológicos y el avance en la ciencia básica (principalmente en mecánica cuántica), han permitido entender, por un lado, y manipular, por el otro, las propiedades de los materiales al incorporarles sistemas de nanopartículas con tamaños por debajo de los 100 nm.

En nuestro caso, implantamos iones de oro a una matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  y se le sometió a tratamiento térmico para garantizar la formación de nanopartículas esféricas. Esta técnica involucra cambios en dos frentes. Primero, la implantación de iones es un método que modifica la superficie de los materiales con lo cual afecta sus propiedades mecánicas, químicas, eléctricas y ópticas. Segundo, las nanopartículas en sí mismas también modifican las propiedades ópticas, tales como reflectancia, transmitancia, absorción, esparcimiento, etc. En el presente estudio se buscó aprovechar ambos al tener una capa de nanopartículas a ~100-150 nm de la superficie [33].

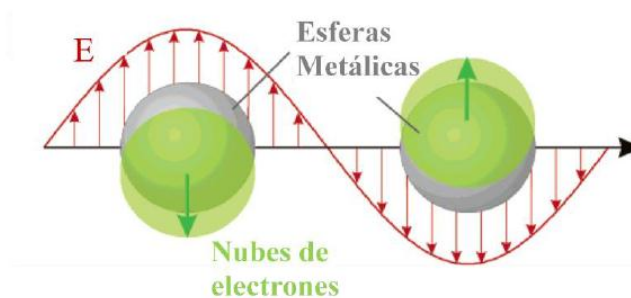
Se ha observado que al implantar iones pesados como los iones metálicos de Au en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por medio de un acelerador, las colisiones de estos iones con los átomos de la red aumentan el número de vacancias dentro de la matriz, y lo mismo ocurre para el  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  [33, 36].

Sin embargo, la implantación de iones de Au y el posterior tratamiento térmico inducen dos fenómenos más: por un lado, propician un reacomodo de la estructura cristalina; y por otro conducen a la formación de nanopartículas (NPs) metálicas. La presencia de estas NPs metálicas puede dar lugar a una interacción, ya sea con otras NPs o afectar las trampas electrónicas cercanas, vía el campo electromagnético amplificado en la vecindad de la NP metálica cuando es irradiada con ondas electromagnéticas. Este campo eléctrico amplificado

de las vecindades ocurre por las oscilaciones del plasma de electrones confinado en las cercanías de la nanopartícula metálica, y se denomina plasmón de superficie.

#### **4.1. Presencia de NPs: Plasmón Superficial**

Las NPs metálicas presentan una marcada absorción o dispersión de luz, dependiente de su tamaño, forma, índice de refracción y el material que las rodea. Cuando los electrones en una NP son expuestos a una onda electromagnética (EM), pueden ser acelerados por ésta de tal manera que ahora irradian energía EM en cualquier dirección, lo que se conoce como campo dispersado por la nanopartícula [46-48]. Pero también puede ocurrir que oscilen colectivamente a la misma frecuencia que la onda incidente [46]. A estas oscilaciones colectivas de los electrones de las nanopartículas se les denomina oscilación de plasma o plasmón de superficie (figura 3).



**Figura 3.** Oscilaciones colectivas de los electrones al paso de una onda EM [46].

Para partículas con un diámetro  $d \ll \lambda$  (aproximación cuasiestática), los electrones de conducción de la partícula se mueven todos en fase, en respuesta a una excitación de una onda electromagnética con una longitud de onda  $\lambda$ , generando una polarización de cargas en la superficie de la partícula. Estas cargas actúan como una fuerza efectiva de restitución, permitiendo que ocurra una resonancia a una frecuencia específica [46].

En esta frecuencia del campo EM incidente para la cual las oscilaciones colectivas de los electrones libres presenta un máximo (por tanto es máxima la absorción de la NP) se le denomina frecuencia de resonancia del plasmón de superficie [46-48].

#### **4.1.1. Presencia de NPs: absorción y esparcimiento**

Consideremos una NP esférica de diámetro  $D$  en un medio dieléctrico homogéneo. Sus propiedades ópticas estarán descritas por medio de la función dieléctrica,  $\varepsilon_{NP}(\omega)$  para la NP y  $\varepsilon_m(\omega)$  para el medio, ambas funciones de la frecuencia. El coeficiente de permeabilidad magnética se toma como 1 para ambos. Ahora consideremos una onda EM plana incidente en la NP, y que se propaga en el eje- $x$ , y cuyo campo eléctrico está orientado a lo largo del eje- $z$ , como se muestra en la figura 4.

Este campo eléctrico puede escribirse como:

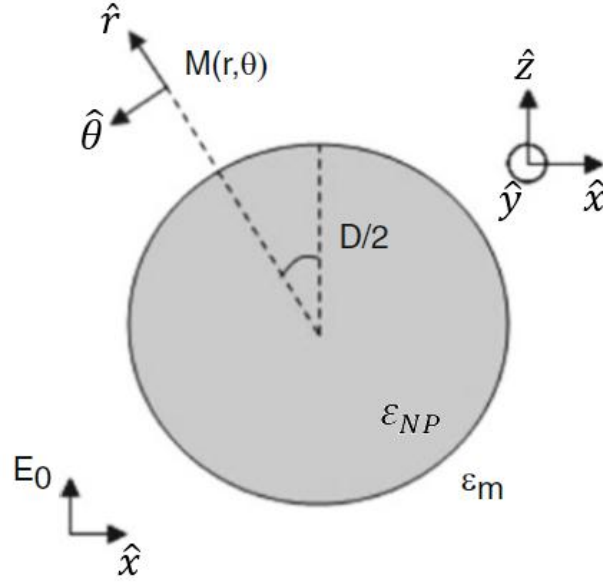
$$\vec{E}_0 = E_0 e^{i(\omega t - kx)} \hat{z}. \quad (4.1)$$

En la aproximación cuasiestática,  $D \ll \lambda$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz incidente en el dieléctrico, el campo incidente es homogéneo en todo el volumen de la NP, por lo que podemos escribirlo como

$$\vec{E}_0 = E_0 e^{i\omega t} \hat{z}. \quad (4.2)$$

Bajo estas condiciones, podemos usar un tratamiento electrostático y reemplazar la permitividad por las funciones dieléctricas  $\varepsilon_{NP}(\omega)$  y  $\varepsilon_m(\omega)$ . El potencial eléctrico  $\phi$  dentro ( $\phi_{NP}$ ) y fuera de la esfera ( $\phi_m$ ) está dado por las soluciones de la ecuación de Laplace con condiciones de frontera adecuadas, y asumiendo que el límite de  $\phi_m$  a larga distancia es el potencial del campo incidente  $\phi_0$ .





**Figura 4:** Campo incidente en una NP embebida en un medio dieléctrico.

La solución para el campo eléctrico fuera de la esfera, en un punto M definido por sus coordenadas polares  $(r, \theta)$  es [80]:

$$\begin{aligned} \vec{E}_m(r, \theta) = & \left[ E_0 \cos \theta + E_0 \cos \theta \frac{D^3}{4r^3} \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_m}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_m} \right] \hat{r} \\ & + \left[ -E_0 \sin \theta + E_0 \sin \theta \frac{D^3}{8r^3} \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_m}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_m} \right] \hat{\theta}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Esta expresión tiene la misma forma que el campo eléctrico a una distancia  $r$  de un dipolo en un medio dieléctrico descrito por  $\epsilon_m$ , con momento dipolar  $\vec{p} = p\hat{z}$  superpuesto a un campo homogéneo  $\vec{E}_0$  [67]:

$$\vec{E}_m(r, \theta) = \left[ E_0 \cos \theta + \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \frac{2p \cos \theta}{r^3} \right] \hat{r} + \left[ -E_0 \sin \theta + \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \frac{p \sin \theta}{r^3} \right] \hat{\theta}. \quad (4.4)$$

Si se supone que el dipolo es inducido por el campo externo  $\vec{E}_0$ , entonces satisface la relación:

$$\vec{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha \vec{E}_0. \quad (4.5)$$

Entonces, al igualar las ecuaciones (4.3) y (4.4), y haciendo uso de la ecuación (4.5), podemos concluir que para una NP esférica de volumen  $V$ , su polarizabilidad está dada como:

$$\alpha = \frac{3(\varepsilon_{NP} - \varepsilon_m)}{\varepsilon_{NP} + 2\varepsilon_m} V. \quad (4.6)$$

Las expresiones de las secciones transversales de extinción y dispersión de un dipolo son [48]:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{sca} = k \text{Im}(\alpha), \quad (4.7)$$

$$\sigma_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2,$$

donde  $k = 2\pi\varepsilon_m^{1/2}/\lambda$ ; y  $\lambda$  es la longitud de onda del campo incidente. Tomaremos  $\varepsilon_m$  como una constante (lo cual es una buena aproximación para la mayoría de los dieléctricos) y  $\varepsilon_{NP} = \varepsilon' + i\varepsilon''$ , una función compleja. Al sustituir la polarizabilidad (4.6) en las ecuaciones (4.7) se obtiene entonces

$$\sigma_{ext} = \frac{18\pi}{\lambda} \varepsilon_m^{1/2} \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon' + 2\varepsilon_m)^2 + (\varepsilon'')^2} V \quad (4.8)$$

$$\sigma_{sca} = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \varepsilon_m^2 \frac{(\varepsilon' - \varepsilon_m)^2 + (\varepsilon'')^2}{(\varepsilon' + 2\varepsilon_m)^2 + (\varepsilon'')^2} V^2$$

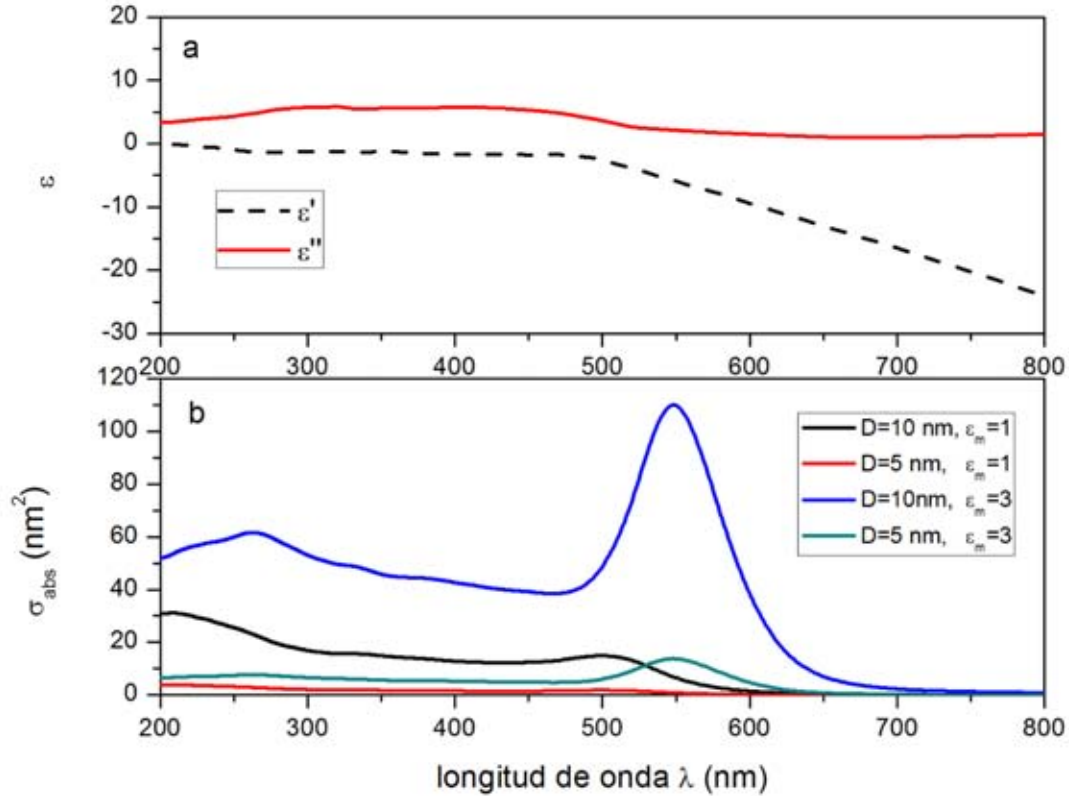
Es interesante notar que la dependencia de  $\sigma_{sca}$  en el volumen es cuadrática mientras que para  $\sigma_{ext}$  es lineal. Esto implica que  $\sigma_{abs} \approx \sigma_{ext} \gg \sigma_{sca}$  para NPs de tamaños pequeños. Si  $\varepsilon''$  es independiente de  $\omega$ , se observa también que  $\sigma_{abs}$  se hace máxima cuando:

$$\varepsilon' + 2\varepsilon_m = 0, \quad (4.9)$$

condición que se satisface para la mayoría de los metales [81].

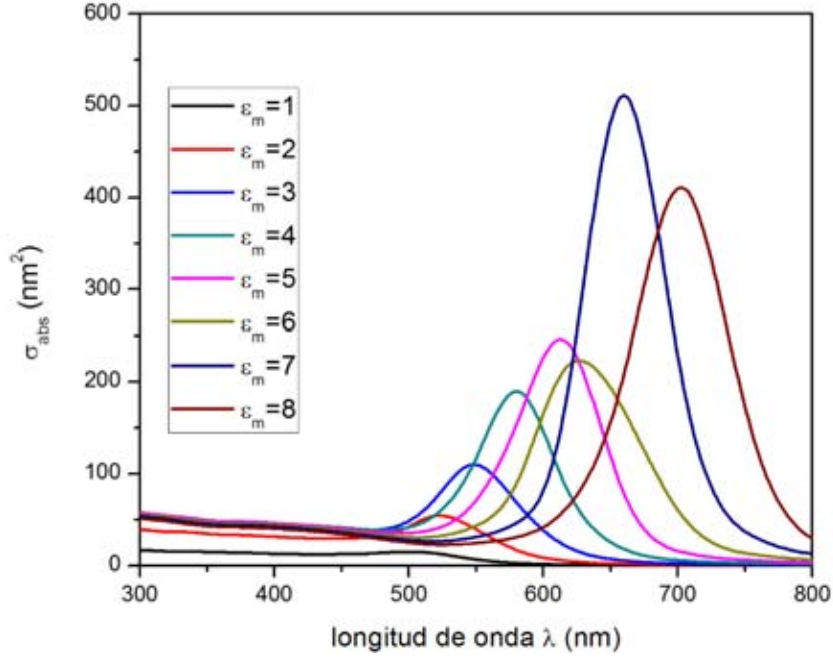
Utilizando las mediciones reportadas por Johnson y Christy [82] para las constantes ópticas  $n$  y  $k$ , y dado que  $\varepsilon' = n^2 - k^2$  y  $\varepsilon'' = 2nk$ , se muestran en la figura 5 la parte real e imaginaria de la función dieléctrica para el oro macroscópico, y también la sección transversal de absorción para NPs de diámetro  $D = 5 \text{ nm}$  y  $D = 10 \text{ nm}$ , embebidas en un medio dieléctrico con  $\varepsilon_m = 1$  y 3 utilizando la ecuación (4.8).

Se observa una banda ancha, cuyo valor máximo se alcanza para una longitud de onda de excitación cercana a los 500 nm, y desplazada hacia los 550 nm para  $\varepsilon_m = 3$ . Esta es la resonancia del plasmón para el oro. En la figura 6 se muestra el cambio de esta longitud de onda conforme  $\varepsilon_m$  aumenta. La posición de la resonancia del plasmón se mueve hacia longitudes de onda más grandes debido al mayor apantallamiento de las cargas superficiales [84].



**Figura 5.** Parte real e imaginaria de la función dieléctrica del oro macroscópico (a) y la sección transversal de absorción para NPs de diámetro  $D = 5 \text{ nm}$  y  $D = 10 \text{ nm}$ , embebida en un medio dieléctrico con  $\epsilon_m = 1$  y 3 (b), con datos de [82]

Aunque este análisis nos permite comprender de muy buena manera la respuesta óptica de las NPs al ser sujetas a la incidencia de ondas EM, un sistema más realista es más complejo. Por un lado, hay que tomar en cuenta la distribución no homogénea de tamaños de las NPs, lo cual en general tiende a ensanchar el pico de resonancia del plasmón. Para estudiar esto, se requiere la introducción de una función dieléctrica que sea dependiente del tamaño de la NP. Otro factor a considerar es cuando ya no es válida la aproximación cuasiestática, es decir, cuando  $d \approx \lambda$ . Esto causa que la NP ya no sea excitada de manera homogénea por el campo EM incidente, de forma que la imagen de oscilación como dipolo tiene que ser sustituida para tomar en cuenta las contribuciones multipolares.



**Figura 6.** Desplazamiento del pico de la resonancia del plasmón para distintos valores de  $\epsilon_m$

El problema fue tratado y resuelto por Mie [17, 48], quien encontró una solución analítica de las ecuaciones de Maxwell, para posteriormente obtener las secciones transversales de absorción, esparcimiento y extinción para una esfera en un medio dieléctrico. El tratamiento formal puede ser consultado en las referencias [48, 83]. Aquí nos limitamos a mencionar sus resultados.

Las secciones transversales de extinción y esparcimiento están dadas por las siguientes expresiones:

$$\sigma_{ext} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{l=1}^{\infty} (2l + 1) [Re(a_l + b_l)] \quad (4.10)$$

$$\sigma_{sca} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{l=1}^{\infty} (2l + 1) [|a_l|^2 + |b_l|^2] \quad (4.11)$$

Donde los coeficientes  $a_l$  y  $b_l$  están dados como:

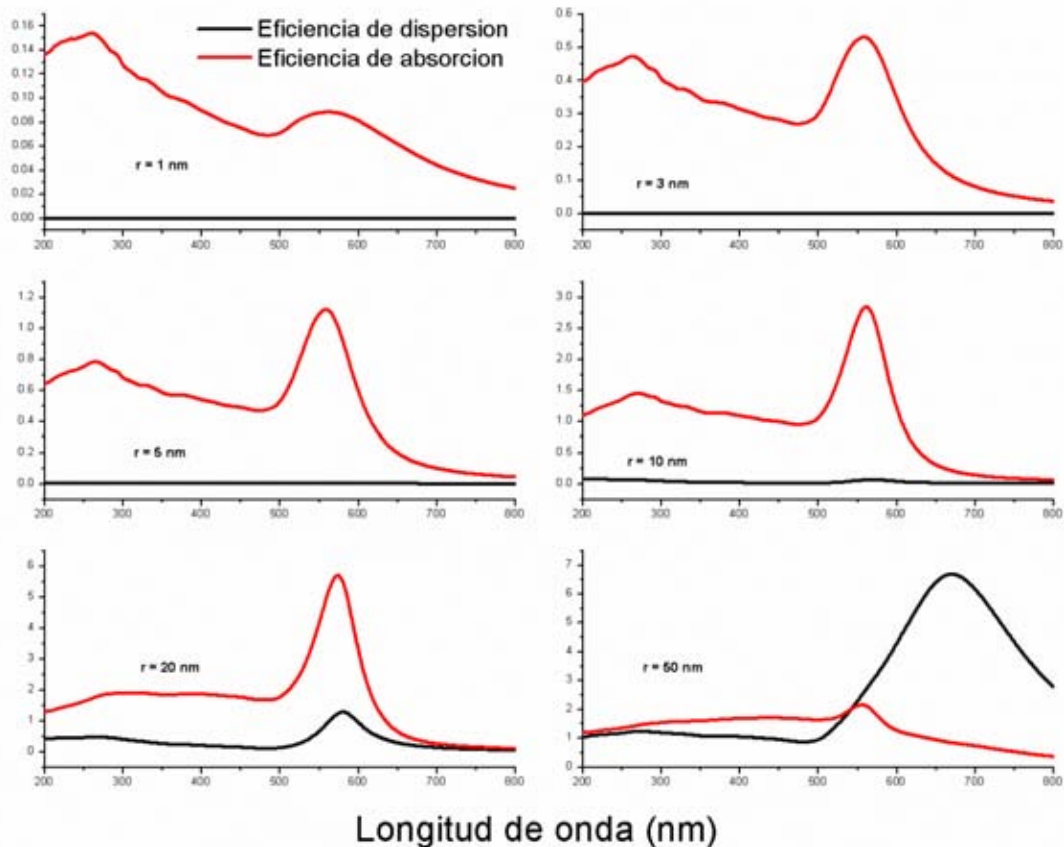
$$a_l = \frac{m\psi_l(mx)\psi'_l(x) - \psi'_l(mx)\psi_l(x)}{m\psi_l(mx)\phi'_l(x) - \psi'_l(mx)\phi_l(x)} \quad (4.12)$$

$$b_l = \frac{\psi_l(mx)\psi'_l(x) - m\psi'_l(mx)\psi_l(x)}{\psi_l(mx)\phi'_l(x) - m\psi'_l(mx)\phi_l(x)} \quad (4.13)$$

donde ahora  $m = \bar{n}/n_m$ ,  $\bar{n}$  el índice de refracción complejo de la NP y  $n_m$  el índice de refracción real del medio;  $x = 2\pi R/\lambda$  es un parámetro de tamaño; y  $\psi_l(z)$  y  $\phi_l(z)$  son las funciones cilíndricas Riccati-Bessel. El contador  $l$  indica el orden multipolar de la excitación considerada, esto es,  $l = 1$  corresponde a un campo dipolar,  $l = 2$  a una excitación cuadrupolar,  $l = 3$  a una excitación octopolar, etc.

