



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**MODIFICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Ag Y
Au/Ag EN ZAFIRO SINTÉTICO
POR MEDIO DE PULSOS DE LÁSER DE
NANOSEGUNDOS.**

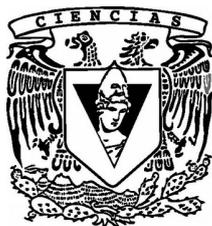
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

JUAN ROSENDO GONZÁLEZ FERIA



**DIRECTOR DE TESIS:
DR. ALEJANDRO CRESPO SOSA
CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. 2021**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos y Dedicatorias.

Agradecimientos.

Quisiera agradecer a mi asesor de tesis

Dr. Alejandro Crespo Sosa.

A mis sinodales

Dra. Alicia María Oliver y Gutiérrez.

Dra. Citlali Sánchez Aké.

Dr. Edgar Álvarez Zauco.

Dr. Pablo de la Mora y Palomar Askinasy.

A

Karim López Guzmán y Francisco Jaimes Beristain en el acelerador Pelletron.

Samuel Tehuacanero Cuapa, Mauricio Escobar Reyes y Diego Quiterio Vargas en el

Laboratorio Central de Microscopia.

Juan Gabriel Morales Morales por la preparación de las muestras que se usaron en este trabajo.

Esta tesis se realizó dentro de los proyectos PAPIIT-UNAM IN110717 y CONACyT (178141).

Dedicatorias.

A mis padres.

A mis hermanos Uriel y Gabian.

A los amigos que conocí en la facultad: Román, Joaquín, Jorge, Alan.

A los amigos que conocí en la universidad: Gabriela, Monserrat, Mariana, Armando, Humberto, Luis.

A mis ayudantes y amigos: Fernando y Joseph.

A mi querida amiga Frida.

A los profesores Jaime, Marco.

A mis profesores y amigos Benjamín y Pedro.

Índice general

1. Interacciones de iones con materiales.	9
1.1. Colisiones atómicas y retrodispersión.	9
1.1.1. Cinemática de colisiones elásticas.	9
1.1.2. Sección eficaz de dispersión y parámetro de impacto.	10
1.1.3. Dispersión debida a un campo de fuerza central.	11
1.1.4. Un problema de dos cuerpos.	12
1.2. Interacción de iones con materiales.	15
1.2.1. Panorama general y unidades de la pérdida de energía.	15
1.2.2. Pérdida de energía de iones en sólidos.	15
Rangos de energía aplicables.	15
Derivación de una expresión para el poder de frenamiento electrónico.	16
Comparación de poderes de frenamiento.	17
La regla de Bragg.	18
1.3. La diferencia de energía en experimentos de retrodispersión.	18
1.4. Alcance y <i>straggling</i>	19
2. Interacción de luz con materiales.	21
2.1. Teoría electromagnética.	21
2.1.1. Campos armónicos.	22
2.1.2. El vector de Poynting.	22
2.1.3. Propagación de ondas planas.	23
2.1.4. Absorción óptica.	24
2.1.5. Absorción y dispersión por una partícula arbitraria.	25
2.1.6. Condiciones a la frontera.	25
2.1.7. Unos comentarios acerca de la superposición.	26
2.1.8. La matriz de amplitud de dispersión.	26
2.1.9. Extinción, dispersión y absorción.	27
2.1.10. La teoría de Mie.	29
2.2. El modelo de Drude.	30
2.3. Emisión láser.	31
2.3.1. El medio activo.	32
Relaciones de Einstein.	32
Absorción y coeficiente de absorción de pequeña señal.	33
2.3.2. Bombeo láser. Inversión de población.	34
El principio de Boltzmann y la población de los niveles de energía.	34
Logrando la inversión de población.	35
2.3.3. El resonador láser.	35

3. Desarrollo experimental.	37
3.1. Implantación de iones.	37
3.1.1. El acelerador Pelletron 9SDH-2 del IFUNAM.	37
3.2. Retrodispersión de Rutherford.	39
3.3. Zafiro sintético.	40
3.4. Tratamiento térmico.	40
3.5. Irradiación láser.	41
3.6. Absorción óptica.	43
3.7. Microscopia SEM y EDS.	46
4. Resultados y análisis I: muestras de plata.	49
4.1. Muestra AA1 zonas I-V y muestra AA2 zonas I y II.	50
4.2. Muestra AA2 III-V.	74
4.3. Muestras BB1 y BB2.	83
4.3.1. Muestra BB1.	84
4.3.2. Muestra BB2.	84
5. Resultados y análisis II: muestras de oro y plata.	87
5.1. Muestra CC1.	88
5.2. Muestra CC2.	93
6. Conclusiones	99
A. La teoría de Mie.	101
A.1. Soluciones a las ecuaciones de onda vectoriales.	101
A.2. Expansión de una onda plana en armónicos esféricos vectoriales.	103
A.3. El campo interno y el campo dispersado.	104
A.4. Coeficientes de dispersión.	105
A.5. Secciones eficaces.	106
B. Resúmenes de procesos de las muestras trabajadas.	109
C. Espectros de absorción óptica teóricos de plata y oro.	111

Introducción

La nanociencia es una rama del conocimiento en donde confluyen varias ciencias, entre las más importantes están la física y la química. Esta rama se encarga del estudio de la materia a una escala muy pequeña, del orden de nanómetros ($\sim 10^{-9}\text{m}$). A esta escala algunos materiales se comportan de manera distinta a cómo lo harían a escala normal. Lo novedoso de la nanociencia son las muchas aplicaciones que ofrece que permean distintos campos [1], desde la electrónica y la fotónica hasta la ingeniería de materiales ya que nos permiten miniaturizar muchas cosas.

Uno de los tantos campos de estudio de las nanociencias corresponde al estudio de las nanopartículas metálicas en dieléctricos transparentes, ya que las nanopartículas metálicas presentan la posibilidad de excitar resonancias plasmónicas en la interface del dieléctrico y las nanopartículas [2]. Una resonancia plasmónica se define como una excitación colectiva en los electrones libres de los metales; a su vez dichas resonancias se pueden clasificar en dos: resonancias plasmónicas de superficie (plasmones de superficie) las cuales aparecen cuando una superficie metálica es iluminada, y resonancias plasmónicas superficiales localizadas las cuales son producidas cuando se hace incidir una longitud de onda resonante sobre las nanopartículas. Dicho proceso provoca una oscilación de los electrones libres del metal sobre el dieléctrico transparente. De esta rama se ha dedicado literatura especializada [3] que busca describir las propiedades ópticas de estos sustratos, pues éstas cambian de acuerdo al metal que se encuentre implantado y también cambian de acuerdo al material que componga el sustrato, también los distintos métodos para obtener películas delgadas [4], los cuales pueden ser desde la implantación por aceleración de iones hasta el *sputtering*, así como para analizar los distintos cambios que sufren estos sustratos cuando son sometidos a esfuerzos mecánicos, erosión química, irradiación con pulsos láser, etc.

En este trabajo se pretende estudiar, así como analizar, el cambio en el valor del radio de las nanopartículas de plata y de oro implantadas en zafiro sintético, así como la distribución de estos metales en el zafiro cuando el zafiro es irradiado con pulsos cortos de láser de alta energía. Para este trabajo se utilizaron pulsos cortos de láser cuyo FWHM (*full width at half maximum* que en español significa el ancho de la altura media) es de 6 ns y a longitudes de 532 nm y 1064 nm. El cómo se modifican tanto el radio como la distribución del metal dentro del zafiro es de importancia ya que al modificarse estas cantidades se modifican las propiedades ópticas del material.