Para calcular entonces cada una de las secciones transversales, se calculan los valores de las funciones Riccati-Bessel hasta la contribución deseada. Usualmente se utilizan las eficiencias de absorción ( $Q_{abs}$ ), extinción ( $Q_{ext}$ ) y esparcimiento ( $Q_{sca}$ ), que se definen como  $Q_i = \sigma_i/\pi R^2$ .

La figura 7 muestra la eficiencia de absorción y dispersión para NPs de oro embebidas en un medio de índice de refracción  $n_m = 1.76$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), calculadas con ayuda del código MieLab [60, 85]. Se ha encontrado que, en general, para NPs de menos de 40 nm de diámetro los procesos de radiación por esparcimiento son despreciables, y la partícula solamente absorbe energía. Por otro lado, los efectos de esparcimiento dominan la respuesta de las NPs de 100 nm y mayores [49]. Sin embargo, esto debe tratarse con cautela, pues la absorción y el esparcimiento dependen también de cada material. Para el oro, notamos en la figura 7 que hasta tamaños de 10 nm domina la absorción, siempre con una fuerte componente en la zona de transiciones interbanda (en la zona UV, entre 200 nm y 300 nm).



**Figura 7.** Eficiencias de absorción y dispersión para una nanopartícula de Au embebida en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y con un radio de 1 nm, 3 nm, 5 nm, 10 nm, 20 nm o 50 nm. Los cálculos se realizaron usando el código MieLab [60].

Las nanopartículas esféricas de Au presentan una resonancia del plasmón (modo dipolar) alrededor de 520 nm. El pico de resonancia se desplaza un poco hacia longitudes de onda mayores cuando el radio de la nanopartícula aumenta, como ya se discutió previamente.

## 4.2. Procesos de luminiscencia

Cualquier emisión de luz está condicionada a una excitación previa de átomos o moléculas de un nivel de energía más bajo a uno más alto; la energía de excitación puede ser térmica, como un filamento incandescente o no-térmica como en el caso de un tubo fluorescente. Los

diferentes procesos mediante los cuales energía no-térmica se transforma en luz se agrupan bajo el término “luminiscencia”.

La luminiscencia puede ocurrir por medio de distintos mecanismos, por ejemplo: transiciones que involucran impurezas o defectos (las vacancias de nuestros dosímetros constituyen un ejemplo de estos últimos), transiciones interbanda (emisión correspondiente a la brecha de energía, emisión más energética relacionada con electrones altamente energéticos –los llamados “hot electrons”) o intrabanda. También se debe notar que no todos estos mecanismos están presentes en el mismo material bajo las mismas condiciones, así como tampoco toda transición es radiativa [50, 51].

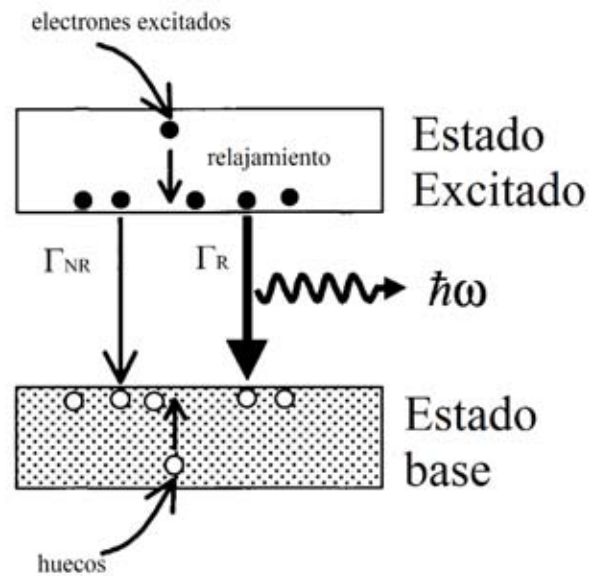
La fotoluminiscencia es la emisión de luz por un material luego de que éste ha sido excitado por un fotón de mayor energía a la emitida. Su descripción resulta más complicada que la absorción, pues en este caso hay que considerar los distintos tipos de transiciones que se puedan presentar. Sin embargo, el esquema básico que nos permite comprender el fenómeno se ilustra en la figura 8. Un electrón en un estado excitado decae al estado base emitiendo un fotón. Sin embargo, el proceso radiativo compite con procesos no radiativos, de modo que esto afecta la eficiencia de luminiscencia total.

En un sólido, donde los átomos están ligados muy cercanos unos de otros, los electrones llenan las bandas de estados permitidos, separados por bandas “prohibidas”. La “brecha entre bandas” (“*band gap*”, en inglés) está definida como la banda de energía prohibida entre las dos bandas permitidas más externas en un sólido, siendo éstas la banda de conducción y la banda de valencia [31].

La banda de valencia es la banda de más bajos estados de energía permitida, y está generalmente llena con electrones. En una estructura cristalina, si se da suficiente energía a un electrón para saltar de la banda de valencia por sobre la brecha entre bandas, este electrón se moverá a la banda de conducción, donde será libre de moverse por el cristal. A esto se le llama transición interbanda. El déficit de cargas negativas en la banda de valencia crea un “hueco”. El ancho de la brecha entre bandas depende del material considerado; algunos materiales luminiscentes poseen una brecha muy grande (p.ej., de 8.8 eV para el  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C). Los metales típicamente tienen energías de 10 eV para estas transiciones [50]. Una vez en la

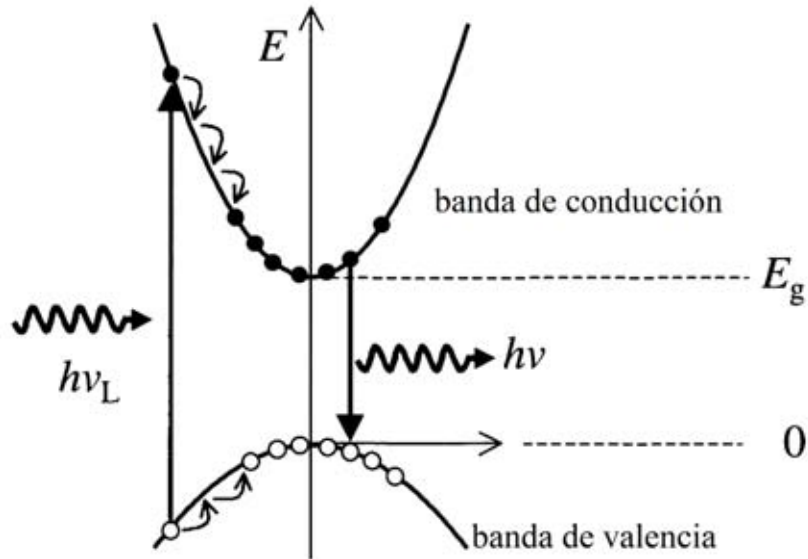


banda de conducción, el electrón rápidamente pierde su energía de excitación y puede (i) regresar a la banda de valencia inmediatamente y recombinarse con un hueco, (ii) quedar atrapado en los defectos de la estructura.



**Figura 8.** Esquema general de la luminiscencia, siguiendo [51]

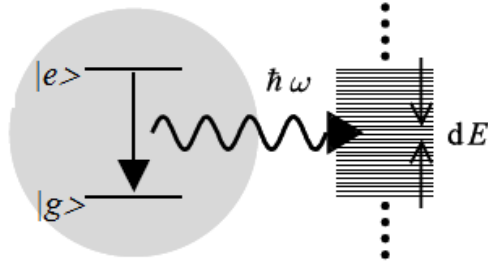
Cuando se tienen defectos cristalinos en la red, como es nuestro caso, éstos son capaces de capturar un portador de carga (un electrón o un hueco) y liberarlo a su banda original. Un electrón atrapado permanecerá así hasta que se le entregue suficiente energía para superar la trampa y eventualmente regresar a la banda de valencia o saltar hacia una trampa de menor energía. Son estas recombinaciones las que pueden resultar en emisión de luz, es decir, luminiscencia (ver figura 9), aunque también existen canales de recombinación no radiativos, que no generan luz alguna.



**Figura 9.** Esquema del proceso de fotoluminiscencia. Un electrón es excitado por un fotón de energía mayor al ancho de brecha  $E_g$ , posteriormente sufre algunas relajaciones en la banda de conducción, y finalmente decae a la banda de valencia emitiendo un fotón de energía menor a la energía de excitación.

En la descripción del fenómeno de luminiscencia usualmente se asume que el emisor (átomo, molécula, etc.) está inicialmente en un estado excitado. La emisión espontánea ocurre cuando el emisor decae a un estado menor de energía, emitiendo un fotón con una energía igual a la energía entre ambos niveles, pero sin ningún campo electromagnético aplicado para iniciar el proceso. Como este es un fenómeno cuántico, formalmente los campos nunca son cero ni siquiera en el estado base. Esto es cierto en particular para el campo electromagnético desde el punto de vista de la electrodinámica cuántica. La radiación del “punto cero” funciona como catalizador para la emisión espontánea [52]. Por otra parte, el emisor nunca está aislado completamente, así que entra en juego otro efecto conocido como efecto Purcell, que dice que la emisión espontánea depende de las influencias externas [51, 53].

Cuando se considera el proceso de emisión espontánea, generalmente se está interesado en el caso en que los fotones se emiten al espacio libre. Sin embargo, en el caso de emisores en la cercanía de una NP metálica, la emisión se hace hacia un continuo de estados, como se ilustra en la figura 10 [51]



**Figura 10.** Transiciones ópticas entre dos estados discretos que involucran emisión de fotones hacia un continuo de estados.

Aunque el tratamiento que demandan emisores como átomos y moléculas es cuántico, emisores sencillos, como un sistema de dos niveles que mayormente reside en el estado base, puede ser representado por un dipolo clásico.

#### **4.2.1. Modificación de la luminiscencia**

La luminiscencia de un emisor es proporcional a la eficiencia cuántica de éste, que se define como [54]:

$$\eta = \frac{\Gamma_R}{\Gamma_R + \Gamma_{NR}}, \quad (4.14)$$

donde  $\Gamma_R$  es la tasa de decaimiento radiativa del emisor [55], que es la energía total irradiada (la suma de la energía irradiada por el dipolo más la irradiada por la esfera metálica); y  $\Gamma_{NR}$  es la tasa de decaimiento no radiativo [55], que básicamente toma en cuenta las pérdidas de energía por absorción al interior de la esfera metálica (efecto Joule).

Mertens et al. [54] consideraron las modificaciones de la tasa de decaimiento radiativa  $\Gamma_R$ , la tasa de decaimiento no-radiativa  $\Gamma_{NR}$ , y la eficiencia cuántica  $\eta$  de un emisor embebido en un dieléctrico homogéneo. Su estudio se enfocó en el aumento de la eficiencia cuántica de un emisor poco eficiente de manera intrínseca. Este incremento está asociado al efecto de

acomplamiento con una respuesta plasmónica, que tiene como consecuencia un incremento en la luminiscencia.

La modificación de la emisión espontánea se puede describir por completo usando teoría electrodinámica clásica, y así obtener expresiones para la tasa de decaimiento total y la tasa de decaimiento radiativo de un estado excitado, cercano a una esfera metálica.

El emisor es modelado como un dipolo clásico, con momento dipolar  $\mu$ , ubicado a una distancia  $d$  de la superficie de la esfera con radio  $R$  y constante dieléctrica  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$  [55].

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 [54, 55]:

$$\frac{\Gamma_{TOT}^{\perp}}{\Gamma_R^{Ref}} = 1 + \frac{3}{2} \Re \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)l(l+1)b_l \left[ \frac{h_l^{(1)}(kr)}{kr} \right]^2 \quad (4.15)$$

$$\frac{\Gamma_R^{\perp}}{\Gamma_R^{Ref}} = \frac{3}{2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)l(l+1)b_l \left| \frac{j_l(kr) + b_l h_l^{(1)}(kr)}{kr} \right|^2 \quad (4.16)$$

Y para la orientación tangencial del dipolo, es decir, paralela a la superficie de la esfera [54, 55]:

$$\frac{\Gamma_{TOT}^{\parallel}}{\Gamma_R^{Ref}} = 1 + \frac{3}{2} \sum_{l=1}^{\infty} (l+1/2) \left\{ b_l \left[ \frac{\zeta'_l(kr)}{kr} \right]^2 + a_l \left[ h_l^{(1)}(kr) \right]^2 \right\} \quad (4.17)$$

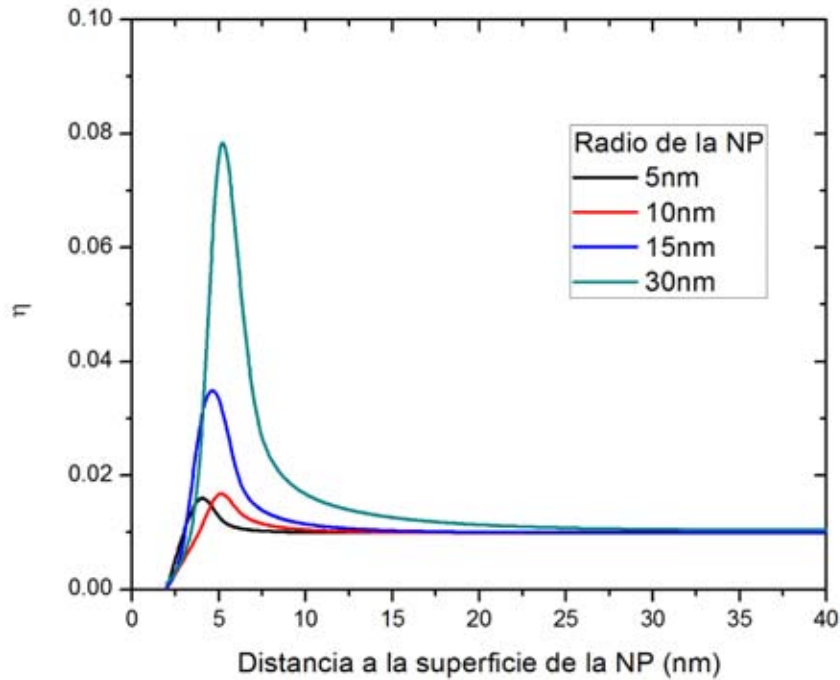
$$\frac{\Gamma_R^{\parallel}}{\Gamma_R^{Ref}} = \frac{3}{4} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \left[ \left| j_l(kr) + a_l h_l^{(1)}(kr) \right|^2 + \left| \frac{\psi'_l(kr) + b_l \zeta'_l(kr)}{kr} \right|^2 \right] \quad (4.18)$$

En ambos conjuntos de ecuaciones  $\Gamma_R^{Ref}$  es la tasa de decaimiento radiativa del emisor en ausencia de la esfera metálica.  $j_n$  y  $h_n^{(1)}$  son las funciones esféricas ordinarias de Bessel y

Hankel, respectivamente;  $\psi_n$  y  $\zeta_n$  se definen como  $\psi_n(x) \equiv x j_n(x)$ ,  $\zeta_n(x) \equiv x h_n^{(1)}(x)$ ;  $a_n$  y  $b_n$  son los coeficientes de dispersión de Mie de la esfera (ecuaciones 3.10 y 3.11),  $r = R + d$ ,  $k = \sqrt{\varepsilon_m} \omega / c$ ,  $\varepsilon_m$  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 PL de 100% en ausencia de la esfera.

La figura 11 muestra la eficiencia cuántica  $\eta$  en las cercanías de una NP de Au. La eficiencia cuántica del emisor en ausencia de la esfera es del 1%. Se presenta la eficiencia cuántica en función de la distancia entre el emisor y la NP. El cálculo fue realizado para una NP de 5 nm, 10 nm, 15 nm y 30 nm de radio, siguiendo el procedimiento de Mertens et al [54], utilizando las ecuaciones 4.15-4.18, pero tomando un promedio ponderado, donde el factor de peso de la contribución tangencial es el doble de la contribución perpendicular. Las sumas en las ecuaciones 4.15-4.18 tomaron en cuenta los modos plasmónicos hasta  $l = 60$ , para una frecuencia de resonancia del dipolo correspondiente a una longitud de onda de 532 nm, coincidente con la excitación de la resonancia del plasmón del Au.

La magnitud del aumento de la eficiencia cuántica depende fuertemente del diámetro de la esfera, sin embargo, el diámetro óptimo para el aumento de la eficiencia cuántica depende tanto del metal como del medio que rodea a la esfera [54]. En nuestro caso en particular, las esferas muy pequeñas (<10 nm) no son muy efectivas para el aumento de la luminiscencia por acoplamiento de plasmón, aunque todas presentan los mejores resultados muy cercanas al emisor, en una vecindad de unos 4 nm.



**Figura 11.** Eficiencia cuántica  $\eta$  de un emisor en las cercanías de una nanopartícula de Au. La eficiencia cuántica del emisor en ausencia de la NP es del 1% ( $\eta = 0.01$ ).

#### **4.2.2. Interacción de las NPs con sus vecindades**

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

En el caso de la fotoluminiscencia de átomos o moléculas cercanos a una nanopartícula, se sabe que su intensidad de emisión está dada por el producto de dos factores diferentes [56]: (i) la eficiencia cuántica del emisor,  $\eta$ , la cual mide su habilidad de emitir en forma radiativa una vez excitado, y (ii) la energía electromagnética que es capaz de absorber del campo eléctrico en el proceso de excitación, la cual es proporcional a  $|\mu\mathbf{E}|^2$  (donde  $\mu$  es el

momento dipolar de la transición,  $\mathbf{E}_0$  es el campo eléctrico incidente y  $\mathbf{E}$  es el campo eléctrico evaluado en la posición del emisor). Así, se puede escribir el aumento de la fotoluminiscencia,  $S$ , debido a una nano-antena como:

$$S = \frac{\eta}{\eta_0} \frac{|\mu\mathbf{E}|^2}{|\mu\mathbf{E}_0|^2}, \quad (4.19)$$

donde  $\eta_0$  es la eficiencia cuántica intrínseca, la cual representa la probabilidad de que un átomo o molécula ya excitados irradian. El incremento en la razón  $|\mu\mathbf{E}|^2 / |\mu\mathbf{E}_0|^2$  está relacionado con la capacidad de los modos plasmónicos de concentrar la energía electromagnética en volúmenes de dimensiones menores a la longitud de onda. El aumento de la eficiencia cuántica,  $\eta/\eta_0$ , está relacionado a la modificación de las resonancias localizadas inducidas en la densidad de estados en la posición del emisor. Estos dos factores pueden ser simultáneamente mucho mayores a la unidad, lo que genera un aumento de la intensidad. De manera rigurosa,  $|\mu\mathbf{E}|^2 / |\mu\mathbf{E}_0|^2$  está evaluada a la frecuencia de excitación, mientras que  $\eta/\eta_0$  está determinada a la frecuencia de emisión [56].

Podemos obtener una ecuación que nos dé una primera aproximación a este factor de aumento. A partir de la ecuación (4.3), y con la definición dada en (4.19) se puede obtener:

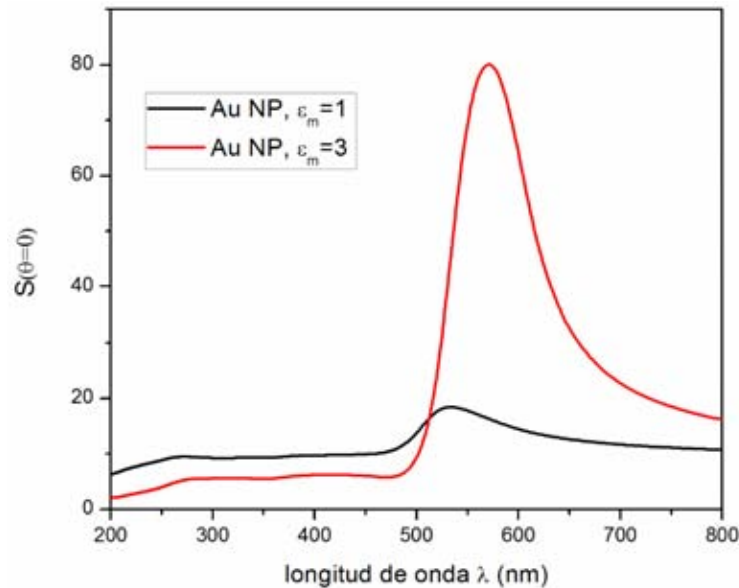
$$S(r, \theta) = \cos^2 \theta \left| 1 + \frac{D^3}{4r^3} \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_m}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_m} \right|^2 + \sin^2 \theta \left| -1 + \frac{D^3}{8r^3} \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_m}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_m} \right|^2. \quad (4.20)$$

Ambos términos de la ecuación (4.20) contienen la razón  $D^3/r^3$ , lo cual indica que el incremento del campo cercano ocurre también a distancias muy cortas de la superficie de la NP, en concordancia con lo que se discutió en la sección anterior (figura 11).