Este trabajo consta de seis capítulos. Los dos primeros capítulos están dedicados a presentar parte de la teoría que hay detrás de este trabajo. En el primer capítulo se expone la interacción de iones con materiales, empezando con el clásico problema de la colisión de dos partículas para después usar esto como punto de partida para la discusión de una técnica de análisis que será muy usada en los experimentos: la retrodispersión de Rutherford. En el segundo capítulo se trata la interacción de la luz con la materia; se empieza discutiendo la teoría electromagnética clásica, enfocándose principalmente en los campos armónicos para así finalmente presentar algunos resultados importantes de la teoría de Mie, específicamente las fórmulas analíticas para las secciones eficaces. Posteriormente se hace una exposición acerca del modelo de Drude y sobre los principios básicos del funcionamiento de los láseres. En el tercer capítulo se habla sobre la teoría que hay detrás de cada uno de los procesos experimentales que intervienen en este trabajo, además de que se detallan las condiciones que se usarán para realizar los experimentos

de los siguientes capítulos. Se habla sobre cómo funcionan los dispositivos experimentales para la implantación de iones, el dispositivo para realizar la técnica de retrodispersión de Rutherford; se mencionan también todos los aparatos involucrados en este trabajo, desde el acelerador Pelletron del Instituto de Física de la UNAM, hasta el láser y el microscopio electrónico utilizado para obtener imágenes de las muestras. El cuarto y el quinto capítulo corresponden a la parte más importante de este trabajo, pues se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los procesos que fueron sometidos los sustratos, desde la implantación y la técnica de retrodispersión, hasta la irradiación láser y la posterior toma de imágenes usando microscopía electrónica. En el cuarto capítulo se hace una exposición extensa de todos estos procesos para sustratos con solo plata implantada. En este caso se trabajaron con dos sustratos llamados AA y BB, los cuales fueron implantados para después ser cortados y, algunas de esas partes, ser sometidos a algún tratamiento térmico. Posteriormente éstas nuevas muestras fueron irradiadas con pulsos láser de 532 nm y de 1064 nm. En el quinto capítulo se exponen los procesos realizados para un sustrato con plata y oro implantados, los cuales son análogos a los descritos en el capítulo cuatro. El último capítulo está dedicado a las conclusiones obtenidas de estos experimentos. Para facilitar una mejor comprensión de todos los procesos a los que fueron sometidos estos sustratos, se añade un apéndice en el que se presentan dos mapas que resumen dichos procesos. Se añade además otro apéndice en el cual se detalla la teoría necesaria para obtener las secciones eficaces en la teoría de Mie. Finalmente se añade un tercer apéndice en donde se encuentran aproximaciones teóricas sobre algunos espectros de absorción óptica.

Capítulo 1

Interacciones de iones con materiales.

1.1. Colisiones atómicas y retrodispersión.

Uno de los modelos del átomo consiste en una nube de electrones que rodean a un núcleo que está positivamente cargado, este núcleo contiene Z protones y $A - Z$ neutrones, en donde Z es el número atómico y A corresponde al llamado número de masa. Este modelo surge de los experimentos de dispersión de partículas alfa pero también este experimento sentó las bases de una técnica moderna de análisis, la *espectrometría por retrodispersión de Rutherford*. Entre todas las técnicas de análisis, la espectrometría por retrodispersión de Rutherford, o RBS por sus siglas en inglés, es quizá la más sencilla de comprender y de aplicar ya que está basada en el fenómeno clásico de dispersión debida a un campo de fuerza central.

1.1.1. Cinemática de colisiones elásticas.

La técnica de RBS consiste en un haz de partículas de igual energía que colisionan con átomos de cierto material, estas partículas son dispersadas hacia atrás, de ahí el término retrodispersión, en donde se encuentra un sistema de análisis el cual se encarga de medir la energía de las partículas dispersadas. Durante la colisión hay transferencia de energía de las partículas hacia los átomos, la cantidad de energía que se transfiere depende de las masas, tanto de las partículas del haz como de los átomos del material y es por eso que cada elemento, al tener una masa distinta, arroja en las mediciones distintas energías y eso es lo que permite su caracterización. Calculemos la energía que se transfiere en una colisión elástica entre dos partículas aisladas, para esto consideremos una partícula incidente de masa M_1 con velocidad y energía v y $E_0 = \frac{1}{2}M_1v^2$, respectivamente. Análogamente consideremos un átomo objetivo con una masa M_2 y en reposo. Después de la colisión la partícula tiene velocidad v_1 , energía E_1 y ha sido dispersada un ángulo θ con respecto a la línea que unía a la partícula y al átomo antes de la colisión; por otra parte el átomo tiene, después de la colisión, una velocidad v_2 , una energía E_2 y ha sido dispersado un ángulo ϕ . En la literatura [4] [5] a θ se le suele llamar *ángulo de dispersión* mientras que a ϕ se le suele llamar *ángulo de rebote*. Este problema se resuelve a partir de la conservación de la

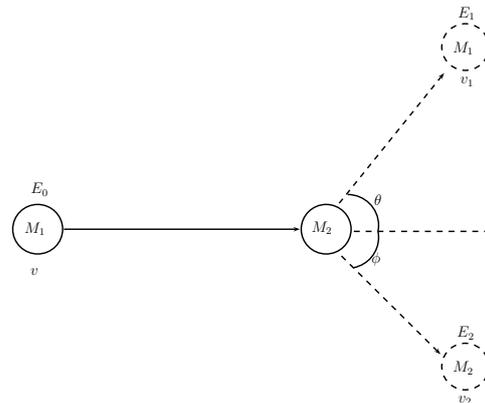


Figura 1.1: Colisión de dos partículas.

energía y del momento lineal. Así se tienen las ecuaciones:

$$\frac{1}{2}M_1v^2 = \frac{1}{2}M_1v_1^2 + \frac{1}{2}M_2v_2^2 \quad (1.1)$$

$$M_1v = M_1v_1 \cos \theta + M_2v_2 \cos \phi \quad (1.2)$$

$$0 = M_1v_1 \sin \theta - M_2v_2 \sin \phi \quad (1.3)$$

Una forma de resolver este sistema de ecuaciones es despejando ϕ y elevando 1.2 y 1.3 al cuadrado y sumándolos, se obtiene así una expresión para v_2 que finalmente se sustituye en 1.1 y así se obtiene el cociente $\frac{v_1}{v}$

$$\frac{v_1}{v} = \frac{M_1 \cos \theta \pm \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \quad (1.4)$$

teniendo este valor podemos encontrar el cociente de energías del ion incidente. El cociente de energías $\frac{E_1}{E_0}$ en el caso donde $M_1 < M_2$ preserva el signo + en 1.4 resultado así

$$\frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (1.5)$$

A este cociente de energías se le llama *Factor Cinemático*. Así concluimos que *la energía después de la dispersión depende solamente de las masas de las partículas y del ángulo de dispersión*