El valor máximo del incremento del campo cercano en esta aproximación se obtiene en la superficie de la esfera cuando el campo incide paralelo  $\theta = 0$  o  $\pi$ , para cuyo caso la ecuación (4.20) se reduce a:

$$S(\theta = 0) = \left| \frac{3\varepsilon_{NP}}{\varepsilon_{NP} + 2\varepsilon_m} \right|^2. \quad (3.18)$$

La figura 12 muestra el espectro calculado por medio de la ecuación (4.21) y los valores de la función dieléctrica del oro macroscópico [82], tomando  $\varepsilon_m = 1$  y  $2\varepsilon_m = 6.27$ , este último el valor de la función dieléctrica para el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [83]. Como se observa, tiene una estructura comparable al espectro de la sección transversal de absorción. En la resonancia del plasmón se espera un aumento del campo cercano a 20 (80), y para la zona de transiciones interbanda este aumento es cercano a 8, y disminuye hasta 2–3 con  $2\varepsilon_m = 6.27$ .



**Figura 12.** Máximo aumento del campo cercano en las vecindades de una NP de Au, siguiendo la ecuación 4.21.



### **4.3. Resumen**

La absorción aumenta con el tamaño de NPs hasta los 20 nm; partículas de tamaño mayor a éste favorecen la dispersión.

Las NPs embebidas en un medio ópticamente más denso aumentan su eficiencia de absorción (hasta cierto punto, un medio con  $\epsilon_m = 8$  ya no favorece tanto la absorción como uno con  $\epsilon_m = 7$ ).

El pico de la resonancia de plasmón se recorre hacia el rojo conforme aumenta la densidad óptica del medio, y conforme aumenta el radio de la NP.

Para partículas muy pequeñas (entre 1 nm y 3 nm) la absorción en la zona de transición interbanda aumenta, presentando un pico alrededor de  $\sim 250$  nm. Este pico llega a ser tan prominente como el del plasmón para partículas de radio 3 nm. Para partículas muy grandes (radios de 50 nm), existe dispersión con un pico principal en el infrarrojo, y un hombro ancho centrado alrededor de 270 nm.

Para nuestro caso, esperamos que el valor de  $\epsilon_m$  para nuestro medio se encuentre alrededor de 3, y las NPs mantengan un tamaño menor a 10 nm.

La eficiencia cuántica  $\eta$  de un emisor en las cercanías de una NP aumenta con el tamaño de NP, pero se mantiene confinada alrededor de 5 nm de la superficie de la misma.

Se espera que el máximo aumento de intensidad del campo cercano en las vecindades de una NP embebida en un medio como el nuestro sea de 8 en la zona de transiciones interbanda, y hasta de 80 en la posición de resonancia del plasmón.

## **5. Técnicas Experimentales**

En esta sección se discutirán los fundamentos físicos de las técnicas de caracterización utilizadas para conocer las propiedades de composición y ópticas de los materiales estudiados, así como de la implantación de los iones metálicos.

### **5.1. Caracterización de la implantación**

Una vez irradiadas las matrices de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ , las muestras fueron caracterizadas por medio de espectroscopía RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy). Este tipo de espectroscopía nos permite conocer la concentración de iones y conocer la distribución del oro implantado.

RBS es una técnica basada en la dispersión clásica de una partícula en un campo central de fuerzas. Partículas monoenergéticas de un haz que incide en la muestra colisionan contra los átomos ‘blanco’, y son dispersadas hacia el sistema de detección, el cual mide la energía de estas partículas. En la colisión, se transfiere energía de la partícula que viaja hacia el blanco, que es un átomo estacionario. La reducción en la energía de la partícula depende de las masas de los átomos incidentes y de los átomos blanco, de ahí que provee una ‘firma’ de éstos últimos. Los detectores de partículas tienen un voltaje de salida proporcional a la energía de las partículas dispersadas por la muestra, y hacia el detector. Se cuenta usualmente también con un analizador de dichos pulsos, el cual almacena la información de los pulsos de una altura dada en un cierto canal. El número de canales está calibrado en términos de la altura de los pulsos, por lo cual existe una relación directa entre el número de canal y la energía. Dado que para el objeto de nuestro estudio no es central conocer a fondo las características de la técnica RBS, una explicación más detallada se da en las referencias. [63, 64].

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

Si se atraviesa una distancia  $\Delta x$  en un material, el haz de iones pierde una energía  $\Delta E$ , donde  $\Delta x$  se mide en  $10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup>. El poder de frenamiento  $dE/dx$  está dado por  $\Delta E/\Delta x \rightarrow dE/dx$ , cuando  $\Delta x \rightarrow 0$ . A bajas energías (<100 KeV) el frenamiento nuclear debido a la colisión con los núcleos del blanco es despreciable, pero se hace importante a energías más altas. El frenamiento electrónico debido a colisiones con los electrones del blanco es pequeño a energías bajas, y se incrementa conforme lo hace la energía hasta que alcanza un máximo. A energías más altas este poder de frenamiento disminuye nuevamente.

La física de los fenómenos de pérdida de energía es complicada, y puede encontrarse en las referencias. [58, 64] y la literatura ahí citada.

## **5.2. Absorción, reflectancia, transmitancia**

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

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

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

Por el proceso llamado absorción, la energía de la onda se transforma en energía potencial dentro del obstáculo, y finalmente se disipa en forma de agitación térmica o calentamiento del mismo. En última instancia, esta energía disipada también es reemitida en forma de “radiación térmica” durante el proceso de enfriamiento del obstáculo, pero por el retardo con que aparece, y por poseer una frecuencia tan diferente de la onda incidente, es más adecuado el nombre de absorción [48].

En general, el esparcimiento y la absorción ocurren simultáneamente, aunque en ciertos casos puede predominar uno sobre otro de forma clara. La extinción engloba las pérdidas energéticas debidas al esparcimiento y la absorción, es decir [48],

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

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

Cuando se hace incidir luz monocromática de intensidad  $I_i$  sobre una muestra de grosor  $h$ , parte de la radiación incidente, como ya se mencionó, se absorbe o se esparce, por lo que la intensidad  $I_s$  de salida, en general, es distinta a la de entrada y menor que ésta en magnitud. Si el esparcimiento es despreciable la intensidad del haz luminoso es atenuada exponencialmente [48, 67]:

$$\frac{I_s}{I_i} = \exp(-\alpha_{\text{ext}} h), \quad (5.1)$$

en donde  $\alpha_{\text{ext}}$  es el llamado coeficiente de extinción que depende de los procesos de interacción entre el haz y la muestra, es decir, depende de la longitud de onda de la luz

incidente así como de la estructura interior microscópica de la muestra. A la relación (5.1) se le conoce como ley de Lambert-Beer.

Cuando se considera un medio compuesto de NPs dispersas en un medio homogéneo, de modo que las interacciones entre las partículas son despreciables, el coeficiente de extinción,  $\alpha_{\text{ext}}$ , puede ser modelado como la respuesta óptica de una NP inmersa por la concentración de dichas partículas [48]:

$$\alpha_{\text{ext}} = \mathcal{N}(C_{\text{abs}} + C_{\text{sca}}), \quad (5.2)$$

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

La transmitancia de una muestra es la cantidad relativa de luz que logra atravesar, y está dada por [61]:

$$T = \frac{I_s}{I_i} = \exp(-\alpha h). \quad (5.3)$$

En la práctica, se suele usar una potencia de 10 en vez de  $e$ . Así, la ecuación (5.3) se escribe como:

$$\frac{I_s}{I_i} = 10^{-A}, \quad (5.4)$$

donde  $A$  es la absorbancia (o densidad óptica). Ésta puede ser calculada a partir precisamente de las intensidades de la luz a la entrada y salida de la muestra, de modo que:

$$A = -\log \frac{I_s}{I_i}. \quad (5.5)$$

Al comparar las ecuaciones (5.3) y (5.5), se obtiene la relación entre transmitancia y absorbancia:

$$A = -\log T. \quad (5.6)$$

La reflectancia es la cantidad de luz reflejada en una superficie, normalizada al flujo incidente en ella, esto es, [62]

$$R = \frac{I_r}{I_i}. \quad (5.7)$$

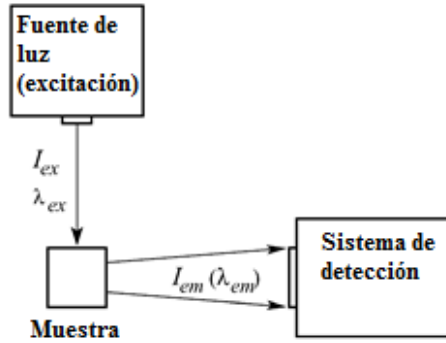
Se consideran principalmente dos tipos de reflectancia, especular y difusa. Reflectancia especular se refiere a la porción del rayo incidente que es reflejado al mismo ángulo que el ángulo de incidencia, que es lo que pasa por ejemplo en los espejos. Reflectancia difusa es la porción del rayo que se refleja en todas direcciones. Este tipo de reflectancia se observa, por ejemplo, en las muestras que consisten de medios granulares.

Cualquier rayo que no es reflejado o transmitido es absorbido. De la conservación de la energía podemos inferir que [62]:

$$A + T + R = 1. \quad (5.8)$$

### **5.3 Espectroscopía por fotoluminiscencia**

La luminiscencia, según se dijo ya en la sección 4.2, es básicamente la emisión de luz por el decaimiento de un estado excitado al estado base. Para lograr tener al sistema en el estado excitado, se le debe impartir energía. La absorción es un mecanismo por el cual se puede excitar a un sistema, sin embargo, existen también otras formas, tales como impartir energía por medio de radiación ionizante (rayos-X,  $\alpha$ ,  $\gamma$ ), transmisión de calor, por medio de un campo o corriente eléctrica, etc. De todos ellos, el que nos ocupa es cuando el sistema es excitado con luz (radiación EM en el rango óptico) [62]. La espectroscopía de fotoluminiscencia es mucho más sensible que la de absorción [61]. Un esquema general de la forma de realizar espectroscopía de PL se presenta en la figura 13.



**Figura 13.** Esquema general de los experimentos de espectroscopía de PL [61].

En general, se pueden obtener dos tipos de espectros, de emisión, en el cual la longitud de onda de la fuente de excitación permanece fija y la luz emitida se mide a diferentes longitudes de onda; y espectros de excitación, en los que se selecciona una longitud de onda de emisión particular al tiempo que se varía la longitud de onda de la fuente de excitación en cierto rango.

### **5.3.1 Decaimiento de la fotoluminiscencia**

Hasta ahora hemos considerado el caso en que la intensidad de la excitación permanece constante en cada momento, esto es, la tasa de excitación es la misma que la tasa de decaimiento al estado base, y así la intensidad emitida permanece constante a lo largo del tiempo. Esto se logra con una excitación de onda continua (*continuous wave excitation*).

Sin embargo, cuando el sistema es excitado con una fuente no continua, por ejemplo, con un láser pulsado, se promueve que exista una población  $n_0$  de estados excitados que es cambiante en el tiempo. Esta población puede decaer al estado base por medio de procesos radiativos (emisión de luz) o no radiativos, generando una intensidad de señal que decae en el tiempo.

Para entender el significado de los tiempos de vida, supóngase que una muestra contiene una especie luminiscente que es excitada con un pulso de luz extremadamente angosto

(función- $\delta$ ). Esto resulta en una población inicial  $n_0$  de estados excitados. La población de estados excitados decae con una tasa  $\Gamma_R + \Gamma_{NR}$  de acuerdo a [62, 70]:

$$-\frac{dn(t)}{dt} = (\Gamma_R + \Gamma_{NR}) n(t), \quad (5.9)$$

donde  $n(t)$  es el número de moléculas o átomos en estados excitados al tiempo  $t$  después de la excitación,  $\Gamma_R$  es la tasa de emisión radiativa y  $\Gamma_{NR}$  la tasa de emisión no-radiativa (por lo tanto  $(\Gamma_R + \Gamma_{NR})$  es la tasa total de decaimiento). La emisión es un evento aleatorio, y cada estado excitado tiene la misma probabilidad de emitir en un periodo de tiempo dado. Esto resulta en un decaimiento exponencial de la población de estados excitados, y se tiene como solución de la ecuación (4.6) que  $n(t) = n_0 \exp(-t/\tau)$ .

En un experimento de fotoluminiscencia no observamos el número de estados excitados, sino las intensidades de emisión, las cuales son proporcionales a  $n(t)$ . De aquí que la ecuación (5.9) puede escribirse también en términos de la intensidad  $I(t)$ . Al integrar la ecuación (5.9) con la intensidad y sustituyendo el número de moléculas en estados excitados, se obtiene la expresión usual para un simple decaimiento exponencial:

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau), \quad (5.10)$$

donde  $I_0$  es la intensidad al tiempo 0. El tiempo de vida  $\tau$  es el inverso de la tasa total de decaimiento:

$$\tau = (\Gamma_R + \Gamma_{NR})^{-1} \quad (5.11)$$

En general, el inverso del tiempo de vida es la suma de las tasas que disminuyen la población del estado excitado. El tiempo de vida es el tiempo promedio que un cierto material luminiscente permanece en el estado excitado después de la excitación inicial. Esto puede



verse calculando el tiempo promedio en el estado excitado  $\langle t \rangle$ . Este valor se obtiene al promediar  $t$  sobre el decaimiento de la intensidad del material luminiscente:

$$\langle t \rangle = \frac{\int_0^{\infty} tI(t)dt}{\int_0^{\infty} I(t)dt} = \frac{\int_0^{\infty} t \exp(-t/\tau)dt}{\int_0^{\infty} \exp(-t/\tau)dt}. \quad (5.12)$$

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

$$\langle t \rangle = \tau \quad (5.13)$$

Es importante notar que la ecuación (5.13) no es completamente cierta para leyes de decaimiento más complejas. Al utilizar una cierta ley de decaimiento, un tiempo de vida promedio siempre puede calcularse mediante la ecuación (5.12). Sin embargo, este tiempo de vida promedio puede ser una función más compleja de los parámetros que describen el decaimiento en intensidad. Por esta razón, se debe tener precaución al interpretar el tiempo de vida promedio [70].

Al utilizar las ecuaciones (5.11) y (4.14), podemos escribir la eficiencia cuántica de luminiscencia como:

$$\eta = \tau \times \Gamma_R. \quad (5.14)$$

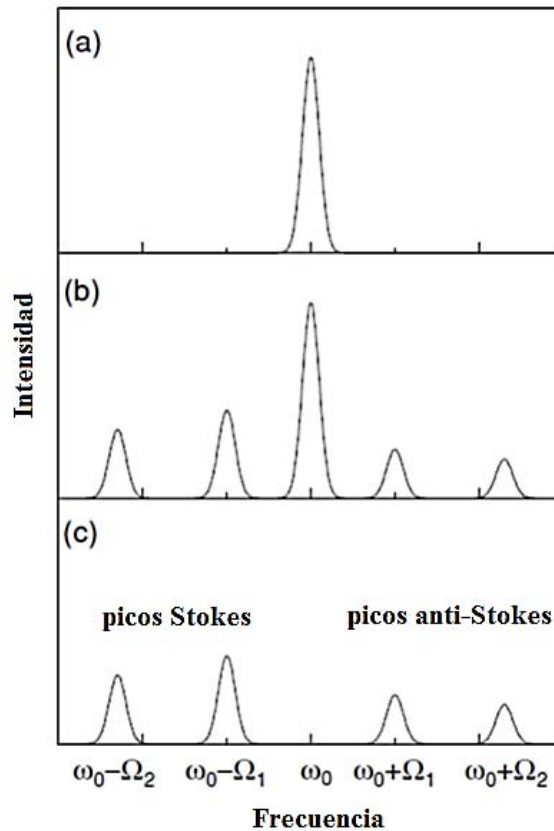
Esto nos indica que la tasa de decaimiento radiativo puede determinarse si se conoce el aumento o disminución de  $\eta$  y  $\tau$ .

## **5.4 Espectroscopía Raman**

Las principales técnicas espectroscópicas que se emplean para el estudio de la estructura química y forma física de las moléculas están basadas en la detección de vibraciones en las moléculas, usando absorción infrarroja (IR) y dispersión Raman. Los espectros así obtenidos,

poseen características únicas para cada molécula en una configuración particular, por lo que se puede inferir la estructura de un material de manera muy precisa. A continuación, se describe el proceso físico asociado con la espectroscopía Raman.

Cuando un fotón incide en una muestra y no es absorbido, puede ser dispersado. Aunque las moléculas de la muestra no pasan a un estado excitado de energía, sí pueden presentar cambios en sus niveles rotacionales y vibracionales. Existen dos posibilidades principales: que sea dispersado en un proceso elástico, en el cual no hay transferencia neta de energía entre la molécula y el campo de radiación (el fotón incidente y el emitido tienen la misma energía y por ende la misma frecuencia), lo cual se conoce como dispersión de Rayleigh; o que sea dispersado en un proceso inelástico, en el cual el fotón incidente y el dispersado tienen diferentes energías (diferentes frecuencias), y la molécula pasa a estar en un estado vibracional o rotacional más alto o en su defecto, a uno de más baja energía rotacional o vibracional. En el caso en que gane energía, se le nombra dispersión Raman *Stokes*. Si pierde energía, se tiene dispersión Raman *anti-Stokes*. La figura 14 muestra cómo luce un típico espectro obtenido mediante espectroscopía Raman. Cuando la luz de frecuencia  $\omega_0$  incide en la muestra, el espectro de luz dispersada consiste predominantemente de una línea a la misma frecuencia y otras bandas  $\omega_0 \pm \Omega_i$  a los lados que son mucho más débiles (cerca de una milésima parte de la intensidad de la banda principal). La línea principal corresponde a la dispersión Rayleigh, y las otras al espectro Raman.



**Figura 14:** Espectros Raman. (a) la luz incidente, (b) el espectro de dispersión (Rayleigh y Raman), (c) el espectro Raman.

El espectro Raman posee las siguientes características:

- i. Las frecuencias  $\Omega_i$  son características de la sustancia. En el caso de los sólidos, corresponden a las frecuencias de fonones.
- ii. Las líneas Stokes y anti-Stokes siempre están localizadas a frecuencias simétricas con respecto a la línea principal,  $\omega_0$ .
- iii. Las líneas anti-Stokes son más débiles que las líneas Stokes
- iv. La intensidad de las líneas es proporcional a  $\omega_0^4$ .