1.1.2. Sección eficaz de dispersión y parámetro de impacto.

Por todo lo anterior, la identidad de los átomos que componen al material que se bombardea con iones está establecida por la energía de la partícula dispersada. El número N_s de átomos objetivos por unidad de área está determinado por la probabilidad de que ocurra una colisión entre la partícula incidente con el átomo objetivo, esta probabilidad está medida por el total de partículas detectadas Q_D entre el total de partículas incidentes. La conexión entre N_s y las partículas detectadas está dada por la *sección eficaz de dispersión*. Se define la sección diferencial eficaz de dispersión $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ de un átomo objetivo para dispersar una partícula incidente un ángulo θ dentro de un diferencial de ángulo sólido $d\Omega$ centrado sobre θ como:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} \cdot d\Omega \cdot N_s \quad (1.6)$$

Se entiende 1.6 como el cociente del número de partículas dispersadas dentro de un elemento de ángulo sólido $d\Omega$ entre el número total de partículas incidentes. En muchas ocasiones es conveniente definir una sección diferencial eficaz de dispersión promedio $\sigma(\theta)$:

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot d\Omega$$

A σ se le llama *sección eficaz de dispersión*. La sección eficaz de dispersión se calcula sabiendo la fuerza que actúa durante una colisión entre la partícula y el átomo objetivo. En el caso de RBS la fuerza es descrita como la repulsión de dos cargas positivas Z_1 y Z_2 , una debida al núcleo atómico del átomo blanco y otra debida al ion. La deflexión de partículas en la formulación como problema de un cuerpo (donde el átomo objetivo permanece fijo) es tratado como un problema de dispersión de partículas debida a un centro de fuerza, en este proceso la energía cinética se conserva.

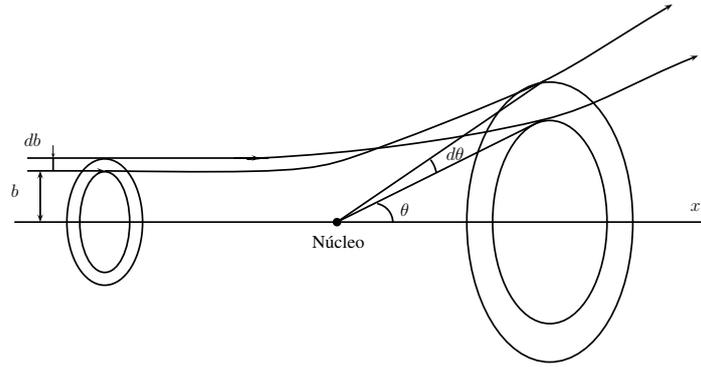


Figura 1.2: Deflexión de partículas. Las partículas que se encuentren entre b y db serán deflecionadas dentro de la región $2\pi \sin \theta d\theta$

De la figura 1.2 se define el *parámetro de impacto* b como la distancia perpendicular entre la trayectoria de la partícula incidente y la línea paralela que pasa por el núcleo. Así, las partículas incidentes que tienen un parámetro de impacto entre b y $b + db$ serán dispersados en ángulos que están entre θ y $\theta + d\theta$. Como se trata de un campo de fuerzas que es central debe haber simetría alrededor del eje del haz incidente, se tiene así:

$$2\pi b db = -\sigma(\theta) \cdot 2\pi \sin \theta d\theta \tag{1.7}$$

Se tiene que $\sigma(\theta)$ relaciona la distribución uniforme inicial de parámetros de impacto con la distribución angular de salida, el signo menos indica que conforme se incrementa el parámetro de impacto (la partícula se encuentra más lejos del objetivo) hay menos fuerza en la partícula lo que se traduce en un decremento del ángulo de dispersión.

1.1.3. Dispersión debida a un campo de fuerza central.

La sección eficaz de dispersión debida a un campo de fuerza que es central se puede calcular (para deflexiones pequeñas) a partir de la cantidad de momento lineal que se transfiere a la partícula cuando ésta pasa por el átomo objetivo. Tenemos así una partícula con carga Z_1e y el átomo objetivo con carga Z_2e ; conforme se va acercando la partícula ésta experimenta una fuerza de repulsión que desvía su trayectoria. La magnitud de la fuerza de Coulomb es:

$$F = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2}$$

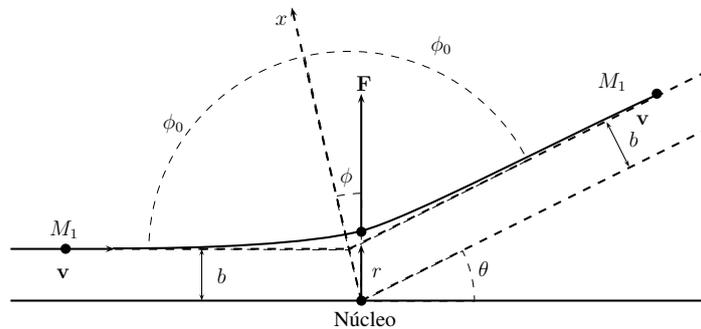


Figura 1.3: Geometría de la dispersión de Rutherford. Se asume que el núcleo se encuentra en el origen y que permanece inmóvil. Desde cualquier distancia r la partícula experimenta una fuerza repulsiva. La partícula describe una trayectoria hiperbólica

Sean \mathbf{p}_1 y \mathbf{p}_2 el momento lineal inicial y final de la partícula incidente. De la figura 1.3 resulta claro que el cambio total en el momento lineal $\Delta \mathbf{p} = \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1$ es a lo largo del eje x .

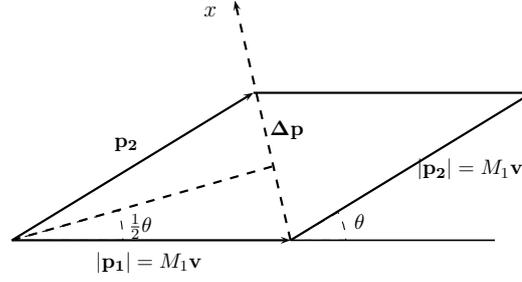


Figura 1.4: Diagrama del momento lineal para la dispersión de Rutherford.

Consideremos la figura 1.4, el triángulo formado por \mathbf{p}_1 , \mathbf{p}_2 y $\Delta\mathbf{p}$ es isósceles por conservación de momento lineal y se cumple que:

$$\frac{\Delta p}{2M_1v} = \sin \frac{\theta}{2} \quad \Delta p = 2M_1v \sin \frac{\theta}{2} \quad (1.8)$$

La fuerza que actúa en este problema es solamente la fuerza de repulsión coulombiana entonces, por la segunda ley de Newton $d\mathbf{p} = \mathbf{F}dt$:

$$\Delta p = \int dp_x = \int F \cos \phi dt = \int F \cos \phi \frac{dt}{d\phi} d\phi \quad (1.9)$$

El cambio de variable en la variable de integración se debe a que se puede ver a $\frac{dt}{d\phi}$ como el momento angular de la partícula con respecto al origen. Ya que la fuerza es central el momento angular se conserva. La magnitud del momento angular al principio es M_1vb , después de un tiempo t el momento angular vale $M_1r^2\frac{d\phi}{dt}$, ya que el momento angular se conserva se cumple que:

$$M_1r^2\frac{d\phi}{dt} = M_1vb \quad \frac{dt}{d\phi} = \frac{r^2}{vb} \quad (1.10)$$

Teniendo la expresión 1.10 se integra 1.9:

$$\Delta p = \frac{Z_1Z_2e^2}{vb} \int \cos \phi d\phi = \frac{Z_1Z_2e^2}{vb} (\sin \phi_2 - \sin \phi_1) \quad (1.11)$$