Se puede emplear un modelo clásico simplificado para entender el espectro Raman. Cuando un cristal se encuentra en presencia de un campo eléctrico oscilante descrito por  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega_0 t}$ , se polariza. En la aproximación lineal, la polarización eléctrica inducida en cualquier dirección está dada por:

$$P_j = \chi_{jk} E_k, \quad (5.15)$$

donde  $\chi_{jk}$  es el tensor de susceptibilidad. Es este tensor el que se ve afectado dado que los átomos se encuentran vibrando periódicamente alrededor de ciertas posiciones de equilibrio. Así, para un modo de vibración particular a una frecuencia  $\Omega$ , cada componente del tensor  $\chi_{jk}$  puede expresarse como:

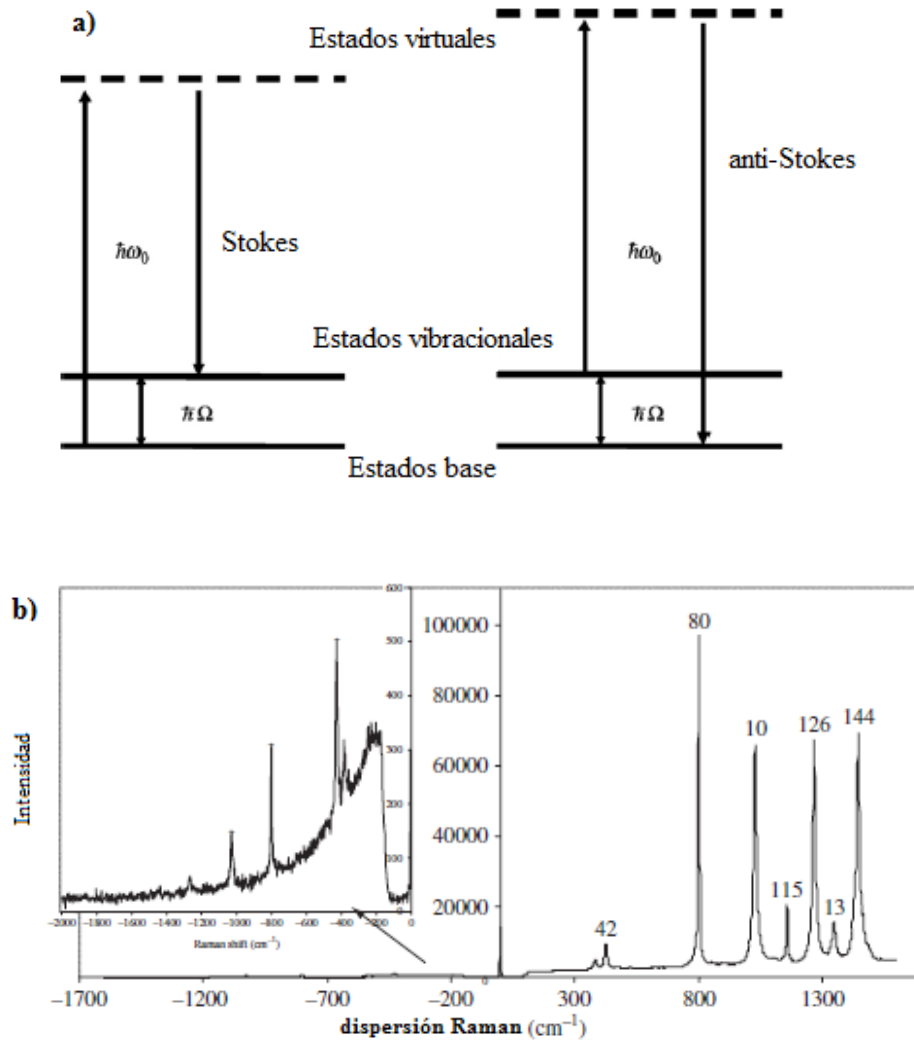
$$\chi_{jk} = \chi_{jk}^{(0)} + \frac{\partial \chi_{jk}^{(0)}}{\partial Q} Q + \dots, \quad (5.16)$$

donde  $Q = Q_0 e^{\pm i\Omega t}$  representa una coordenada normal, medida desde la posición de equilibrio, indicado por el superíndice (0). Entonces, usando lo anterior, la polarización se puede escribir como:

$$P_j = \chi_{jk}^{(0)} E_{0k} e^{i\omega_0 t} + Q_0 E_{0k} \frac{\partial \chi_{jk}^{(0)}}{\partial Q} e^{i(\omega_0 \pm \Omega)t} + \dots, \quad (5.17)$$

que corresponde a dipolos oscilantes, radiando a frecuencias  $\omega_0$  (Rayleigh),  $\omega_0 - \Omega$  (Stokes Raman), y  $\omega_0 + \Omega$  (anti-Stokes Raman). De ahí la simetría del espectro Raman.

Desde un punto de vista de la mecánica cuántica,  $\hbar\Omega$  corresponde a la energía de un estado vibracional real y el fotón incidente, de energía  $\hbar\omega_0$  es absorbido para excitar el sistema hacia un estado virtual (ver figura 15.a). La dispersión Raman Stokes ocurre como resultado del fotón absorbido desde el estado base al estado virtual, seguido de un decaimiento al estado vibracional excitado. Por otro lado, la dispersión anti-Stokes Raman se explica como resultado del fotón absorbido desde el estado vibracional excitado hacia el estado virtual, seguido del decaimiento al estado base. La población de los estados sigue una distribución de Boltzmann, con el factor  $e^{-\hbar\Omega/kT}$ , por lo que el estado vibracional excitado está menos poblado que el estado base, y así, la dispersión anti-Stokes deberá ser de menor intensidad que la dispersión Stokes.



**Figura 15.** (a) Niveles involucrados en la dispersión Raman, (b) espectro Raman del ciclohexano, tomado de [86]

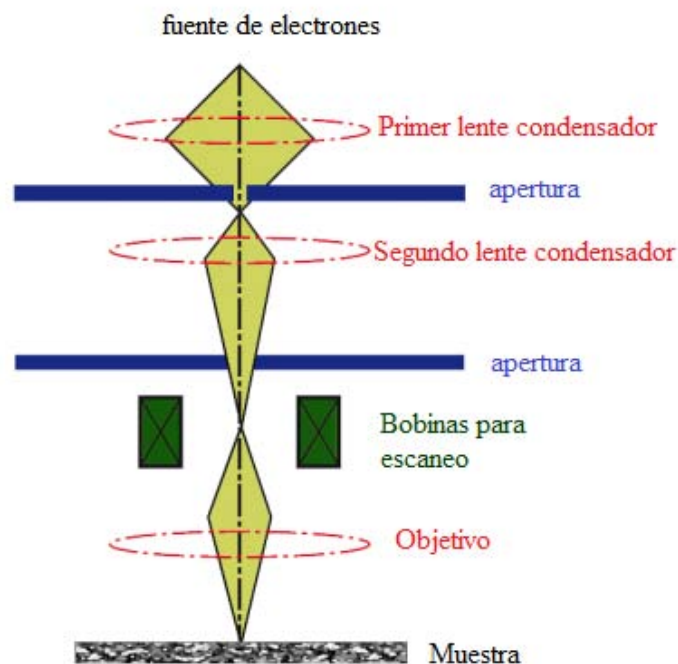
La figura 15.b muestra el espectro Raman del ciclohexano. Como se aprecia, el espectro anti-Stokes es bastante débil comparado con su contraparte Stokes. Debido a la menor intensidad presentada por el espectro anti-Stokes, en este trabajo nos enfocaremos en caracterizar la parte correspondiente al espectro Stokes.

### **5.5. Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)**

Obtener imágenes mediante pequeñas sondas es un método que se ocupa en diversos aparatos, como el fax o la televisión. Las estructuras atómicas pueden ser estudiadas por medio de

técnicas semejantes. El microscopio electrónico de barrido (SEM) utiliza una sonda electrónica: enfoca un haz de electrones sobre la superficie de una muestra, los cuales al incidir sobre ella producen varias señales que se pueden utilizar para obtener información acerca de la topografía de la superficie, la composición del material y finalmente, producir una imagen de la superficie.

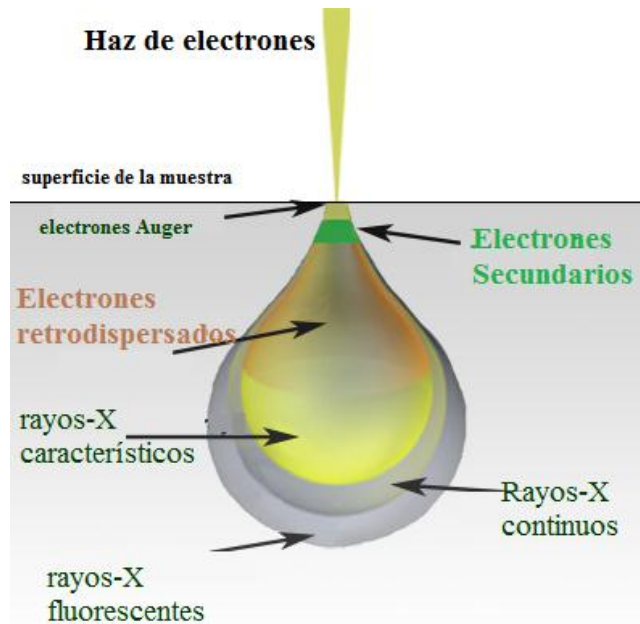
Las componentes principales de un microscopio de barrido se muestran en la figura 16. Los electrones se producen en la parte más alta de la columna en un cátodo, y estos son acelerados por un voltaje de 1 kV –50 kV entre el cátodo y el ánodo. Siguen su camino hacia abajo de la columna atravesando una combinación de lentes y aperturas para enfocar el haz de electrones que incidirá sobre la muestra, la cual está montada en una cámara aislada al vacío.



**Figura 16.** Esquema de un microscopio de barrido, tomado de nanoScience SEM brochure [93]

Cuando los electrones inciden sobre la muestra, penetran en ella a una profundidad de unas cuantas micras, dependiendo en el voltaje que los aceleró y de la densidad de la muestra. Entonces, se generan varias señales debido a su interacción con la muestra, en particular, producen electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE) y rayos-X. Los

electrones secundarios tienen una energía pequeña, de hasta 50 eV, y colectarlos es relativamente sencillo. La dependencia del rendimiento de los electrones secundarios con el ángulo de un elemento en la superficie, la mayor emisión en los bordes y en partículas pequeñas, y el contraste que resulta de una recolección parcial son usados para formar la imagen de la superficie de la muestra. Al usar la señal generada por los electrones secundarios, se puede tener una resolución del orden de 5 nm – 20 nm [87].



**Figura 17.** Diferentes tipos de electrones generados [93].

Se han descrito los fundamentos de las principales técnicas de caracterización a utilizar. En la siguiente sección se presentan los procesos utilizados para generar las muestras de estudio, así como los equipos y montajes experimentales requeridos para la caracterización de las mismas.

## **6. Procedimiento experimental**

### **6.1. Obtención de las NPs**

En el presente trabajo se utilizan dosímetros  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C de la compañía Lucent, con dimensiones de 5 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Las muestras fueron implantadas a temperatura ambiente con iones de oro (Au<sup>2+</sup>) por medio del acelerador Tandem 3 MV del IFUNAM (NEC 9SDH-2 Pelletron), con energías de 1.5 MeV y 2.0 MeV, y distintas afluencias del orden de los 10<sup>16</sup> iones/cm<sup>2</sup>.

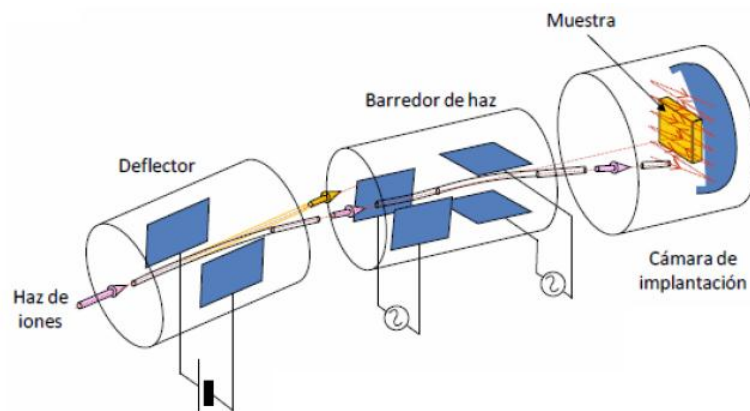
El acelerador Pelletron tiene una línea que cuenta con un sistema que hace barrer el haz iónico, dispositivo que se encarga de generar una implantación homogénea en las muestras por medio de un arreglo de dos placas electrostáticas verticales y dos horizontales, según se muestra en la figura 18. Las frecuencias de escaneado de estas placas son de 64 Hz y 517 Hz para las placas horizontales y verticales, respectivamente. Con esto, se puede alcanzar un ángulo de escaneado máximo de  $\pm 3^\circ$ , y una irradiación uniforme en blancos de hasta 25 cm<sup>2</sup>. Antes del barredor, también se tiene un deflector electrostático cuya función es ‘limpiar’ el haz de las partículas neutras que pudiese contener.

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

---

<sup>1</sup> La influencia de la orientación del cristal (la muestra) sobre la penetración de los iones se llama *canalización*. Cuando la trayectoria de los iones está alineada con alguna línea atómica en el cristal, la distribución de la profundidad pierde su forma gaussiana, debido a que muchos iones pueden llegar más profundo en el material [58].





**Figura 18.** Diagrama del funcionamiento de la cámara de implantación del Pelletron. (Imagen tomada de la ref. [60]).

Usamos la técnica de espectroscopía RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), para medir la concentración de iones y conocer la distribución del oro implantado.

Los espectros RBS se obtuvieron al medir los iones de helio [ $^4\text{He}$ ] retrodispersados por las muestras. Posteriormente, estos espectros son analizados mediante un ajuste numérico por medio del código RUMP [65, 66]. La precisión de la espectroscopía RBS depende fuertemente de los datos del poder de frenado, pero, en general, la precisión de las cantidades calculadas es de alrededor del 5% cuando se utilizan iones  $^4\text{He}$  y 10% cuando se ocupan iones más pesados [64].

Se utilizaron parámetros que previamente habían sido utilizados por el grupo con éxito para la implantación de Au NPs en zafiro [85]. Las energías consideradas fueron de 1.5 MeV y 2.0 MeV. Posteriormente se realizó un tratamiento térmico, calentando a 1100°C en atmósfera reductora (50%  $\text{N}_2$ , 50%  $\text{H}_2$ ). El tiempo del tratamiento fue variado de una a dos horas. Es importante mencionar que la duración del tratamiento térmico fue el principal parámetro observado para el seguimiento de la modificación de las propiedades ópticas de los dosímetros implantados con NPs de oro, dado que, como se verá más adelante, temperaturas menores son inútiles para una adecuada nucleación mientras que temperaturas más elevadas son peligrosas por causar destrucción de los centros de color.

Los resultados de la implantación, la caracterización de la implantación y la nucleación se resumen en la Tabla III.

**Tabla III.** Especificaciones de la implantación de iones y del tratamiento térmico. El subíndice de las muestras corresponde a la afluencia de implantación, y al tiempo de tratamiento térmico en minutos, respectivamente.

Muestra	Afluencia ( $10^{16}$ iones/cm <sup>2</sup> )	Energía de implantación (MeV)	Profundidad de implantación (nm)	Ancho de la capa implantada (nm)	Tratamiento térmico
S1 <sub>(2.8;60)</sub>	2.8	1.5	225	155	1100°C/60min
S2 <sub>(2.1;120)</sub>	2.1	2.0	333	215	1100°C/120min
S3 <sub>(13.36;0)</sub>	13.36	1.5	230	151	-
S4 <sub>(9.2;60)</sub>	9.2	2.0	360	240	1100°C/60min
S5 <sub>(13.24;120)</sub>	13.24	1.5	220	161	1100°C/120min
S6 <sub>(31.5;0)</sub>	31.5	1.5	250	220	-

## **6.2. Caracterización óptica**

Los experimentos de absorción óptica, reflectancia y transmitancia fueron realizados con un espectrofotómetro (Varian, Cary 5000 UV-Vis-NIR) en el rango de 190 a 800 nm, con la finalidad de corroborar la existencia de nanopartículas en los dosímetros. Hasta donde conocemos, no existen experimentos previos que muestren el comportamiento de las NPs en muestras de ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C). Sin embargo, experimentos semejantes se han realizado, incluyendo nuestro grupo, para muestras de zafiro puro ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), para implantaciones de NPs de Au y Ag, esféricas y deformadas [19, 60, 68, 69].

Para estas mediciones se hizo incidir una fuente de luz sobre la muestra, y mediante una fibra óptica conectada al espectrofotómetro, se colectaron las señales correspondientes a

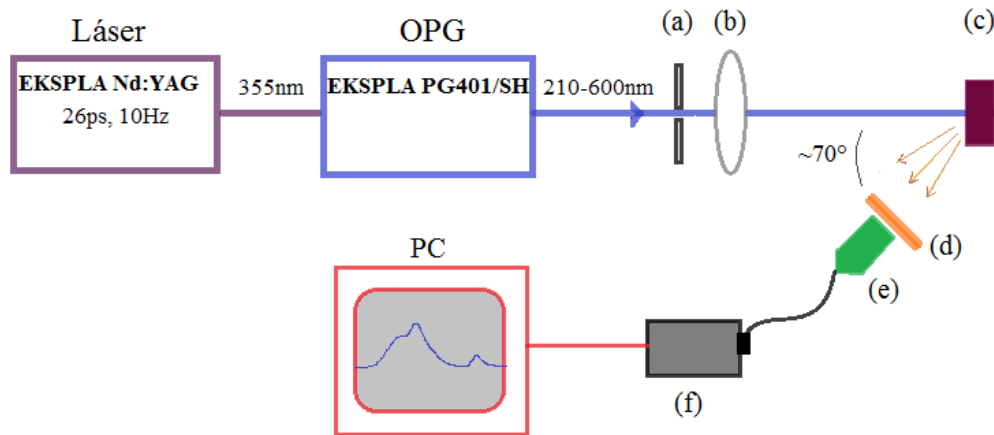
reflectancia y transmitancia, al cambiar la posición de la fibra óptica según fuera el caso. Una vez medidos esos espectros con esos datos se obtuvo el espectro de absorción.

### **6.2.1. Fotoluminiscencia**

En un experimento de fotoluminiscencia (PL) la muestra es excitada con luz láser de cierta longitud de onda ( $\lambda_{exc}$ ) y la luz emitida por la muestra es detectada a diferentes longitudes de onda ( $\lambda_{em}$ ). En este trabajo se obtuvieron espectros de emisión (se observan los cambios en todo el espectro de  $\lambda_{em}$  variando  $\lambda_{exc}$ ) y espectros de excitación (nos enfocamos en cierta  $\lambda_{em}$  y observamos los cambios al variar  $\lambda_{exc}$ ).

El arreglo experimental utilizado para medir la PL en las muestras se representa en la figura 19. Para la excitación de las muestras se utilizó el tercer armónico (355 nm) de un láser pulsado Nd:YAG con pulsos de 26 ps de duración y una frecuencia de 10 Hz, modelo PL2143A de EKSPLA. Este haz en particular funciona como el bombeo que se suministra a un OPG (*Oscillator Parametric Generator*, PG401/SH de EKSPLA) con el cual se pueden obtener diferentes longitudes de onda de excitación. En nuestro caso, elegimos un rango de excitación de 210 nm – 340 nm, y 420 nm – 600 nm. Las longitudes de onda incidentes fueron variadas cada 1 nm para el primer rango, y cada 5 nm para el segundo.

La muestra se coloca en un soporte de manera que la superficie de ésta sea perpendicular al haz incidente. La luz emitida por la muestra se colecta por una fibra óptica (Ocean Optics UV-Vis, con núcleo de 1000  $\mu\text{m}$ ), colocada de forma tal que esté aproximadamente a  $70^\circ$  con respecto a la perpendicular a la superficie de la muestra (este ángulo se escogió así de forma de optimizar la recolección de la señal luminiscente). La fibra óptica se conecta a un espectrómetro Ocean Optics, modelo USB2000+, el cual está conectado a su vez a una computadora que registra las longitudes de onda emitidas por la muestra en un rango de 240 nm – 950 nm. La energía por pulso que incide sobre la muestra se mide con un medidor de energía. Se trabajó con una energía promedio de 30  $\mu\text{J}$ .



**Figura 19.** Esquema del montaje experimental utilizado para medir espectros de PL. (a) diafragma, (b) lente condensadora (para controlar el tamaño del spot sobre la muestra), (c) muestra, (d) filtro neutro (cuando es necesario), (e) fibra óptica, (f) espectrofotómetro.

Por la naturaleza de los dosímetros, la medida de PL se puede ver alterada si son antes expuestos a radiación ionizante, lo cual sucede siempre, ya que son utilizados para medir la radiación de fondo. Para evitar esto, antes de cada medición se les sometió a un proceso conocido como *optical bleaching*, por el cual se asegura de “vaciarlos” de toda carga atrapada en las trampas luminiscentes que pudiera afectar la medición de PL. Este tratamiento es tan simple como dejarlos expuestos un par de horas bajo luz blanca, garantizando que son “borrados” en más de un 95% [94]

### **6.2.2. Decaimiento de la fotoluminiscencia**

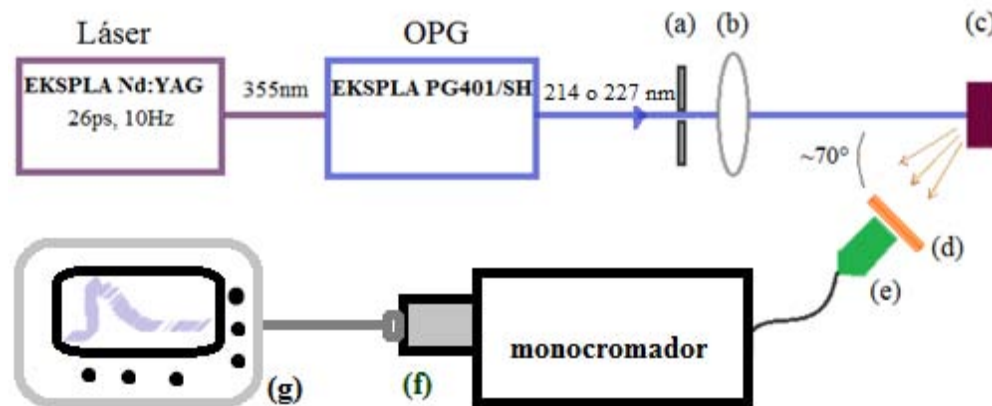
El arreglo experimental para realizar medidas de luminiscencia resuelta en el tiempo es similar al de la figura 19, con la salvedad de que el detector debe estar conectado a un sistema sensible al tiempo, como un osciloscopio. El esquema del montaje utilizado se presenta en la figura 20.