Tenemos en la figura 1.3 que $\phi_1 = -\phi_0$ y que $\phi_2 = -\phi_0$, además $2\phi_0 + \theta = 180^\circ$. El valor de la integral es $2 \sin(90^\circ - \frac{\theta}{2})$. Combinando las ecuaciones 1.8 y 1.11 obtenemos

$$\Delta p = 2M_1v \sin \frac{\theta}{2} = \frac{2Z_1Z_2e^2}{bv} \cos \frac{\theta}{2} \quad (1.12)$$

Despejando b y expresándola como función del ángulo de dispersión

$$b = \frac{Z_1Z_2e^2}{M_1v^2} \cot \frac{\theta}{2} = \frac{Z_1Z_2e^2}{2E} \cot \frac{\theta}{2} \quad (1.13)$$

Con esta expresión ya podemos calcular la sección eficaz de dispersión pues de 1.7 obtuvimos que $\sigma(\theta) = -\frac{b}{\sin \theta} \frac{db}{d\theta}$. Obtenemos finalmente la expresión para la sección eficaz de dispersión debida a un campo de fuerza central

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Z_1Z_2e^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad (1.14)$$

1.1.4. Un problema de dos cuerpos.

En toda la derivación de la fórmula para la sección eficaz se asume que el centro de masa permanece fijo. En la práctica el problema de la dispersión se trata de un problema de dos cuerpos, en donde ninguno de los dos está fijo. En general, el problema de dos cuerpos interactuando mediante una fuerza central puede ser reducido al problema de un solo cuerpo [6] [7].

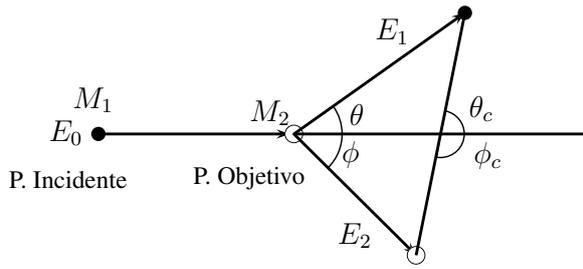


Figura 1.5: Colisión de dos partículas como problema de dos cuerpos

tos debido al rebote se vuelven mas significativos. La relación que hay entre los ángulos de dispersión medidos en el sistema del laboratorio θ , ϕ con los ángulos de dispersión en el sistema centro de masa (c.m) θ_c y ϕ_c se presenta en la figura 1.5. Encontraremos una expresión analítica que relacione dichos ángulos, para esto usaremos la siguiente notación:

- \mathbf{r}_1 y \mathbf{v}_1 denotarán la posición y velocidad de la partícula incidente vista desde el sistema de referencia del laboratorio.
- \mathbf{r}'_1 y \mathbf{v}'_1 denotarán la posición y la velocidad de la partícula incidente desde el sistema de referencia del centro de masa.
- \mathbf{R} y $\dot{\mathbf{R}}$ denotarán la posición y la velocidad del vector centro de masa visto desde el sistema de referencia del laboratorio.
- Usaremos la misma notación (solo que con un 2) para la partícula objetivo.

Por definición

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R} + \mathbf{r}'_1 \quad \mathbf{v}_1 = \dot{\mathbf{R}} + \mathbf{v}'_1$$

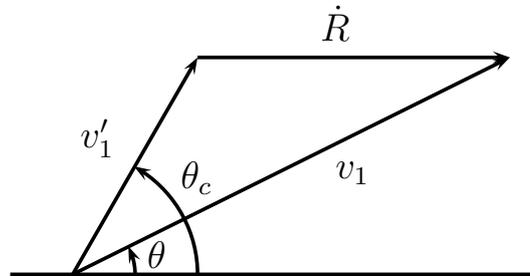


Figura 1.6: Relación entre la velocidad de la partícula 1 desde los distintos marcos de referencia.

La relación geométrica entre los vectores y los ángulos de dispersión se muestra en la figura 1.6, se deduce que

$$\tan \theta = \frac{v'_1 \sin \theta_c}{v'_1 \cos \theta_c + |\dot{\mathbf{R}}|} \quad (1.15)$$

Recordemos que la definición del vector centro de masa es

$$(M_1 + M_2)\mathbf{R} = M_1\mathbf{r}_1 + M_2\mathbf{r}_2$$

por lo que su velocidad está dada por

$$(M_1 + M_2)\dot{\mathbf{R}} = M_1\dot{\mathbf{r}}_1 + M_2\dot{\mathbf{r}}_2$$

además, de la figura 1.6

$$\mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_1 - \dot{\mathbf{R}}$$

Cabe mencionar también que nuestras mediciones actuales son hechas en el laboratorio, por lo que se debe tener en cuenta una transformación de coordenadas adecuado. Las ecuaciones de transformación de coordenadas dan importantes correcciones a los resultados obtenidos hasta aquí, los cuales deben ser considerados durante los análisis. Estas correcciones se vuelven considerables cuando la masa del proyectil M_1 es comparable con la masa del objetivo M_2 , es entonces cuando los efectos

debido al rebote se vuelven mas significativos. La relación que hay entre los ángulos de dispersión medidos en el sistema del laboratorio θ , ϕ con los ángulos de dispersión en el sistema centro de masa (c.m) θ_c y ϕ_c se presenta en la figura 1.5. Encontraremos una expresión analítica que relacione dichos ángulos, para esto usaremos la siguiente notación:

- \mathbf{r}_1 y \mathbf{v}_1 denotarán la posición y velocidad de la partícula incidente vista desde el sistema de referencia del laboratorio.
- \mathbf{r}'_1 y \mathbf{v}'_1 denotarán la posición y la velocidad de la partícula incidente desde el sistema de referencia del centro de masa.
- \mathbf{R} y $\dot{\mathbf{R}}$ denotarán la posición y la velocidad del vector centro de masa visto desde el sistema de referencia del laboratorio.
- Usaremos la misma notación (solo que con un 2) para la partícula objetivo.

Por definición

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R} + \mathbf{r}'_1 \quad \mathbf{v}_1 = \dot{\mathbf{R}} + \mathbf{v}'_1$$

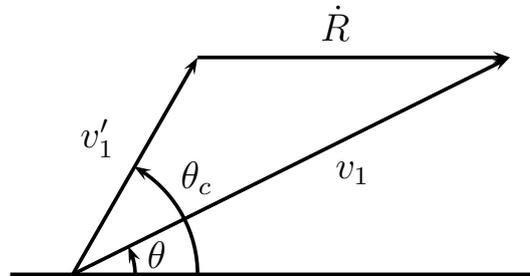


Figura 1.6: Relación entre la velocidad de la partícula 1 desde los distintos marcos de referencia.

La relación geométrica entre los vectores y los ángulos de dispersión se muestra en la figura 1.6, se deduce que

$$\tan \theta = \frac{v'_1 \sin \theta_c}{v'_1 \cos \theta_c + |\dot{\mathbf{R}}|} \quad (1.15)$$

Recordemos que la definición del vector centro de masa es

$$(M_1 + M_2)\mathbf{R} = M_1\mathbf{r}_1 + M_2\mathbf{r}_2$$

por lo que su velocidad está dada por

$$(M_1 + M_2)\dot{\mathbf{R}} = M_1\dot{\mathbf{r}}_1 + M_2\dot{\mathbf{r}}_2$$

además, de la figura 1.6

$$\mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_1 - \dot{\mathbf{R}}$$

lo cual podemos expresar de la forma

$$\mathbf{v}'_1 = \frac{M_2}{M_1 + M_2}(\dot{\mathbf{r}}_1 - \dot{\mathbf{r}}_2)$$

Como se trata de un sistema conservativo la velocidad relativa $\dot{\mathbf{r}}_1 - \dot{\mathbf{r}}_2$ es la misma todo el tiempo [6] y como inicialmente $\dot{\mathbf{r}}_2 = 0$ entonces

$$v'_1 = \frac{M_2}{M_1 + M_2}v$$

donde v es la velocidad inicial de la partícula. Sustituyendo las ecuaciones que contienen a $|\dot{\mathbf{R}}|$ y v'_1 en 1.15 obtenemos que

$$\tan \theta = \frac{\sin \theta_c}{\cos \theta_c + \frac{M_1}{M_2}} \quad (1.16)$$

Nótese en 1.16 que si $M_1 \ll M_2$ los ángulos θ y θ_c son similares. A partir de la fórmula 1.16 que relaciona θ con θ_c se puede encontrar $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ ya sea en función de θ o de θ_c . Para esto nos serán útiles unas expresiones, notemos que se puede escribir 1.16 de la forma

$$\cot \theta = \cot \theta_c + M \csc \theta_c \quad (1.17)$$

en donde se ha definido $M = \frac{M_1}{M_2}$. Multiplicando 1.17 por $\sin \theta \sin \theta_c$ se tiene la expresión

$$\sin \theta_c \cos \theta = \cos \theta_c \sin \theta + M \sin \theta$$

la cual al reordenar y aplicar la identidad de suma de ángulos se obtiene

$$\sin(\theta_c - \theta) = M \sin \theta \quad (1.18)$$

Derivando con respecto a θ obtenemos

$$\cos(\theta_c - \theta) \left(\frac{d\theta_c}{d\theta} - 1 \right) = M \cos \theta \quad \frac{d\theta_c}{d\theta} = \frac{M \cos \theta}{\cos(\theta_c - \theta)} + 1$$

Esta última expresión se puede escribir, usando la ecuación 1.16 y algunas identidades trigonométricas, en una expresión de la forma

$$\frac{d\theta_c}{d\theta} = \frac{\sin \theta_c}{\sin \theta \cos(\theta_c - \theta)} \quad (1.19)$$

Se tiene finalmente una expresión para $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ en las nuevas coordenadas

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E} \right)^2 \left[\frac{(1 + M) \sin \theta_c}{2 \sin \theta \sin^2(\frac{\theta_c}{2})} \right]^2 \frac{1}{\cos(\theta_c - \theta)} \quad (1.20)$$

En donde se ha definido $E = E_c(1 + M)$. En la práctica resulta útil tener una expresión de la sección eficaz solamente en términos de θ y de M , la cual es fácil de derivar. Notemos un par de identidades trigonométricas:

$$\begin{aligned} 1 + M &= \frac{\sin(\theta_c - \theta) + \sin \theta}{\sin \theta} & \cot \frac{\theta_c}{2} &= \frac{\sin \theta_c}{2 \sin^2 \frac{\theta_c}{2}} \\ \tan \frac{\theta_c}{2} &= \frac{\sin \theta + \sin(\theta_c - \theta)}{\cos \theta + \cos(\theta_c - \theta)} & \cos(\theta_c - \theta) &= \sqrt{1 - M^2 \sin^2 \theta} \end{aligned}$$

Por lo que aplicando estas identidades a la expresión 1.20 obtenemos finalmente:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E} \right)^2 \frac{(\cos \theta + \sqrt{1 - M^2 \sin^2 \theta})^2}{\sin^4 \theta \sqrt{1 - M^2 \sin^2 \theta}} \quad (1.21)$$

1.2. Interacción de iones con materiales.

1.2.1. Panorama general y unidades de la pérdida de energía.

Cuando los iones, como por ejemplo los de helio, atraviesan un material ocurre que estos van perdiendo energía y van frenándose, una causa de estas pérdidas es a través de excitación y ionización en colisiones inelásticas con los electrones del material. A esta pérdida de energía se le llama *poder de frenamiento electrónico*. Existe también otra causa que hace que los iones se detengan, esta es debida a la transferencia de energía de los iones a los átomos del material o a los núcleos. Esta pérdida de energía recibe el nombre de *poder de frenamiento nuclear*. Desde el punto de vista microscópico, estas pérdidas ocurren de manera discreta y aleatoria, sin embargo macroscopicamente podemos asumir que los iones que se mueven a través del material van perdiendo energía de manera continua, pues esencialmente estamos preocupados por la energía promedio perdida durante la penetración de los iones por el material. Para poder medir estos poderes de frenamiento debemos ser capaces de determinar dos cantidades:

- a) La distancia Δx que atraviesan los iones en el material y
- b) La energía ΔE que se pierde al recorrer Δx .

La densidad del material ρ o la densidad atómica N en ocasiones suelen ser combinadas con la distancia, de la forma $\rho\Delta x$ o $N\Delta x$, ya sea para expresar la cantidad de materia por unidad de área o la cantidad de átomos por unidad de área que los iones han atravesado del material. Los poderes de frenamiento pueden ser expresados de diferentes maneras, siendo las mas comunes [4]:

$$\frac{dE}{dx} \quad \frac{eV}{\text{Å}} \quad (1.22)$$

$$\left(\frac{1}{\rho}\right) \frac{dE}{dx} \quad \frac{eV}{\frac{\mu g}{cm^2}} \quad (1.23)$$

$$\epsilon = \left(\frac{1}{N}\right) \frac{dE}{dx} \quad \frac{eV}{\frac{atom}{cm^2}} \quad \frac{eV \text{ cm}^2}{atom} \quad (1.24)$$

En este trabajo usaremos la expresión 1.24 ya que expresa la tasa de pérdida de energía por cada uno de los centros dispersores. La última expresión también recibe el nombre de *sección eficaz de frenamiento* debido a que tiene unidades de área.

1.2.2. Pérdida de energía de iones en sólidos.

Rangos de energía aplicables.

Cuando un ión se mueve a través de un material, éste va perdiendo energía debido a las interacciones que tiene con los electrones, los cuales son elevados a estados más excitados o expulsados de los átomos. Dado que el radio del núcleo atómico es demasiado pequeño comparado con las dimensiones del átomo la dispersión debida al núcleo es pequeña en comparación a la interacción con los electrones del átomo. Por lo tanto, como primera aproximación pueden despreciarse las interacciones nucleares en los procesos de frenado. Cuando se trata de una manera teórica colisiones inelásticas de partículas cargadas con átomos o moléculas éstas suelen dividirse en dos grandes ramas:

- a) Colisiones rápidas y
- b) Colisiones lentas

El criterio es la velocidad relativa del ión con respecto a la velocidad orbital promedio de los electrones en la capa, o subcapa, del átomo o de la molécula blanco. En el caso en el que la velocidad del ión incidente es mucho mayor a la de la velocidad orbital la influencia del ion incidente en el átomo puede ser considerada como una perturbación repentina externa. Este tratamiento lleva directamente a la teoría del poder de frenado de Bohr. Dadas las condiciones de la colisión, durante ésta se produce una transferencia repentina de energía del ion al electrón, dicha pérdida de energía, ya sea debida al núcleo o al electrón, puede ser calculada como un problema de dispersión debida a un campo central. Vemos también que la sección eficaz de frenado decrece conforme incrementa la velocidad, esto debido a que el ion pasa menos tiempo cerca del átomo. Ahora, cuando se trata del régimen de velocidades bajas (y por lo tanto bajas energías) el argumento anterior de la dependencia de la sección transversal de frenado ya no es válido ya que se ha encontrado que el poder de frenado es proporcional a la velocidad y, además, el máximo en la sección transversal de frenado se encuentra en la separación de energía de estos dos regímenes. En los experimentos de RBS la zona de interés es la zona cercana y encima de dicho máximo. Una estimación útil para el límite inferior de energía en el caso de colisiones rápidas es la comparación de la velocidad (o la energía) del ion con respecto a la velocidad de Bohr, la cual se define como:

$$v_0 = \frac{e^2}{\hbar} = \frac{c}{137} = 2.2 \times 10^8 \text{ cm/s}$$

En los experimentos, esto es equivalente a un ion de helio con una energía de 0.1 MeV.