Como se mencionó en el capítulo 1, las emisiones de interés se encuentran a las longitudes de onda 330 nm y 411 nm, obtenidas al excitar en la región UV. En estos experimentos fueron utilizadas longitudes de onda de excitación de 227 nm y 214 nm para excitar las bandas de

330 nm y 411 nm, respectivamente. La emisión en dichas longitudes de onda es seleccionada con un monocromador. Todo esto hace que la intensidad de la señal disminuya enormemente. Antes de enviar la señal al osciloscopio, se utiliza un fotodiodo. Aunque como es sabido, la mayoría de los fotodiodos resultan menos sensibles en la región UV. Dadas estas complicaciones experimentales se debe tener especial cuidado en la adquisición de datos.

Para la medición de la curva de decaimiento se utilizó un osciloscopio digital Tektronix MSO4034 conectado a un fotodiodo Hamamatsu H10721-20. La señal fue filtrada previamente con un monocromador Acton SP2300 para 330 nm o 411 nm.

Tanto los tiempos de vida como los espectros de fotoluminiscencia fueron obtenidos en el Laboratorio de Óptica de Superficies del IFUNAM.



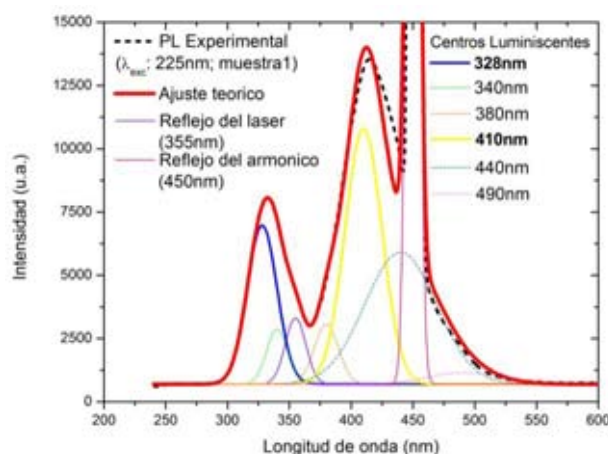
**Figura 20.** Esquema del montaje experimental utilizado para medir espectros de PL resuelta en el tiempo. (a) diafragma, (b) lente condensadora (para controlar el tamaño del spot sobre la muestra), (c) muestra, (d) filtro neutro (cuando es necesario), (e) fibra óptica, (f) fotodiodo, (g) osciloscopio.

### 6.2.3. Deconvolución para fotoluminiscencia

Una vez obtenidas las señales de PL para cada muestra, lo natural sería compararlas entre sí para determinar si hubo o no un incremento en dicha señal. Sin embargo, esto no es posible. Al menos no directamente. Aun optimizando el arreglo experimental, se presentan picos de las reflexiones del láser y del OPG sobre la muestra, y estos picos se presentan en regiones

de interés. Es decir, la señal que se detecta es una superposición de los reflejos del láser de bombeo, la excitación del OPG y sus armónicos, y la señal de PL propiamente dicha (debida a los centros de color).

Es por esto que se hace necesario ‘separar’ las señales, antes de realizar cualquier comparación. Se ajustan a los datos experimentales (gráficas de intensidad contra longitud de onda de emisión), una suma de curvas gaussianas,<sup>2</sup> y a partir de ellos, se obtiene la intensidad de luminiscencia correspondiente a los defectos, que es la que interesa en este trabajo. El ajuste en gaussianas responde a las señales de las reflexiones del láser, y los distintos centros luminiscentes (defectos, impurezas) presentes en la matriz, y detectados por medio de los espectros de absorción o en los distintos estadios de la PL. En la figura 21 se muestra un ejemplo de cómo se realizó el ajuste teórico. Es posible observar la señal de PL para una excitación de 225 nm, junto con la curva teórica propuesta y las componentes de la misma por separado.



**Figura 21.** Señal de PL para una excitación con luz láser de longitud de onda de 225 nm, y el ajuste teórico propuesto.

<sup>2</sup> Es uso común utilizar una deconvolución en gaussianas como se puede ver en [J. Mei, et al., “Contribution of Multiple Emitting Centers to Luminescence from Si/SiO<sub>2</sub> Multilayers with Step by Step Thermal Annealing”, *Sol. St. Comm.* **131**, 701. (2004)] y [H. Nagabhushana, et al., “Photoluminescence Studies of 100 MeV Ni<sup>8+</sup> ion Irradiated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Crystals”, *Spect. Acta Part A* **73**, 637. (2009)]. Para un análisis más general tendrían que utilizarse funciones como la presentada en el estudio [R. Chang, et al., “Experimental and Theoretical Investigations of Absorption and Emission Spectra of the Light-emitting Polymer MEH-PPV in Solution”, *Chem. Phys. Lett.* **317**, 142. (2000)].

#### **6.2.4. Espectroscopía Raman**

Los espectros Raman fueron obtenidos en Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) en la UNAM. El equipo que se utilizó para tal fin fue un Microscopio Confocal Raman acoplado a Microscopio de Fuerza Atómica Alpha 300AR-WITec. En el modo de imagen Raman confocal se adquiere un espectro Raman completo para en cierto píxel de la imagen, y las imágenes se obtienen por el microscopio de AF. Aunque la resolución del microscopio de AF es de 10 nm, la resolución lateral en Raman es igual al límite difracción ( $\sim 200$  nm), lo cual hace complicado trabajar con unas muestras con un área de interés tan pequeña, que se encuentra en una banda de  $\sim 150$  nm a  $\sim 200$  nm de profundidad desde la cara implantada.

Se trabajó con dos líneas de excitación, con un láser de Nd:YVO4 a 532 nm, en una potencia de 30 mW; y un láser de Ar a 785 nm, a una potencia de 100 mW.

Los espectros obtenidos están en un rango de  $100\text{ cm}^{-1} - 2750\text{ cm}^{-1}$  para la primera línea láser y de  $100\text{ cm}^{-1} - 1750\text{ cm}^{-1}$  para la segunda línea láser. Las posiciones centrales (dispersión Rayleigh) corresponden a 588.46 nm y 847.99 nm para la primera y segunda líneas láser, respectivamente.

#### **6.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).**

Las micrografías por SEM se obtuvieron en el Laboratorio Central de Microscopía de la UNAM, en un microscopio electrónico de barrido de ultra-alta resolución JEOL JSM-7800F. Las mediciones se realizaron usando un haz de electrones acelerado por un voltaje de 20 kV, y se tomaron micrografías en escalas de 10 nm y 100 nm. La distancia de la salida del haz a la muestra (WD) fue de 3.1 mm.

## **7. Discusión de resultados**

Una vez descrita la metodología experimental, en la siguiente sección se presentan y discuten los resultados obtenidos.

### **7.1. Absorción Óptica**

La figura 23 muestra los espectros de absorción (A) de los dosímetros después de los tratamientos detallados en la Tabla III. Estos espectros se obtuvieron directamente del espectrómetro, y fueron contrastados con los resultados obtenidos por medio de los de transmitancia (T) y reflectancia (R), efectuando la operación  $A = 1 - T - R$ . La reflectancia mostró valores muy bajos, ninguno por encima del 0.15% (en referencia a un máximo valor de 100%) de reflectancia relativa (figura 22), por lo que básicamente la medida de transmitancia es la que nos da los espectros de absorción. Todas las muestras presentan dos principales bandas de absorción a 203 nm y 256 nm, que están asociadas con centros F y F<sup>+</sup>, respectivamente. El óxido de aluminio puro (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) prácticamente no muestra absorción hasta la región UV [71]. En este caso, los dosímetros no son transparentes (como sí lo es el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), debido al carbono presente en la matriz, y por lo tanto puede ocurrir dispersión de Rayleigh en la muestra.

La implantación también crea daño en la red, permitiendo la creación de más centros de color, pero a cambio genera rugosidades en la superficie de la muestra, incrementando la dispersión, como puede notarse en la figura 23. Para la muestra S6<sub>(31.5;0)</sub>, la cual tiene casi tres veces la concentración de oro de las muestras S3<sub>(13.36;0)</sub>-S5<sub>(13.24;120)</sub>, la absorción en 800 nm (donde idealmente debería ser muy cercana a cero, o en el caso de los dosímetros, aproximadamente igual a la de la muestra no implantada), es más grande que las otras, mientras que el pico en la región UV no es tan prominente, relativo a la base de la curva en 800 nm.



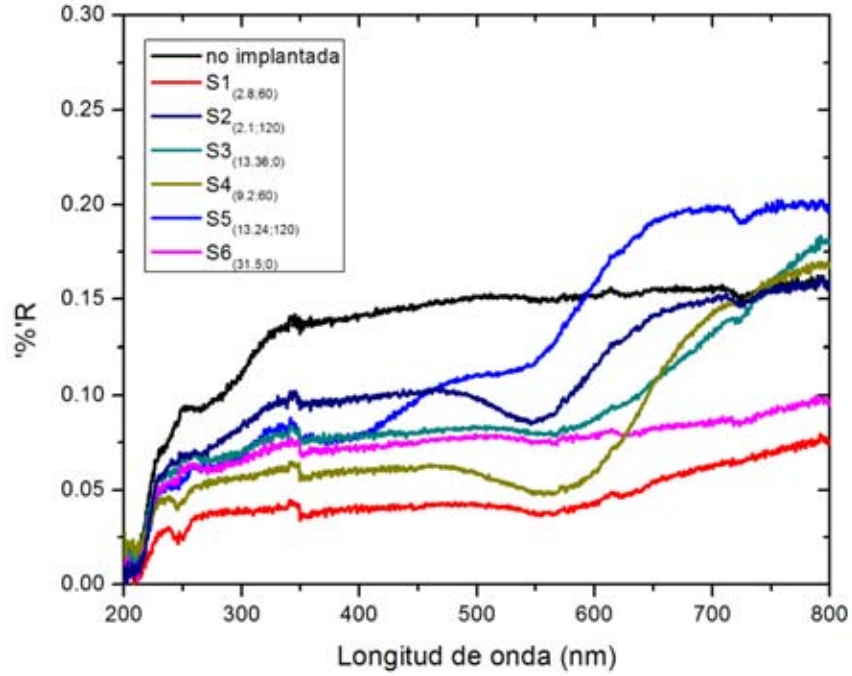


Figura 22. Espectros de Reflectancia de las muestras.

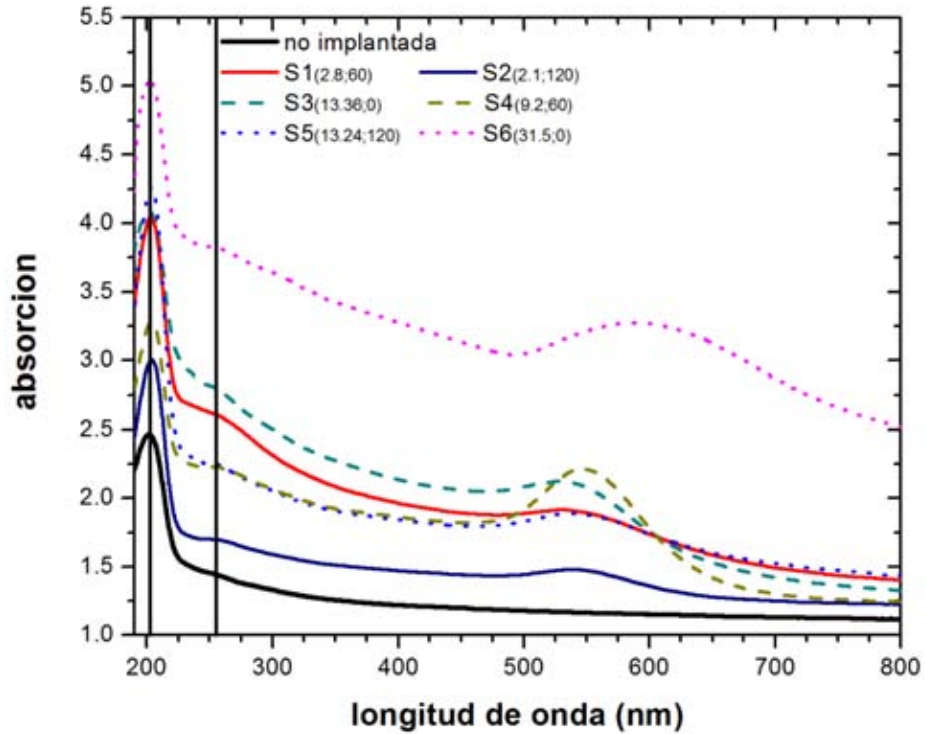


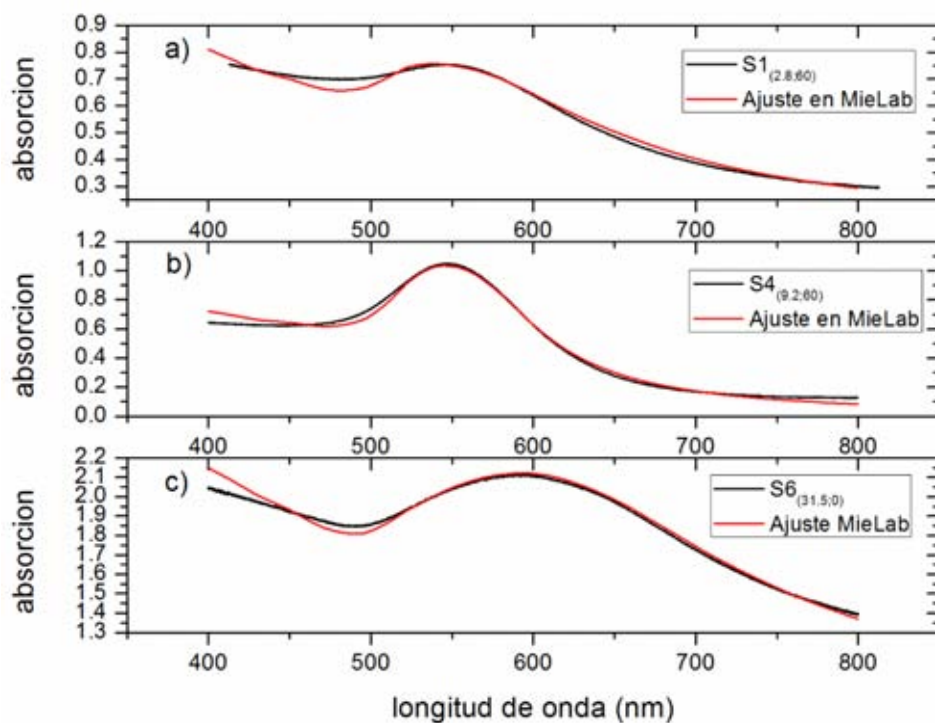
Figura 23. Espectros de absorción de las muestras después de sus correspondientes tratamientos térmicos (vea Tabla I). Los picos por debajo de 400 nm corresponden a la absorción de la banda de los centros F (~203 nm) y F<sup>+</sup> (~256 nm), indicados con líneas verticales. El pico en la región 500 nm – 600 nm se debe a la resonancia del plasmón de las nanopartículas de oro.

De la misma forma, es claro el efecto del tratamiento térmico en su acción de “regenerar” el daño causado por la implantación. Es suficiente con observar las líneas de base de S1<sub>(2.8;60)</sub> y S2<sub>(2.1;120)</sub>, y la de S3<sub>(13.36;0)</sub> con respecto a las de S4<sub>(9.2;60)</sub> y S5<sub>(13.24;120)</sub>: mientras mayor fue el tiempo de tratamiento térmico, mayor parece ser la regeneración de la matriz.

Como ya se mencionó, la presencia de las nanopartículas en la matriz promueven una mayor absorción en la zona interbanda (200 nm – 300 nm). Es claro que aunque pudiera estar ocurriendo cierta dispersión de Rayleigh, ella sola no basta para explicar las diferencias de altura en los espectros.

El pico cercano a 550 nm corresponde a la resonancia del plasmón y es característico de las nanopartículas de oro. El método de nucleación de nanopartículas genera nanopartículas de forma esférica, como se mostró en estudios previos [60, 69]. En las resonancias del plasmón influye el tamaño de la nanopartícula. Para partículas de unos pocos nanómetros, la longitud de onda permanece casi fija, pero el espectro puede ensancharse por acción de efectos de dispersión en la superficie [49].

En este trabajo, se consideran las NPs suficientemente grandes para emplear la teoría electromagnética clásica con ellas, pero suficientemente pequeñas aún de modo que sus propiedades ópticas dependen de su tamaño. La absorción y dispersión por una partícula esférica fue estudiada por Mie [48]. El problema inverso, tener un espectro de extinción y a partir de él obtener la distribución de tamaños es posible de resolver, y de esa forma estimar la distribución de tamaños de las NPs a partir del espectro de extinción por medio de la teoría de Mie, como se ha mostrado en el trabajo de Peña et al. [69] y en [85]. Estos resultados (ver Tabla IV) muestran que los radios de las partículas oscilan en un rango de 0.5 nm – 3.5 nm. La bondad de algunos ajustes se muestra en la figura 24. Las muestras S3<sub>(13.36;0)</sub> y S6<sub>(31.5;0)</sub> no fueron sujetas a tratamiento térmico, y sin embargo presentan un pico adjudicable a la resonancia del plasmón. Se asume que la afluencia elevada de iones fue suficiente para formar agregados suficientemente grandes que presentan una resonancia en un comportamiento como de una nanopartícula. Cabe hacer mención de que para la muestra S6<sub>(31.5;0)</sub> la distribución de oro deja de ser gaussiana.



**Figura 24.** Ajustes realizados con el código MieLab [85] para obtener la distribución de tamaños de NP: a)  $S1_{(2.8;60)}$ , b)  $S4_{(9.2;60)}$ , c)  $S6_{(31.5;0)}$ . Como se ve, no todos los ajustes son óptimos.

**Tabla IV.** Posición de la resonancia de plasmón y tamaño estimado de nanopartícula. Para las muestras S3 y S6, esta posición es sólo aproximada porque no hay datos conclusivos que aseguren que se hayan formado NPs.

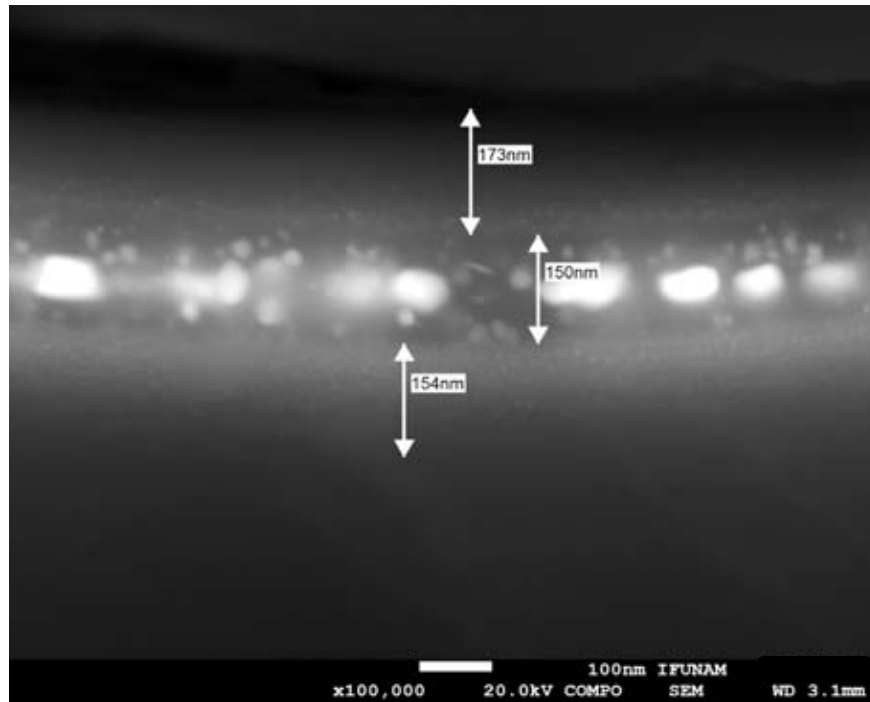
	pico de resonancia (nm)	Tamaño de NP (nm)
$S1_{(2.8;60)}$	533	$2.93 \pm 1.04$
$S2_{(2.1;120)}$	538	$3.41 \pm 0.48$
$S3_{(13.36;0)}$	527	$2.06 \pm 0.54$
$S4_{(9.2;60)}$	548	$3.68 \pm 0.46$
$S5_{(13.24;120)}$	540	$1.65 \pm 0.63$
$S6_{(31.5;0)}$	593	$0.65 \pm 0.51$

El pico de resonancia más definido es el de la muestra  $S4_{(9.2;60)}$ , mientras que el menos definido es el de la muestra  $S1_{(2.8;60)}$ .