Derivación de una expresión para el poder de frenamiento electrónico.

Históricamente el primero en encontrar una expresión para la tasa de pérdida de energía de una partícula cargada fue Bohr. Él llegó a este resultado mediante consideraciones clásicas. Primeramente consideró una partícula pesada, por ejemplo partículas α , de carga Z_1e , con masa M y velocidad v pasando por un electrón de masa m del átomo a una distancia b . Conforme va pasando la partícula el electrón siente una fuerza (fuerza de Coulomb) que va cambiando su dirección continuamente. Si suponemos que el movimiento del electrón es despreciable cuando va pasando la partícula vemos que las componentes en x del momento lineal son nulas. Sin embargo sí hay una fuerza en la dirección y y, por lo tanto, hay un Δp transferido al electrón. Se tiene que el momento total transferido es

$$\Delta p = \frac{2Z_1e^2}{bv} \quad (1.25)$$

Donde se ha usado la ecuación 1.12 con la suposición de que $\theta \approx 0$. Suponiendo que el electrón no alcanza velocidades relativistas podemos calcular su energía cinética como

$$T = \frac{\Delta p^2}{2m} = \frac{2Z_1^2e^4}{b^2mv^2} \quad (1.26)$$

La sección eficaz diferencial, $d\sigma(T)$, transferida desde T a $T + dT$ es

$$d\sigma(T) = -2\pi b db \quad (1.27)$$

por lo que, finalmente, la pérdida de energía por unidad de longitud es

$$-\frac{dE}{dx} = n \int_{T_{min}}^{T_{max}} T d\sigma \quad (1.28)$$

en donde n es el número de electrones por unidad de volumen. Una expresión útil de 1.28 es cuando la expresamos en términos del parámetro de impacto b obteniendo así

$$-\frac{dE}{dx} = n \int_{b_{min}}^{b_{max}} 2\pi T b db \quad (1.29)$$

Sustituyendo 1.26 en 1.29 obtenemos finalmente

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi Z_1^2 e^4 n}{mv^2} \ln \frac{b_{max}}{b_{min}} \quad (1.30)$$

Ahora, para escoger un valor para b_{min} se observa que si la partícula choca directamente con el electrón la máxima velocidad transferida es $2v$ por lo que la máxima energía cinética transmitida es

$$T_{max} = \frac{1}{2}m(2v)^2 = 2mv^2 \quad (1.31)$$

Si este valor de T_{max} es sustituido en 1.26 encontramos una expresión para b_{min} la cual es

$$b_{min} = \frac{Z_1 e^2}{mv^2} \quad (1.32)$$

El valor mínimo de la energía cinética que es permitido tomar corresponde a la energía mínima para hacer que un electrón en un átomo suba al siguiente estado excitado, por eso se define I como la energía promedio de excitación de un electrón, se tiene que el valor b_{max} está dado por

$$b_{max} = \frac{2Z_1 e^2}{\sqrt{2mv^2 I}} \quad (1.33)$$

Al sustituir 1.32 y 1.33 en 1.30

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi Z_1^2 e^4 n}{mv^2} \ln \frac{2mv^2}{I} \quad (1.34)$$

Todo este cálculo corresponde a la pérdida de energía debida a colisiones con electrones, sin embargo hay otro término que tiene el mismo orden de magnitud y que resulta ser debida a transferencias de energía por resonancia, el cual se refleja en el poder de frenado duplicando su valor. Así

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi Z_1^2 e^4 n}{mv^2} \ln \frac{2mv^2}{I} \quad (1.35)$$

Esta última expresión se puede expresar también como

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi Z_1^2 e^4}{E} \cdot NZ_2 \cdot \left(\frac{M_1}{m}\right) \ln \frac{2mv^2}{I} \quad (1.36)$$

En donde $E = \frac{M_1 v^2}{2}$, $n = NZ_2$ y además N es la densidad de átomos del medio. Podemos considerar las interacciones electrónicas como resultado de dos contribuciones: la primera consiste en colisiones cercanas en las cuales hay una gran transferencia de momento y en donde la partícula se aproxima dentro de las órbitas electrónicas; la segunda consiste en colisiones lejanas en las que hay muy poca transferencia de momento y en las cuales la partícula se encuentra en el exterior de las órbitas electrónicas. Las dos contribuciones son casi iguales para las velocidades usadas en la retrodispersión de Rutherford. Cabe mencionar también que esta fórmula no está completa, pues se han supuesto demasiadas cosas, la fórmula completa para el poder de frenamiento se conoce como *fórmula de Bethe-Bloch* [8].

Comparación de poderes de frenamiento.

Cuando un ion atraviesa un material también puede transferir energía al núcleo del material, esto a través de dispersión en pequeños ángulos. La componente del poder de frenado que corresponde a este tipo de transferencia de energía se denomina *poder de frenamiento nuclear*. Si repetimos la derivación de la fórmula 1.30 pero ahora consideramos colisiones con átomos obtenemos la expresión:

$$-\frac{dE}{dx}|_n = \frac{4\pi Z_2^2 Z_1^2 e^4 N}{M_2 v^2} \ln \frac{b_{max}}{b_{min}} \quad (1.37)$$

Al igual que en la sección anterior veamos los casos donde ocurren b_{min} y b_{max} . b_{min} representa la máxima transferencia de energía al átomo en una colisión directa:

$$T_{max} = \frac{4M_1M_2}{M_1 + M_2}E \quad (1.38)$$

Lo cual nos da la expresión para b_{min} :

$$b_{min} = \frac{2Z_1Z_2e^2}{vp} \quad (1.39)$$

de la misma manera se puede aproximar b_{max} como se hizo antes, solo que ahora I representa un desplazamiento de energía. Finalmente, comparando 1.30 con 1.37 vemos que las mayores diferencias que ocurren son la masa (m o M_2) en el denominador y la carga Z_2 del átomo. Para protones, y despreciando los términos con el logaritmo, se tiene que:

$$\frac{\frac{dE}{dx}|_n}{\frac{dE}{dx}|_e} \approx N \frac{Z_2^2}{M_2} \left(\frac{m}{n} \right) = \frac{Z_2}{M_2} m \approx \frac{1}{3600} \quad (1.40)$$

En donde usamos que el número de electrones por unidad de volumen $n \simeq Z_2N$, $M_2 \simeq 2Z_2m_p$ en donde la masa del protón $m_p \simeq 1836m$ con m la masa del electrón.

La regla de Bragg.