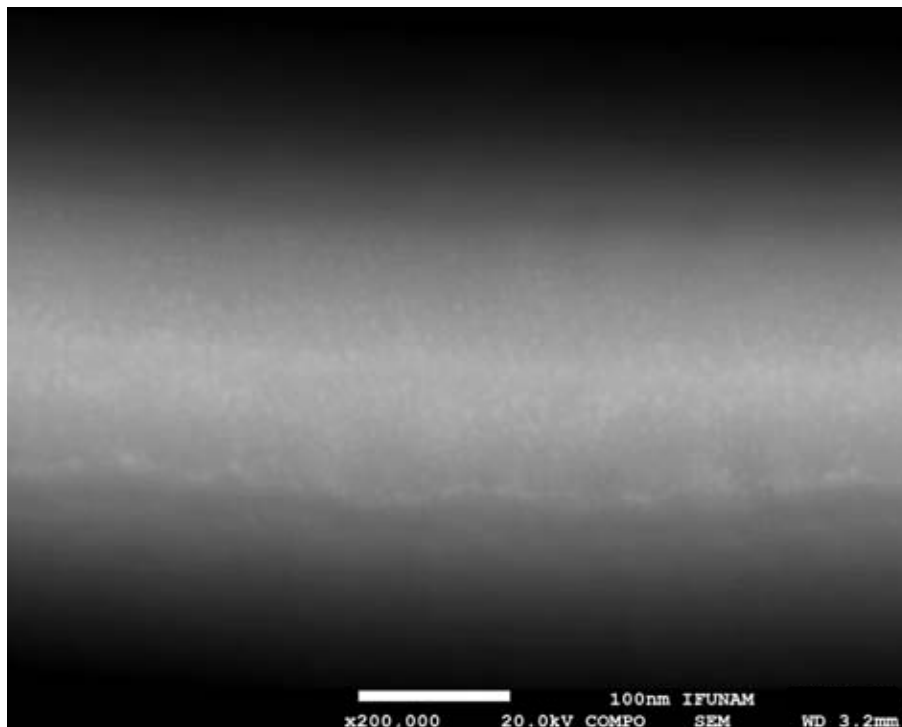
## **7.2. Microscopía de Barrido**

Usualmente la medición de los tamaños de nanopartículas combina mediciones a partir de la teoría de Mie (que es una medida macroscópica volumétrica) y técnicas de micrografía (que son medidas muy locales). En nuestro caso, obtener una micrografía resultaba extremadamente complicado. La preparación de la muestra para micrografías obtenidas por TEM (microscopía de transmisión de electrones) nos obliga a “limar” la muestra por ambas caras, dado que por un lado la implantación no es lo suficientemente superficial, y por el otro nuestras muestras son de 1 mm de espesor, mientras que para poder medir con TEM la capa típicamente debe tener alrededor de 100 nm de espesor. Esto es técnicamente complicado, resultando a menudo en la destrucción accidental de la muestra. Incluso cuando se tiene éxito, la muestra queda inutilizable para otros fines. Nosotros teníamos a nuestra disposición pocas muestras, por lo cual esta técnica quedaba descartada para dar seguimiento a la evolución de las nanopartículas. La micrografía por SEM (microscopía de barrido) presentaba complicaciones técnicas similares: destrucción de la muestra y, si se elegía cortar un trozo, contaminación por la sierra. Sin embargo, ésta técnica tiene la ventaja de que sólo hay que dejar la superficie que se desea al descubierto.

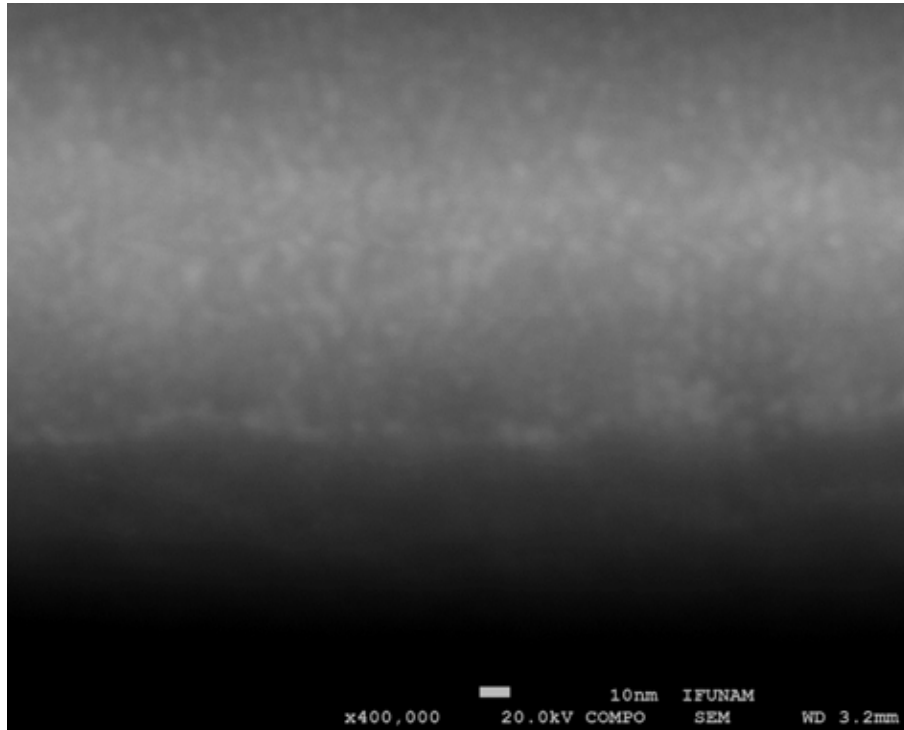
Se realizó un corte transversal en dos muestras, S3<sub>(13.36;0)</sub> y S5<sub>(13.24;120)</sub>, para investigar el tamaño de NP y la influencia del tratamiento térmico. Las micrografías se muestran en la figuras 25-28.



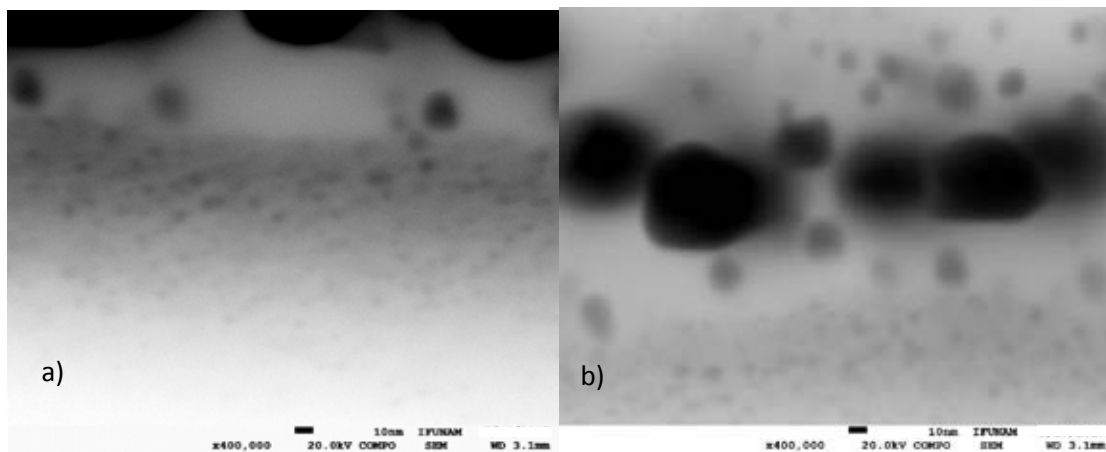
**Figura 25.** Micrografía obtenidas por SEM para la muestra  $S5_{(13.24;120)}$  (con tratamiento térmico), escala 100nm.



**Figura 26.** Micrografía obtenidas por SEM para la muestra  $S3_{(13.36;0)}$  (sin tratamiento térmico), escala 100nm.



**Figura 27.** Micrografía obtenida por SEM para la muestra  $S3_{(13,36;0)}$ , escala 10 nm



**Figura 28.** Micrografía obtenidas por SEM para la muestra  $S5_{(13,24;120)}$  (con tratamiento térmico), escala 10 nm.

Las micrografías dejan ver que la muestra  $S5_{(13,24;120)}$  que fue sometida a tratamiento térmico presenta NPs a una profundidad de implantación de alrededor de 170 nm, lo cual concuerda con el espesor estimado de la capa de implantación, que es de aproximadamente 150 nm. Es posible observar que en esta capa central hay NPs muy grandes, cercanas algunas a 40 nm –50 nm de diámetro, mientras que en las “colas” de la distribución se encuentran NPs muy pequeñas, con diámetros mucho menores a 10 nm (figura 28.a). Parece también

haber un traslape en las imágenes, que hace que no se vean del todo esféricas las NPs (figura 28.b).

Por su parte, la muestra S3<sub>(13.36;0)</sub> no presenta la banda central, que presumimos aparece sólo con el tratamiento térmico. En cambio, presenta nanocúmulos de Au, de tamaños muy pequeños (menores a 10 nm), a lo largo de toda la zona de implantación.

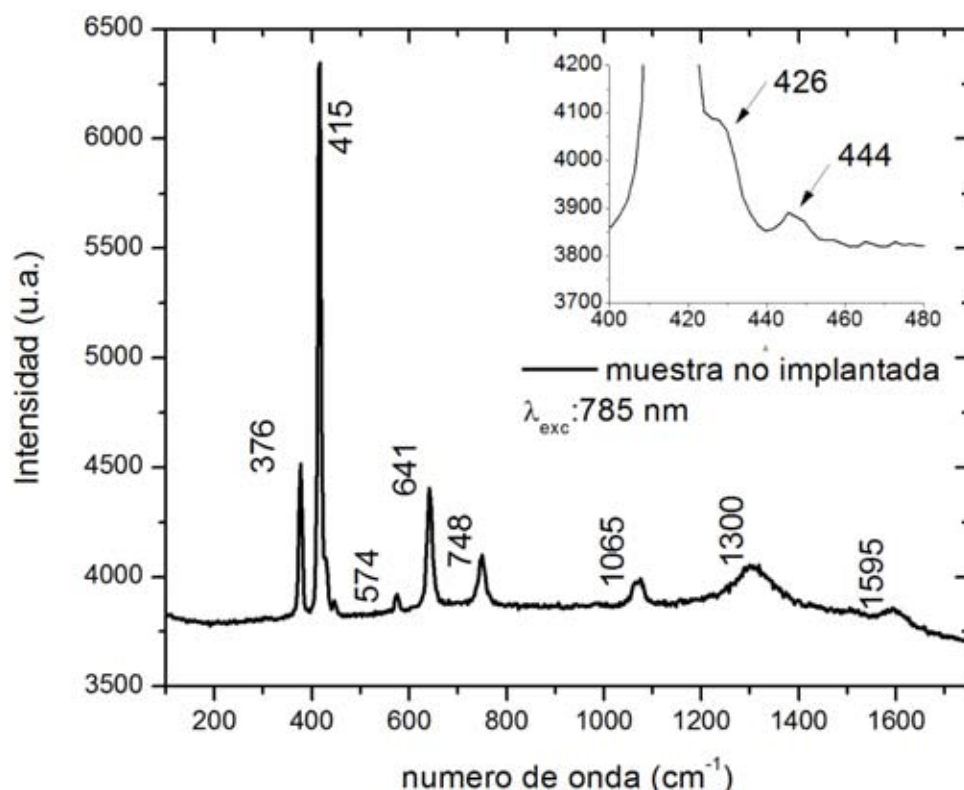
Del análisis de tamaños de NP obtuvimos que para la muestra S3<sub>(13.36;0)</sub> el radio efectivo es de  $(5.58 \pm 0.14)$  nm, mientras que para la muestra S5<sub>(13.24;120)</sub> este es de  $(6.11 \pm 0.21)$  nm. Estos valores son mucho mayores a los obtenidos por medio del análisis de los espectros de absorción, aunque siguen siendo pequeños para que exista acoplamiento con el plasmón. Respecto a la muestra S5<sub>(13.24;120)</sub>, sería más correcto decir que existen dos distribuciones, la de la banda central y la de las colas.

### **7.3. Espectros Raman**

Los resultados de las micrografías SEM nos llevan a preguntarnos también sobre la condición de la matriz después de la implantación. El Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta siete bandas Raman en 378 cm<sup>-1</sup>, 418 cm<sup>-1</sup>, 432 cm<sup>-1</sup>, 451 cm<sup>-1</sup>, 578 cm<sup>-1</sup>, 645 cm<sup>-1</sup> y 751 cm<sup>-1</sup>[88, 89]. El espectro tomado con una longitud de onda de excitación de 785 nm (figura 29) muestra picos en 376 cm<sup>-1</sup>, 415 cm<sup>-1</sup>, 574 cm<sup>-1</sup>, 641 cm<sup>-1</sup> y 748 cm<sup>-1</sup>. La gráfica inserta muestra un aumento entre 400 cm<sup>-1</sup> y 480 cm<sup>-1</sup>, y aquí encontramos dos picos más, 426 cm<sup>-1</sup> y 444 cm<sup>-1</sup> (su posición determinada a partir de la derivada del espectro original), que en conjunto están en buen acuerdo con los picos para el material cristalino. El espectro vibracional se modifica incluso por los más pequeños cambios en la estructura cristalina. Los cambios que observamos pueden ser de distinto origen: sustitución por diferentes cationes en la red (tal como pasa en nuestros dosímetros al ser dopados con carbono), o presencia de vacancias (los centros F y F<sup>+</sup> presentes en mayor concentración para los dosímetros que para la alúmina). La sustitución de iones sólo modifica ligeramente los parámetros de la red cristalina [90], lo que se

manifiesta como pequeños corrimientos en las frecuencias de dispersión. Las vacancias tienen la misma influencia que los iones sustitucionales en el espectro [90].

El espectro presenta tres picos más, de los cuales los de  $1300\text{ cm}^{-1}$  y  $1595\text{ cm}^{-1}$  se pueden adjudicar a impurezas de carbono. Hochauer et al. [91] en su estudio de dopado de carbono en láminas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , reportan picos semejantes y los atribuyen a nanocristales de grafito. Estos picos, junto con el de  $1065\text{ cm}^{-1}$ , también coinciden con los reportados en la base de datos de espectros Raman RRUFF, muestra R120025 (grafito) [92].



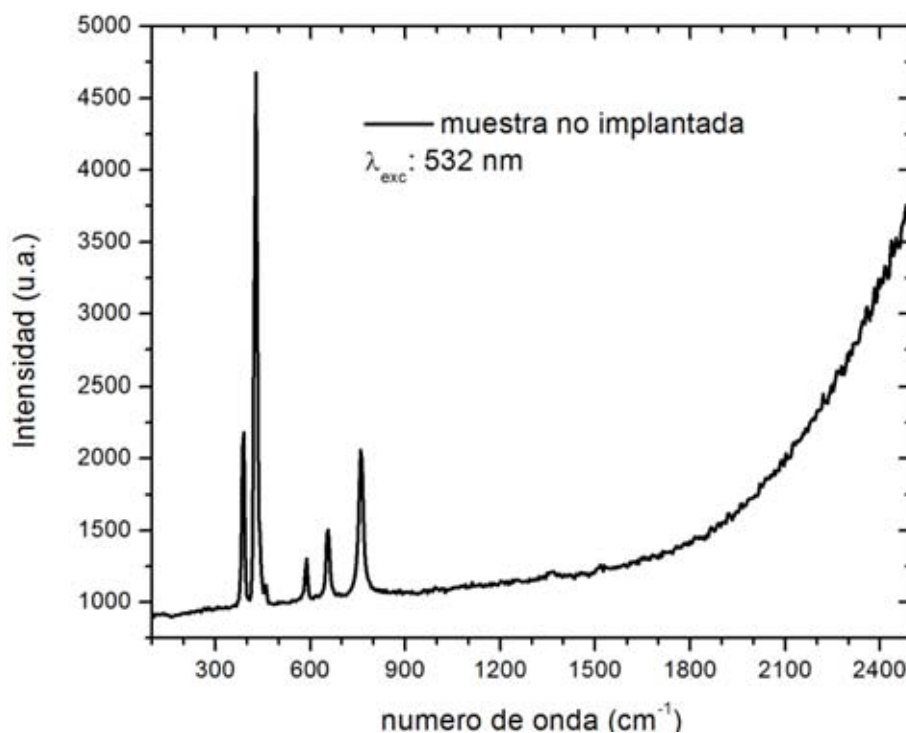
**Figura 29.** Espectro Raman de la muestra de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  sin implantar, realizado a una longitud de onda de excitación de 785 nm.

El espectro obtenido para la muestra no implantada a longitud de onda de excitación de 532 nm se presenta en la figura 30. Básicamente se observan las mismas bandas que con la otra línea de excitación, pero las que se adjudican al carbono no se distinguen del todo por un aumento de fluorescencia hacia frecuencias más altas.

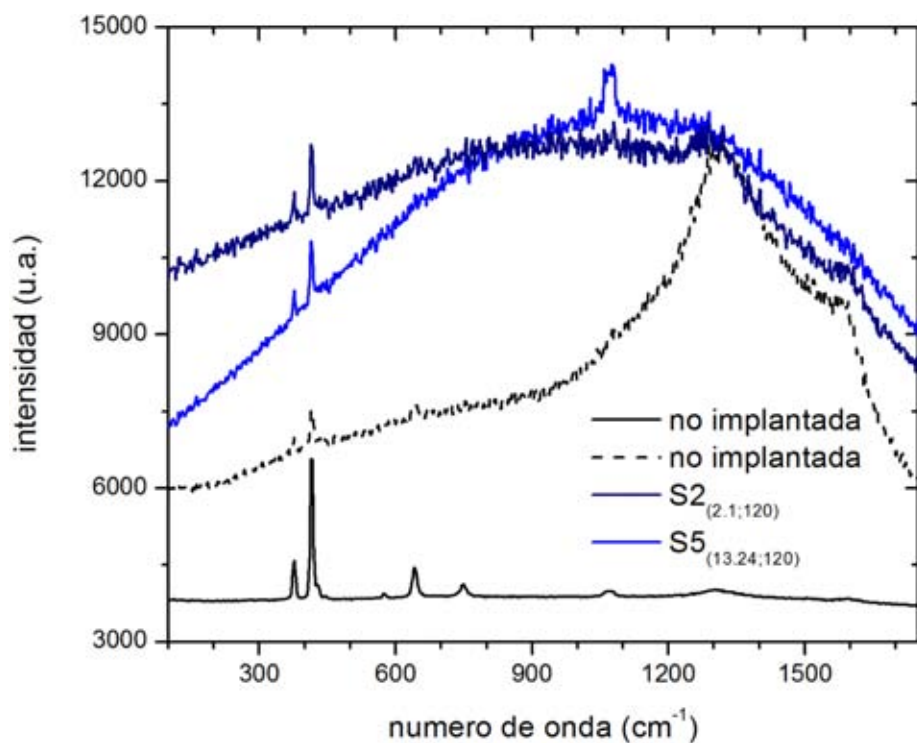
Los espectros para otras muestras se presentan en las figuras 31 y 32. Es notable que para la excitación con 785 nm (fig. 31), también hayamos obtenido un espectro con alta



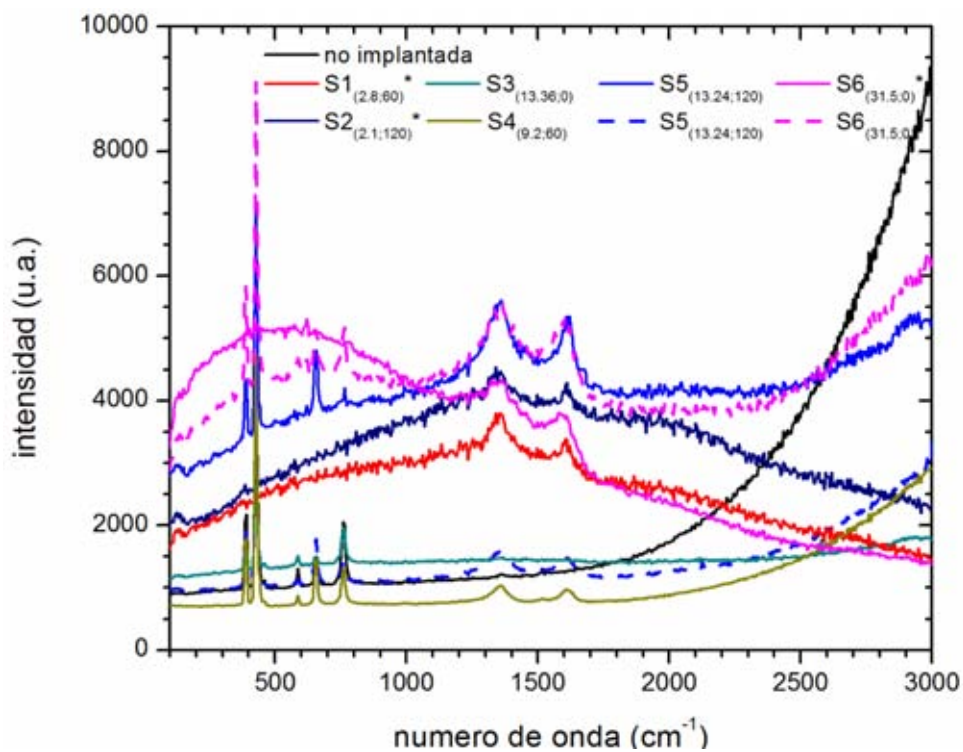
fluorescencia y pronunciadas bandas del carbono. Esto nos dice que para ese espectro en particular, apuntamos a una zona donde puede haber más daño en la estructura cristalina. Las muestras implantadas conservan las bandas principales del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pero presentan picos mucho más pronunciados para las bandas asociadas al carbono. Las muestras tienen más fluorescencia debido a la presencia de las NPs, y es probable que la implantación haya dañado la red y en el espectro Raman observamos una mayor contribución del carbono “grafitizado”. Para los espectros excitados con 532 nm, la fluorescencia aumenta bastante dado que la excitación coincide con la resonancia del plasmón. En estos espectros son más claras las bandas principales del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , así como también nuevamente son mayores las bandas del carbono, aunque en estos espectros también se muestra la fuerte dependencia de la zona en donde se realiza la medición. Por ejemplo, en la figura 32 se muestran dos diferentes mediciones para las muestras  $\text{S5}_{(13.24;120)}$  y  $\text{S6}_{(31.5;0)}$ . En una hay mucha fluorescencia y se observa mucho daño, mientras que en otra no se presenta tanta fluorescencia y es posible identificar mejor las bandas cristalinas, apuntando nuevamente a daños en la red mayores en ciertos sitios.