Hasta el momento se ha descrito como es la pérdida de energía de un ion conforme avanza en un medio material, pero ¿qué ocurre si el medio material está compuesto por mas de un elemento químico? Resulta que *la pérdida de energía en un material compuesto por mas de un elemento es igual a la suma de las pérdidas debidas a cada elemento teniendo en cuenta la abundancia de dicho elemento en el material*. Este postulado es conocido como la *regla de Bragg* y nos dice que la sección eficaz de frenamiento $\epsilon^{A_mB_n}$ de un material sólido cuya composición es A_mB_n está dada por:

$$\epsilon^{A_mB_n} = m\epsilon^A + n\epsilon^B$$

En donde ϵ^A y ϵ^B son las secciones transversales de frenamiento de los componentes A y B . Tomando por ejemplo al zafiro cuya composición química es Al_2O_3 , se tiene entonces que:

$$\epsilon^{Al_2O_3} = 2\epsilon^{Al} + 3\epsilon^O$$

1.3. La diferencia de energía en experimentos de retrodispersión.

Conforme los iones atraviesan un sólido estos van perdiendo energía mientras avanzan. La tasa de pérdida de energía está dada por $\frac{dE}{dx}$. En el análisis de películas delgadas resulta buena, como aproximación, suponer que la pérdida total de energía ΔE a una profundidad t es proporcional a t , esto es:

$$\Delta E_{in} = \int^t \frac{dE}{dx} dx \approx \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} \cdot t \quad (1.41)$$

donde $\left. \frac{dE}{dx} \right|_{in}$ es evaluado en alguna energía promedio que se encuentre entre la energía incidente del ion E_0 y $E_0 - t\left(\frac{dE}{dx}\right)$. La energía de una partícula que se encuentra a profundidad t está dada por:

$$E(t) = E_0 - t \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} \quad (1.42)$$

Después de una dispersión con ángulo grande la energía de la partícula es $KE(t)$ en donde K es el factor cinemático, el cual ya fue definido en 1.5. La partícula pierde energía a lo largo de la trayectoria y sale con una energía

$$E_1(t) = KE(t) - \left. \frac{t}{|\cos \theta|} \frac{dE}{dx} \right|_{out} = -t \left(K \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} + \left. \frac{1}{|\cos \theta|} \frac{dE}{dx} \right|_{out} \right) + KE_0 \quad (1.43)$$

en donde se ha usado 1.42 para la segunda parte de la igualdad. Finalmente se tiene que el cambio de energía de la partícula, ΔE , cuando atraviesa una película de grosor Δt es:

$$\Delta E = \Delta t \left(K \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} + \left. \frac{1}{|\cos \theta|} \frac{dE}{dx} \right|_{out} \right) = \Delta t [S] \quad (1.44)$$

A $[S]$ se le conoce como *el factor de pérdida de energía*. La suposición de que $\frac{dE}{dx}$ toma valores constantes a lo largo de la trayectoria de entrada y de salida implica una dependencia lineal de ΔE en función de t . Para películas delgadas en donde $\Delta t \lesssim 1000 \text{ \AA}$ el cambio relativo de energía a lo largo de la trayectoria tiene un valor pequeño, por lo que se puede usar una aproximación distinta, la cual consiste en evaluar $\left(\left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} \right)$ en E_0 y $\left(\left. \frac{dE}{dx} \right|_{out} \right)$ en KE_0 . Ésta aproximación recibe el nombre de *aproximación de energía de superficie*. Se tiene que, en esta aproximación, el ancho de energía ΔE_0 de una película de espesor Δt es igual a:

$$\Delta E_0 = \Delta t \left(K \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} + \left. \frac{1}{|\cos \theta|} \frac{dE}{dx} \right|_{KE_0} \right) = \Delta t [S_0] \quad (1.45)$$

Conforme el grosor de la película, o la longitud de la trayectoria, se vuelve apreciable se deben hacer aproximaciones distintas las cuales consisten, de una manera simplificada, en tomar algún valor promediado de energía [4] [9] [5].

1.4. Alcance y stragglings.

Ya que el frenamiento de un ion es un proceso aleatorio, entonces las colisiones así como la deflexión que sufren los iones y la distancia recorrida en el material varía aleatoriamente dependiendo del ion en cuestión.

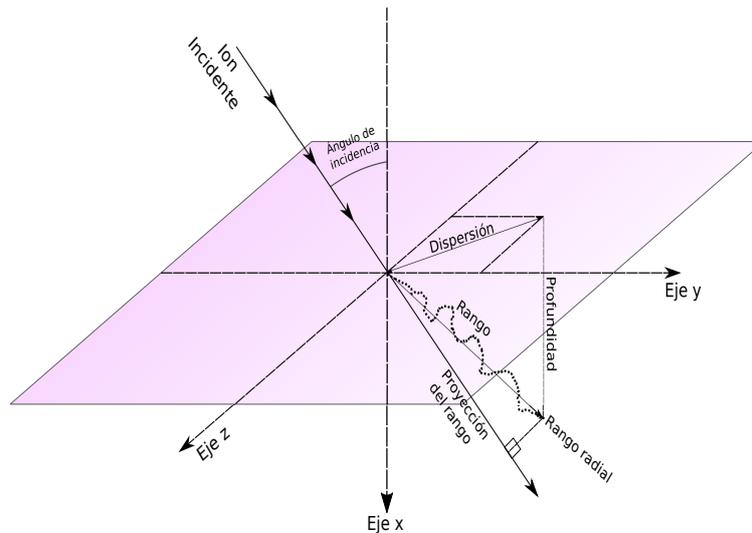


Figura 1.7: Esquema de la trayectoria que sigue un ion cuando es implantado.

Se observa en la figura como al incidir un ion sobre un material en un ángulo α la trayectoria que sigue no es recta, por lo que es necesario definir un par de conceptos. El primero es el *alcance*,

R , el cual se define como la longitud real de la trayectoria una vez que el ion ha penetrado el material. También está el *alcance proyectado*, R_p , el cual es la proyección de la longitud del alcance sobre el eje que definen los iones incidentes. Sabiendo las coordenadas finales del ion implantado se tienen sus tres componentes cartesianas en donde se ha tomado el origen de coordenadas como el punto en donde incide el ion sobre el material. La distancia del origen a la proyección de la trayectoria sobre el plano definido por la superficie plana recibe el nombre de *alcance dispersado* R_s ; la coordenada restante es la *profundidad* x_s . Así como se pueden expresar las coordenadas del ion en coordenadas cartesianas, también se pueden expresar en coordenadas polares obteniéndose así el *alcance radial* R_r .

Ya que iones a la misma energía incidiendo sobre el mismo material al mismo ángulo no tendrán el mismo alcance se hace conveniente expresar la profundidad $N(x)$ como una función de distribución de probabilidad, la cual se puede tomar gaussiana debido a las condiciones del experimento. Se tiene así [9]

$$N(x) = \frac{\phi_i}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - R_p}{\Delta R_p} \right)^2 \right] \quad (1.46)$$

donde se puede identificar como el valor esperado de la distribución al *alcance proyectado* también se puede identificar como la desviación estándar de la distribución al *stragglng* del alcance proyectado. La interpretación del stragglng es inmediata viendo la distribución. El stragglng corresponde a la dispersión de la energía de los iones, y por ende de los iones, conforme éstos van penetrando el material, así un alto stragglng se traduce en que los iones se encuentran muy dispersos en el material y viceversa. Finalmente ϕ_i es la dosis de implantación de iones.