**Figura 30.** Espectro Raman de la muestra no implantada, realizado a una longitud de onda de excitación de 532 nm.



**Figura 31.** Espectros Raman tomados a una longitud de onda de excitación de 785 nm.



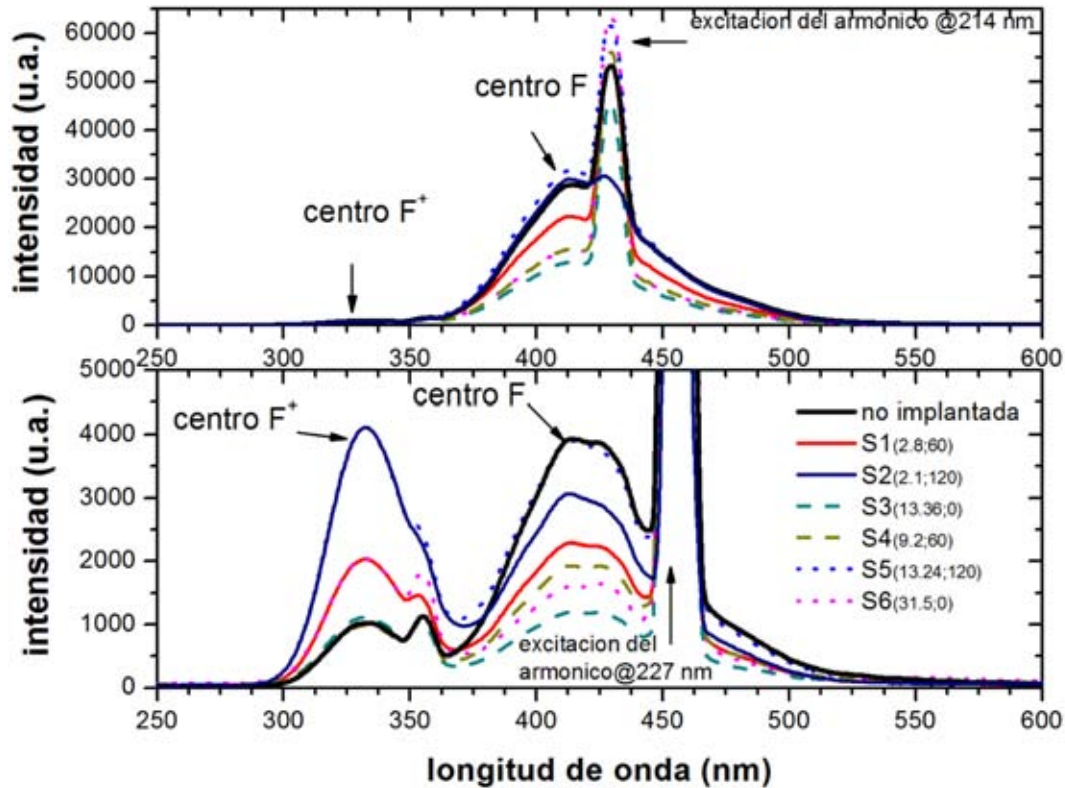
**Figura 32.** Espectros Raman tomados a una longitud de onda de excitación de 532 nm. El espectro de las muestras marcadas con un asterisco se redujo en un factor de 5.

#### **7.4. Fotoluminiscencia**

Los estudios de PL se llevaron a cabo en un rango de excitación de 210 nm – 340 nm, y 420 nm – 600 nm. Ya que los resultados de incremento de PL en las muestras se observan solo para un rango de excitación de 210 nm – 270 nm, sólo se presentan estos resultados.

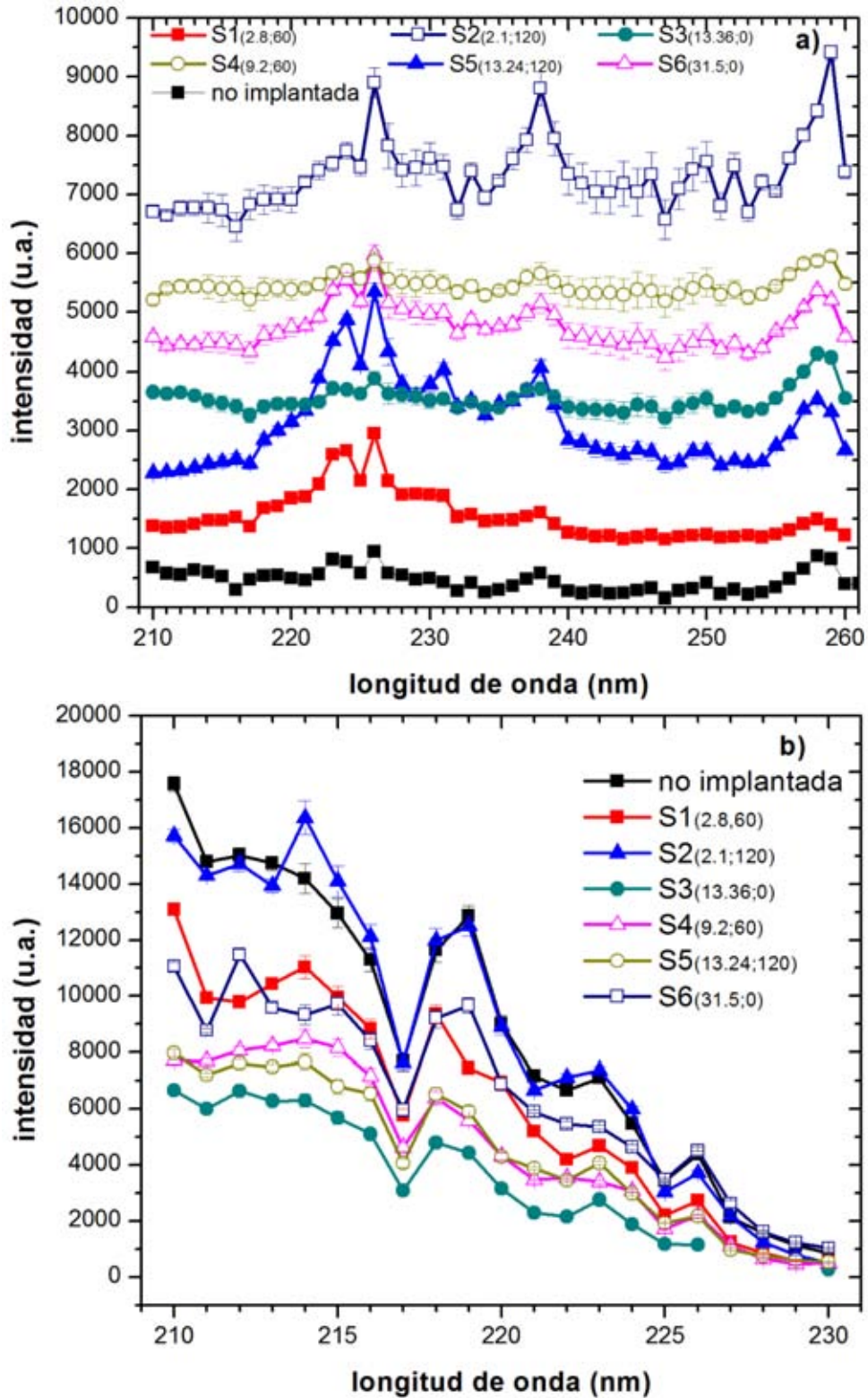
Las muestras fueron excitadas en el intervalo de las longitudes de onda mencionadas. La señal fotoluminiscente fue colectada para un rango de 230 nm – 800 nm. Un espectro de emisión típico se muestra en la figura 33. Las bandas señaladas son las bandas que se siguieron y de las que se extrajeron los valores de la fotoluminiscencia para los espectros de excitación, en el que se sigue la evolución de la emisión conforme cambia la longitud de onda de excitación, tal como se muestra en la figura 34. Para los rangos de excitación de 270 nm – 340 nm y 420 nm – 600 nm, la PL es muy baja o no existente, por lo que no se muestran toman en cuenta.

Como se mencionó, para obtener los espectros de excitación de PL, se tuvo que hacer una deconvolución de los espectros de emisión usando funciones gaussianas para los picos, de forma que los picos superpuestos del láser y los armónicos pudiesen ser excluidos del análisis.



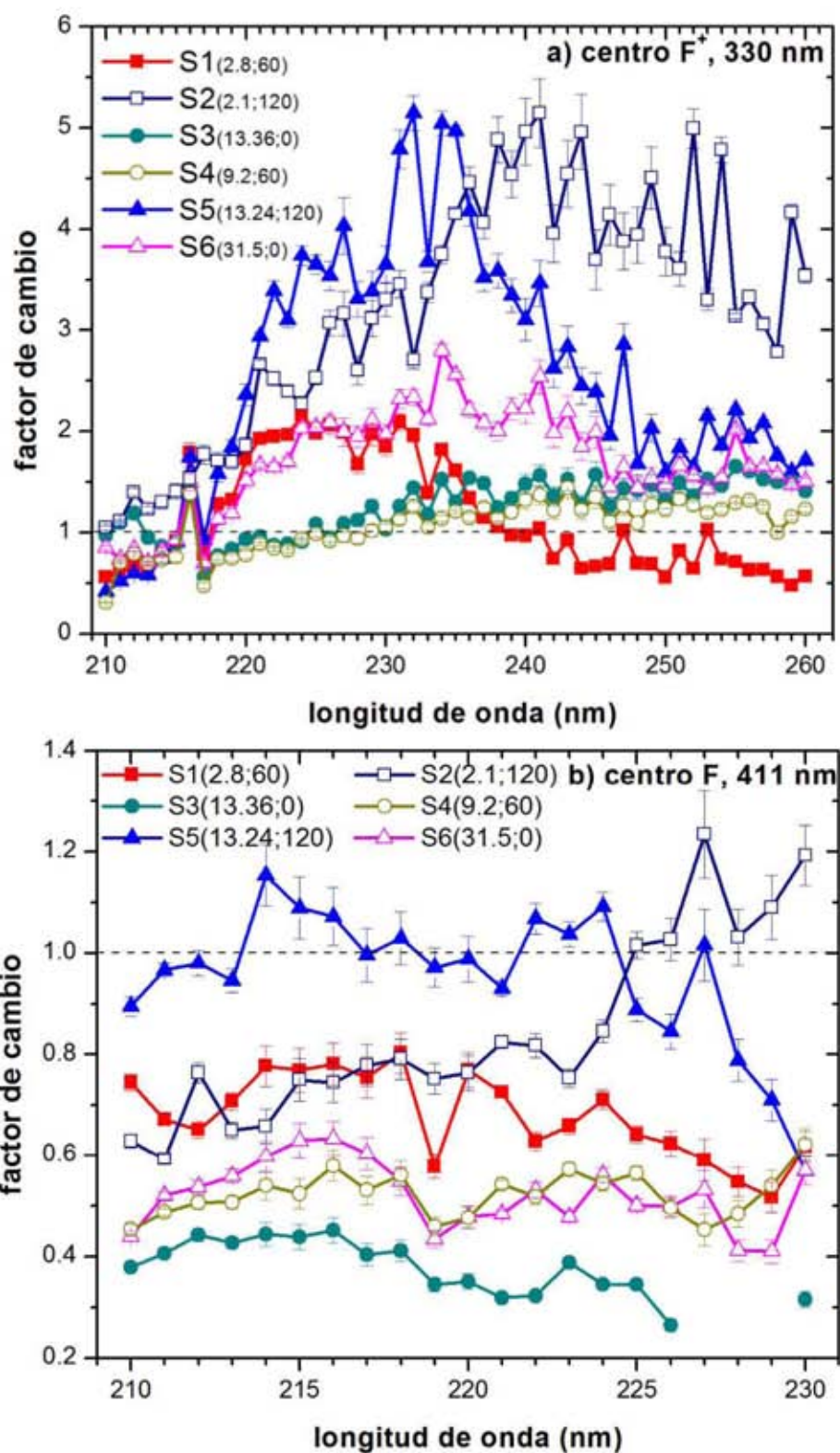
**Figura 33.** Espectro de emisión de PL típico. El espectro superior muestra la emisión en longitudes de onda entre 250 nm y 600 nm, para una excitación a una longitud de onda de 214 nm (más cercana a la banda de absorción del centro F). El espectro inferior muestra la emisión en el mismo intervalo, para una excitación a una longitud de onda de 227 nm (justo en la banda de absorción del centro F<sup>+</sup>). Los picos anchos centrados en 330 nm y 411 nm correspondiente a un centro F<sup>+</sup> y a un centro F, respectivamente.

El factor de incremento denota el cociente entre la PL de la muestra implantada correspondiente contra la PL de la muestra no implantada. El máximo factor de incremento que se obtuvo para la banda F<sup>+</sup> fue de  $\times 5$ , mientras que fue prácticamente nulo para la banda F. De hecho, para la mayoría de las muestras, la PL de las muestras implantadas decreció respecto de la no implantada para la banda F. Como se observa en la figura 35, este incremento es fuertemente dependiente de la longitud de onda de excitación.



**Figura 34.** Espectros de excitación de PL. a) Se sigue la evolución de la emisión del centro F<sup>+</sup> (en 330 nm) para una excitación en el rango de 210 nm – 260 nm (los datos han sido desplazados verticalmente para poder apreciarlos mejor). b) Se sigue la evolución de la emisión del centro F (en 411 nm) para una excitación en el rango de 210 nm – 230 nm.

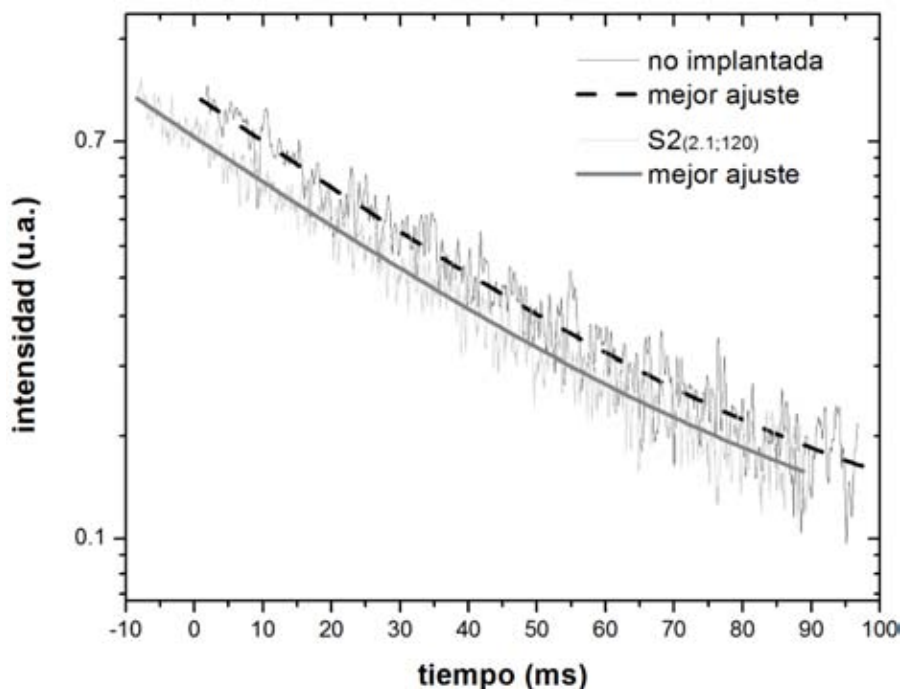




**Figura 35.** Factor de cambio de PL, obtenido para las muestras implantadas como el cociente de la PL de la muestra implantada contra la PL de la muestra no implantada. Se presenta para a) los centros F<sup>+</sup>, y b) los centros F.

### 7.5. Decaimiento de la fotoluminiscencia: tiempos de vida.

El tiempo de vida de los centros  $F^+$  es de alrededor de 2 ns [26], y aunque el tiempo de respuesta del fotodiodo es de 0.57 ns, su sensibilidad en la región UV, que es la de interés en este trabajo, es muy pequeña, haciendo imposible medir los cambios del tiempo de vida de estos centros. Sin embargo, la sensibilidad es suficiente para medir los cambios del tiempo de vida del centro F. Los espectros obtenidos lucen como el mostrado en la figura 36. A la señal se le ajusta un modelo que corresponde a un decaimiento exponencial. Los resultados de dichas medidas se presentan en la tabla V.



**Figura 36.** Decaimiento de la señal debida a los centros F en la muestra no implantada y en S2.

**Tabla V.** Tiempos de vida para los centros F.

Muestra	$\tau$ (ms)
no implantada	$34.97 \pm 0.23$
S1 <sub>(2.8;60)</sub>	$34.81 \pm 0.33$
S2 <sub>(2.1;120)</sub>	$35.34 \pm 0.14$
S3 <sub>(13.36;0)</sub>	$34.63 \pm 0.12$
S4 <sub>(9.2;60)</sub>	$34.60 \pm 0.14$
S5 <sub>(13.24;120)</sub>	$35.28 \pm 0.13$
S6 <sub>(31.5;0)</sub>	$34.02 \pm 0.17$

Los espectros de absorción muestran, por un lado, el pico típico alrededor de 540 nm, correspondiente al plasmón de nanopartículas esféricas de Au. Aunque éste es notorio en las muestras implantadas pero sin tratamiento térmico, la importancia del último en la nucleación de las nanopartículas es manifiesta, en tanto que las muestras que sí recibieron tratamiento térmico presentan mejor definición del pico.

Por otro lado apreciamos un incremento significativo para la banda F (pico en 203 nm) y una mejor definición de la banda  $F^+$  (pico en 256 nm) en las muestras implantadas. Tomando en cuenta la dispersión de las muestras, relativa a la línea de base de cada espectro, el incremento más grande en la banda F es para la muestra  $S5_{(13.24;120)}$ , y es aproximadamente el mismo para todas las muestras en lo que respecta a la banda F.

De acuerdo a los estudios de Maruyama [72] y Frederix [73], las nanopartículas de oro de tamaños muy pequeños, menores a 10 nm, presentan marcadamente un pico cercano a los 240 nm (que puede llegar a ser muy ancho abarcando hasta los 320 nm), debido a transiciones interbanda en las NPs de Au. El estudio de Maruyama [72] muestra que para nanopartículas de 6.4 nm, el pico de absorción de la transición interbanda llega a ser bastante más intenso que el pico del plasmón.

En nuestro trabajo, las nanopartículas que se crean en la matriz de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  caen en una distribución cuyos diámetros no rebasan los 10 nm en promedio, por lo cual es claro que no obtendremos un acoplamiento de plasmón. Sin embargo, como se verá a continuación, existe aún otra interacción entre las NPs y los emisores que nos resultará ventajosa.

En nuestros espectros de absorción es visible un corrimiento al rojo en la posición del pico de 203 nm en todas las muestras, excepto para la muestra  $S3_{(13.36;0)}$ , la cual presenta un corrimiento al azul. De acuerdo a Lee y Crawford [27], el pico principal observado en los espectros de absorción se debe a una superposición de una banda prominente para el centro F en 203.2 nm y un pico más débil para la banda  $F^+$  en 206.6 nm. No hay que olvidar que para el centro  $F^+$  existe una banda de absorción secundaria cerca de 230 nm y, aunado al pico de la transición interbanda de las NPs de Au es lo que podría estar causando este corrimiento.



En lo que respecta a la PL, el sistema a nuestra disposición solo permite excitación a partir de 210 nm, así que desafortunadamente no se pudo lograr la excitación exactamente en la región del pico compuesto cerca de 203 nm. Sí fue posible, sin embargo, la excitación directa del pico de plasmón. Los resultados obtenidos no mostraron emisión alguna en ninguna de las bandas de interés, de lo cual se concluye que no hay acoplamiento directo con el plasmón.

La emisión del centro  $F^+$  (figura 34.a) muestra picos pronunciados en 227 nm, 238 nm y 258 nm para todas las muestras, con una mejor intensidad para las muestras  $S2_{(2.1;120)}$  y  $S5_{(13.24;120)}$ . Aunque no es obvio en el espectro de absorción, estas bandas han sido asociadas generalmente con el centro  $F^+$  [45]. La figura 34.b consistentemente muestra un decremento en la intensidad mientras mayor es la longitud de onda de excitación para el centro F.

Para el centro F, ningún incremento en la PL fue registrado; de hecho, excepto por algunas regiones específicas para las muestras  $S2_{(2.1;120)}$  y  $S5_{(13.24;120)}$  la PL sufrió un agotamiento en las demás. El tiempo de vida de los centros F es de  $(34.97 \pm 0.23)$  ms, en correspondencia con lo citado en la literatura [27], pero no se presenta una reducción significativa del tiempo de vida de los centros F en las muestras implantadas. El tiempo de vida se asocia con las tasas de emisión de la siguiente forma:

$$\tau = (\Gamma_R + \Gamma_{NR})^{-1},$$

donde  $\Gamma_R$  es la tasa de emisión radiativa y  $\Gamma_{NR}$  es la tasa de emisión no radiativa. Entonces, cualquier decremento en el tiempo de vida implica un incremento en el otro lado de la ecuación. Aquí, nosotros encontramos un decremento a lo más de  $\sim 3\%$ , pero la figura 35 muestra que, para la mayoría de las muestras, existe una diferencia de cerca del 20% en las cuentas de PL respecto de la muestra no implantada. Esto nos lleva a creer que existen cambios en las tasas de emisión pero que estos ocurren de forma que se balancean: la tasa radiativa decrece al mismo tiempo que la tasa no radiativa se incrementa.

El incremento de la PL de las muestras implantadas con respecto de la no implantada para el centro  $F^+$  tuvo su mejor resultado para la muestra  $S5_{(13.24;120)}$ . Esta muestra debe ser comparada principalmente contra las muestras  $S2_{(2.1;120)}$  y  $S3_{(13.36;0)}$ , la primera porque fue sujeta al mismo tratamiento térmico pero con una menor fluencia de iones y la segunda porque tiene la misma fluencia de iones pero ningún tratamiento térmico. La muestra

S3<sub>(13.36;0)</sub> casi no presenta incremento de PL y la muestra S2<sub>(2.1;120)</sub> tiene un factor de incremento casi de 5, pero, mientras que para la S5<sub>(13.24;120)</sub> este máximo ocurre con una excitación de 232 nm, para S2<sub>(2.1;120)</sub> ocurre con una excitación de 241 nm, y en promedio mantiene un buen factor de incremento por encima de 3 en la región entre 226 nm y 258 nm.

Cabe agregar que dadas nuestras estimaciones, el incremento en el campo cercano para longitudes de excitación entre 200 nm y 300 nm (figura 12) es de entre 2–3. Aunque no hay acoplamiento con el plasmón, es claro que las NPs actúan modificando (aumentando) el campo cercano; así, un aumento en la absorción de las bandas del centro F<sup>+</sup> mediado por la absorción de la transición interbanda de las NPs a lo largo de esta región, como propone Murayama [72], explicaría el incremento en la PL de nuestras muestras.

En [60] se muestra que el tratamiento térmico en una atmósfera oxidante conlleva a un decremento en la PL de las muestras sometidas a dicho tratamiento, llenando las vacancias de oxígeno, fomentando así el decrecimiento de la concentración de centros de color. Por otro lado, el tratamiento térmico en una atmósfera reductiva conlleva a mayores intensidades de PL. El rol de los gases reductivos no es claro. Algunos autores han señalado que el hidrógeno promueve ciertos efectos como difusión, absorción en IR, etc. [74], pero también señalan que para que el hidrógeno se disuelva a través de la muestra se necesitan tiempos de tratamiento de muchas horas. Aquí se usaron tiempos de máximo dos horas, por lo cual los efectos de la disolución del hidrógeno en las muestras deben ser mínimos. Otros señalan que el efecto del tratamiento en atmósferas reductoras es el de promover específicamente la difusión del Au implantado [75].

Existe evidencia de que el tratamiento térmico a temperaturas por debajo de los 800 °C no permite la formación de todas las bandas del óxido de aluminio, las cuales emergen en tratamientos a temperaturas del orden de los 1100°C [76], pero al mismo tiempo, el tratamiento a una temperatura por encima de 1400°C puede redundar en la destrucción de la banda F [77]. Se seleccionó la temperatura de 1100°C para asegurar la nucleación óptima de las NPs [49, 60], pero no parece que la atmósfera haya jugado un papel significativo en el incremento de la PL de nuestras muestras.

La importancia del tratamiento térmico en la nucleación de las NPs queda patente cuando se comparan muestras, por ejemplo  $S6_{(31.5;0)}$ , la cual con casi tres veces más afluencia de iones que las otras, no muestra el factor de incremento tan grande de la muestra  $S5_{(13.24;120)}$ . De hecho, la muestra  $S1_{(2.8;60)}$  muestra un comportamiento semejante al de la muestra  $S6_{(31.5;0)}$ , con menor cantidad de iones implantados pero esta sí sometida a un tratamiento térmico.

Un último aspecto a considerar es el incremento de la banda correspondiente al centro F. Se ha reportado que, con el incremento en las vacancias de oxígeno, la brecha del óxido de silicio se hace más angosto [78], y este efecto pudo haber sido inducido aquí [79]. Ya que los niveles de energía de los centros de color se localizan dentro de la brecha prohibida del óxido de aluminio, el decremento de la brecha puede inducir que el espaciamiento de los niveles de energía de los centros de color se vuelvan más angostos también, siendo estos más susceptibles a modificaciones por la presencia de las NPs. Lee y Crawford [27] señalaron que la emisión de 330 nm se origina con los centros  $F^+$  creados por la ionización de los centros F [45]. En las proximidades de las NPs, estas podrían estar ayudando en este proceso de fotoconversión, explicando por qué pese a un aumento aparente de los centros F, su PL disminuye.

## **8. Conclusiones**

En este trabajo se buscó aumentar la PL de los dosímetros de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  implantados con NPs de Au. Observamos dos efectos: un decremento en la PL del centro F, y un aumento en la emisión de PL para el centro  $\text{F}^+$ , comparando ambos con la fotoluminiscencia del dosímetro sin implantar.

El aumento de PL para el centro  $\text{F}^+$  es fuertemente dependiente de la longitud de onda de excitación. Encontramos que el aumento de emisión se da para excitaciones en un rango 210 nm – 260 nm, y más en específico, es óptimo para una región entre 226 nm y 258 nm. La combinación entre afluencia de iones implantados y tiempo de tratamiento térmico para los que se obtuvieron mejores resultados fueron  $2.1 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup> y en segundo lugar para  $13.24 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>, ambos con un tratamiento térmico de dos horas, y las longitudes de onda de excitación en las que se encontró un incremento de hasta  $\times 5$  comparado con la PL de la muestra no implantada, fueron de 232 nm y 242 nm respectivamente.

Aunque pueden existir otros fenómenos en juego (fotoconversión de centros F a  $\text{F}^+$ , efectos debidos al tratamiento térmico en atmósfera reductora), las longitudes de onda de excitación para las cuales existe un aumento de PL coinciden tanto con una de las bandas de absorción del centro  $\text{F}^+$  como con la región de la transición interbanda de las NPs de Au, por lo que creemos que la causa principal del aumento de la PL es un aumento del campo cercano mediado por las NPs, que estaría incrementando la eficiencia de emisión de los centros  $\text{F}^+$ . El rol de las NPs parece ser entonces el de coadyuvar a la absorción en una región donde genera aumento en la emisión del centro  $\text{F}^+$ .

Aunque la emisión del centro F es la principal señal utilizada en dosimetría, existen esquemas de medición en los que también se utiliza la señal proveniente del centro  $\text{F}^+$  [29]. El aumento de emisión luminiscente entonces podría ser aprovechado en aplicaciones del uso dosimétrico, incrementando el rango de medición a dosis de radiación más bajas.

El oro se seleccionó como el material metálico a implantar debido a su alta estabilidad, y porque las mediciones de OSL se realizan excitando en 514 nm, cercano al pico de resonancia del plasmón. Sin embargo, la plata tiene un pico de resonancia de plasmón cercano a 400 nm, justo en la región de emisión del centro F. Quedan por estudiar tanto los efectos dosimétricos de nuestros dosímetros, como los posibles efectos que puedan tener dosímetros implantados con otro material, como plata.

## Referencias

- [1] N. C. Lindquist, P. Nagpal, K. M. McPeak, D. J. Norris and SH Oh, Rep. Prog. Phys. 75, 036501 (2012).
- [2] H. S. Nalwa, *Handbook of nanostructured materials and nanotechnology*, (Academic Press, New York, 2000)
- [3] P. A. Atanaso, N. N. Nedyalkov, A. Og. Dikovska, Ru Nikov, S. Amoruso, X. Wang, R. Bruzzese, K. Hirano, H. Shimizu, M. Terakawa, M. Obara, J. Phys. Conf. Ser. 514, 012024 (2014).
- [4] M. Brust and C. J. Kiely, Colloid Surface A 202, 175 (2002).
- [5] A. Meldrum, L. A. Boatner and C. W. White, Nucl. Instrum. Meth. B 178, 7 (2001).
- [6] S. Klaumünzer, Nucl. Instrum. Meth. B 244, 1 (2006).
- [7] R. M. Langford, P. M. Nellen, J. Gierak and Y. Fu, MRS Bull. 32, 417 (2007).
- [8] W. J. Moberly Chan, D. P. Adams, M. J. Aziz, G. Hobler and T. Schenkel, MRS Bull. 32, 424 (2007).
- [9] V. Ramaswamy, T. E. Haynes, C. W. White, W. J. Moberly Chan, S. Roorda and M. J Aziz, Nano Lett. 5, 373 (2005).
- [10] K. H. Heinig, T. Müller, B. Schmidt, M. Strobel and W. Möller, Appl. Phys. A-Mater. 77, 17 (2003).
- [11] J. J. Penninkhof, T. van Dillen, S. Roorda, C. Graf, A. van Baaderen, A. M. Vredenberg and A. Polman, Nucl. Instrum. Meth. B 242, 523 (2006).
- [12] A. Oliver, J. A. Reyes-Esqueda, J. C. Cheang-Wong, C.E. Román-Velázquez, A. Crespo-Sosa, L. Rodríguez-Fernández, J.A. Seman and C. Noguez, Phys. Rev. B 74, 245425 (2006).
- [13] P. D. Townsend, Rep. Prog. Phys. 50, 501 (1987).
- [14] G. Battaglin, A. Boscolo-Boscoletto, P. Mazzoldi, C. Meneghini and G. W. Arnold, Nucl. Instrum. Meth. B 116, 527 (1996).
- [15] G. Mattei, G. Battaglin, V. Bello, G. De Marchi, C. Maurizio, P. Mazzoldi, M. Parolin and C. Sada, J. Non-cryst. Solids 322, 17 (2003).
- [16] G. De Marchi, G. Mattei, P. Mazzoldi, C. Sada and A. Miotello, J. Appl. Phys. 92, 4249 (2002).
- [17] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and applications* (Springer, New York, 2007)
- [18] E. Ozbay, Science 311, 189 (2006).
- [19] S. A. Maier, H. A. Atwater, J. Appl. Phys. 98, 011101 (2005).
- [20] K. T. Shimizu, W. K. Woo, B. R. Fisher, H. J. Eisler and M. G. Bawendi, Phys. Rev. Lett. 89, 117401 (2002).
- [21] P. Andrews, W. L. Barnes, Phys. Rev. B 64, 125405 (2001).
- [22] K. Kneipp, H. Kneipp, *Non-resonant SERS using the hottest hot spots of plasmonic nanoaggregates*, chapter 2 in *Frontiers of surface-enhanced raman scattering: single nanoparticle and single cells*, edited by Y. Ozaki, K. Kneipp and R. Aroca, (John Wiley & Sons, 2014).

- [23] O. Kulakovich, N. Strekal, A. Yaroshevich, S. Maskevich, S. Gaponenko, I. Nabiev, U. Woggon and M. Artemyev, *Nano Lett.* 2, 1449 (2002).
- [24] M. S. Akselrod, V. S. Kortov, D. J. Kravetsky and V.I. Gotlib, *Radiat. Prot. Dosim.* 33, 119 (1990).
- [25] M. S. Akselrod, V.S. Kortov and E.A. Gorelova, *Radiat. Prot. Dosim.* 47, 159 (1993).
- [26] B. D. Evans and M. Stapelbroek, *Phys. Rev. B* 18, 7089 (1978).
- [27] K. H. Lee and J. H. Crawford, Jr., *Phys. Rev. B* 19, 3217 (1979).
- [28] XB Yang, HJ Li, QY Bi, Y. Chen, Q. Tang and J. Xu, *J. Appl. Phys.* 104, 123112 (2008).
- [29] E. G. Yukihara and S.W. S. McKeever, *Optically Stimulated Luminescence: fundamentals and applications* (John Wiley & Sons, 2011)
- [30] M. S. Akselrod, A. C. Lucas, J.C. Polf and S.W.S. McKeever, *Radiat. Meas.* 29, 391 (1998).
- [31] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, NJ. (2005)
- [32] F. Agulló-López, C. R. A. Catlow, P. D. Townsend, *Point Defects in Materials*, Academic Press, Londres. (1988)
- [33] P.D. Townsend, P. J. Chandler, L. Zhang, *Optical Effects of Ion Implantation*, Cambridge University Press, NY. (1994)
- [34] V. H. Whitley, S. W. S. McKeever, *J. Appl. Phys.* 87, 249. (2000)
- [35] E. W. J. Mitchell, J. D. Rigden, P. D. Townsend, *Philos. Mag.* 5, 1013. (1960)
- [36] P.W. Levy, *Phys. Rev.* 123, 1226 (1961).
- [37] J. H. Crawford, *Semicond. Insul.* 5, 599. (1983)
- [38] K. Atobe, N. Nishimoto, M. Nakagawa, *Phys. Status Solidi A* 89, 155. (1985)
- [39] M. J. Springis, J. A. Valbis, *Phys. Status Solidi B* 123, 335. (1984)
- [40] L. Botter-Jensen, S. W. S. McKeever, A. G. Wintle, *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*, Elsevier, Amsterdam. (2003)
- [41] Y. Zorenko, et al., *Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 15, 012060. (2010)
- [42] G. Molnár, et al., *Rad. Meas.* 33, 663. (2001)
- [43] V. E. Pelenyov, V. S. Kortov, I. I. Milman, *Rad. Meas.* 33, 629. (2001)
- [44] G. Erfurt, et al., *Rad. Meas.* 32, 735. (2000)
- [45] G. P. Summers, *Radiat. Prot. Dosim.* 8, 69 (1984).
- [46] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao and G.C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* 107, 668 (2003).
- [47] C. Noguez, *Optical Materials* 27, 1204 (2005)
- [48] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley & Sons, New York, (1983).
- [49] C. Noguez, *J. Phys. Chem. C* 111, 3806 (2007).
- [50] M. S. Dresselhaus, *Solid State Physics Part II Optical Properties of Solids*, MIT Lecture Notes (2001).

- [51] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press (2001).
- [52] D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Prentice Hall, NJ. (1994)
- [53] P. Bharadwaj, B. Deutsch, L. Novotny, *Adv. Opt. Phot.* 1, 438. (2009)
- [54] H. Mertens, A.F. Koenderink and A. Polman, *Phys. Rev. B* 76, 115123 (2007).
- [55] Y. S. Kim, P.T. Leung and T.F. George, *Surf. Sci.* 195, 1 (1988).
- [56] V. Giannini et al, *Small* 6, 2498. (2010)
- [57] A. L. Stepanov, et al., *Tech. Phys.* 51, 1474. (2006)
- [58] M. Nastasi, J. W. Mayer, *Ion Implantation and Synthesis of Materials*, Springer, NY. (2006)
- [59] E. Cattaruzza, F. Gonella, *Metal Nanoclusters by Ion Implantation*, en: H. S. Nalwa (Ed), *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.5, American Scientific Publishers, pp. 369-385. (2004)
- [60] PE Mota-Santiago, A. Crespo-Sosa, J.L Jiménez-Hernández, HG Silva-Pereyra, J.A. Reyes-Esqueda and A. Oliver, *Appl. Surf. Sci.* 259, 574 (2012).
- [61] N. V. Tkachenko, *Optical Spectroscopy: Methods and Instrumentations*, Elsevier, UK (2006).
- [62] J. G. Solé, L. E. Bausá, D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, John Wiley & Sons, UK (2005).
- [63] T. L. Alford, et al., *Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*, Springer, NY. (2007)
- [64] M. Mayer, *Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS)*, Workshop on Nuclear Data for Science and Technology: Materials Analysis, Trieste 19-30 May 2003.
- [65] L.R. Doolittle, *Nucl. Instrum. Meth. B* 9, 344 (1985).
- [66] L.R. Doolittle, *Nucl. Instrum. Meth. B* 15, 227 (1985).
- [67] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, NY. (2007)
- [68] A. Oliver, et al., *Nuc. Inst. Meth. Phys. Res. B* 191, 333. (2002)
- [69] O. Peña, L. Rodríguez-Fernández, V. Rodríguez-Iglesias, G. Kellermann, A. Crespo-Sosa, J.C. Cheang-Wong, HG Silva-Pereyra, J. Arenas-Alatorre and A. Oliver, *Appl. Optics* 48, 566 (2009).
- [70] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, 2006. (Baltimore, Maryland)
- [71] E. R. Dobrovinskaya, L.A. Lytvynov and V. Pishchik, *Sapphire: Materials, manufacturing, applications* (Springer, New York, 2009).
- [72] B. Balamurugan, T. Maruyama, *Appl. Phys. Lett.* 87, 143105 (2005).
- [73] F. Frederix, JM Friedt, KH Choi, W. Laureyn, A. Campitelli, D. Mondelaers, G. Maes, G. Borghs, *Anal. Chem.* 75, 6894 (2003).
- [74] M. M. ElAiat and F. A. Kröger, *J. Appl. Phys.* 53, 3658 (1982).
- [75] C. Marques, E. Alves, R.C da Silva, M.R. Silva and A.L. Stepanov, *Nucl. Instrum. Meth. B* 218, 139 (2004).
- [76] C. M. Mo, L. Zhang and Z. Yuan, *Nanostruct. Mater.* 5, 95 (1995).



- [77] B. G. Draeger and G. P. Summers, Phys. Rev. B 19, 1172 (1979).
- [78] H. R. Philipp, J. Phys. Chem. Solids 32, 1935 (1971).
- [79] X.S. Peng, L.D. Zhang, G.W. Meng, X.F. Wang, Y.W. Wang, C.Z. Wang and G.S. Wu, J. Phys. Chem. B 106, 11163 (2002).
- [80] K. Tanabe, J. Phys. Chem. C 112, 15721 (2008).
- [81] A. Pinchuk, G. von Plessen, U. Kreibig, J. Phys. D: Appl. Phys. 37, 3133 (2004)
- [82] P. B. Johnson, R. W. Christy, Phys. Rev. B 6, 4370 (1972).
- [83] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer (1995)
- [84] C. S. S. R. Kumar, *UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, Springer (2013)
- [85] P. E. Mota Santiago, *Nucleación y Crecimiento de Nanopartículas Metálicas en Zafiro*, Tesis para obtener el título de Físico, FC, UNAM. (2010)
- [86] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: a Practical Approach*, John Wiley & Sons, UK (2005).
- [87] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer-Verlag, Berlín (1985).
- [88] S. P. S. Porto, R. S. Krishnan, J. Chem. Phys. 47, 1009 (1967).
- [89] A. Aminzadeh, Appl. Spec. 51, 817 (1997).
- [90] M. Kadleiková, J. Breza, M. Veselý, Microel. Jour. 32, 955 (2001)
- [91] D. Hochahuer, C. Mitterer, M. Penoy, S. Puchner, C. Michotte, H.P. Martinz, H. Hutter, M. Kathrein, Surf. Coat. Technol. 206, 4771 (2012).
- [92] The RUFF Project, <http://rruff.info/>
- [93] nanoScience Instruments, SEM brochure, <http://www.nanoscience.com/technology/sem-technology/>
- [94] A. A. Omotayo, J. E. Cygler, G. O. Sawakuchi, Medical Physics 39(9), 5457 (2012).