Para obtener los valores del alcance para distintos iones se puede proceder analíticamente ya que el alcance está dado por la integral

$$R = \int_{E_0}^0 \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE$$

se integra desde la energía inicial del ion hasta que se ha quedado sin energía y se detiene. Los problemas que surgen al intentar calcular la integral es encontrar una expresión para el integrando, siendo muy común el expresarlo como una serie de potencias [9], claramente este método trae consigo errores de aproximación, del 20 % aproximadamente para la teoría LSS [9]. Un método más para estimar el rango es a partir de simulaciones por computadora, las cuales permiten estimar tablas de poderes de frenamiento con errores más pequeños.

Capítulo 2

Interacción de luz con materiales.

Ya descritos los fenómenos que tienen lugar cuando un material es bombardeado con iones es necesario para nuestros propósitos el describir también lo que ocurre ahora cuando un material es bombardeado con luz. El tratamiento del problema de la absorción y dispersión de luz debido a pequeñas partículas es un problema que concierne a la teoría electromagnética. Por lo tanto, antes de describir dichos fenómenos es necesario hablar de electromagnetismo.

2.1. Teoría electromagnética.

Como se está interesado en determinar la absorción y dispersión de ondas electromagnéticas desde un enfoque macroscópico, resulta lógico entonces tener como punto de partida las ecuaciones de Maxwell, las cuales se pueden escribir como [10]:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_f + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2.4)$$

donde ρ_f y \mathbf{J}_f son las densidades de carga libre y de corriente libre, respectivamente. \mathbf{E} es el *campo eléctrico* y \mathbf{B} es el *campo de inducción magnética*. Adicionalmente se tiene el *campo de desplazamiento eléctrico* \mathbf{D} y el *campo magnético* \mathbf{H} los cuales se definen como:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.5)$$

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M} \quad (2.6)$$

donde \mathbf{P} es el *campo de polarización eléctrica* que es el promedio de momento dipolar eléctrico por unidad de volumen. También tenemos que \mathbf{M} es el *campo de magnetización* que es el promedio del momento dipolar magnético por unidad de volumen. Además ϵ_0 y μ_0 son la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética del vacío, respectivamente. Las ecuaciones 2.1 - 2.6 no son suficientes para la descripción de fenómenos, requerimos complementarlas con relaciones constitutivas, las cuales tienen la forma [10]:

$$\mathbf{J}_f = \sigma \mathbf{E} \quad (2.7)$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (2.8)$$

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (2.9)$$

en donde σ corresponde a la *conductividad*, μ a la *permeabilidad* y χ a la *susceptibilidad*. El valor de estos últimos coeficientes *dependen del material en cuestión*. Asumiremos, a menos que se diga

lo contrario, que el valor de estos coeficientes, también llamados *coeficientes fenomenológicos*, son independientes del valor que tengan los campos, i.e el medio es lineal, independientes de la posición, i.e el medio es homogéneo, e independientes de las direcciones del espacio, i.e el medio es isotrópico.

2.1.1. Campos armónicos.

Un campo armónico en el tiempo es un campo de la forma

$$\mathbf{F}_c = \mathbf{C} \exp(-i\omega t) \quad \mathbf{C} = \mathbf{A} + i\mathbf{B}$$

en donde ω es la frecuencia angular. Asumiendo que los campos son armónicos en el tiempo y substituyendo las relaciones constitutivas 2.7 y 2.9 en las ecuaciones de Maxwell 2.1- 2.4 se tiene

$$\nabla \cdot (\epsilon \mathbf{E}_c) = 0 \quad (2.10)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}_c = i\omega\mu\mathbf{H}_c \quad (2.11)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H}_c = 0 \quad (2.12)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}_c = -i\omega\epsilon\mathbf{E}_c \quad (2.13)$$

en donde se tiene que

$$\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi) + i\frac{\sigma}{\omega} \quad (2.14)$$

es la *permitividad compleja*. Nótese que si $\epsilon \neq 0$ la divergencia del campo es 0, esta suele ser la condición general para un campo transversal. Excepto posiblemente en frecuencias donde $\epsilon = 0$, por lo tanto el medio no puede soportar campos longitudinales.

Se puede extender ésta dependencia en frecuencia de la permitividad a campos que no son armónicos en el tiempo, simplemente es cuestión de aplicar herramientas del análisis de Fourier a las ecuaciones de Maxwell [11] [12] obteniéndose así que *todo campo se puede expresar como una suma de campos armónicos en el tiempo*. Se tiene por lo tanto que en general la *permitividad es una función de la frecuencia*.

2.1.2. El vector de Poynting.

Sea (\mathbf{E}, \mathbf{H}) un campo electromagnético, se define el vector de Poynting como $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$, este vector especifica la magnitud y dirección de la velocidad de transferencia de energía electromagnética en todos los puntos del espacio, por esta razón el vector de Poynting es de suma importancia en problemas de propagación, absorción y dispersión de ondas electromagnéticas. La velocidad a la cual la energía electromagnética es transferida está dada por la integral:

$$\int \mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{n}} dA \quad (2.15)$$

Cuando se está integrando a través de una superficie cerrada se obtiene una cantidad llamada *velocidad neta de transferencia de energía electromagnética* cuya fórmula es

$$W = - \int_A \mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{n}} dA \quad (2.16)$$

el signo se debe a la convención de que si \mathbf{S} y $\hat{\mathbf{n}}$ son paralelos, i.e \mathbf{S} apunta hacia afuera de la superficie, entonces la contribución es negativa y nos dice que la energía está saliendo de la superficie; mientras que en el otro caso, cuando \mathbf{S} y $\hat{\mathbf{n}}$ son antiparalelos, la contribución es positiva y eso se traduce a que está entrando energía en la superficie. Dado que en la sección anterior mostramos las ventajas de representar el campo electromagnético como una función compleja, y además justificamos el hecho de solamente centrarnos en campos armónicos en el tiempo surge la pregunta de cómo calcular el vector de Poynting de un campo complejo. Resulta

que el producto cruz no es una operación lineal, por lo que no es cierto que el vector de Poynting sea la parte real del producto cruz de los dos campos en representación compleja. Sin embargo, lo que sí es cierto es que [11]

$$\mathbf{S} = \text{Re}(\mathbf{E}_c) \times \text{Re}(\mathbf{H}_c) \quad (2.17)$$

El vector de Poynting 2.17 es una función que varía rápidamente en el tiempo, por ello muchos instrumentos no son capaces de seguir la rápida oscilación del vector, sin embargo estos responden a algún promedio temporal $\langle \mathbf{S} \rangle$

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} \mathbf{S}(t') dt'$$

en donde τ es un intervalo de tiempo largo comparado con $\frac{1}{\omega}$. El vector de Poynting promediado en el tiempo para campos que son armónicos está dado por

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{E}_c \times \mathbf{H}_c^*)$$

2.1.3. Propagación de ondas planas.

Ya explicadas algunas cosas que serán de utilidad es momento de encontrar una solución a las ecuaciones de Maxwell. Veamos bajo que condiciones las ondas solución son ondas planas de la forma

$$\mathbf{E}_c = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\omega t) \quad \mathbf{H}_c = \mathbf{H}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\omega t) \quad (2.18)$$

y que sean compatibles con las ecuaciones de Maxwell. En 2.18 \mathbf{E}_0 y \mathbf{H}_0 son vectores constantes y el vector de onda \mathbf{k} puede ser un vector complejo:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' + i\mathbf{k}'' \quad (2.19)$$

por lo que sustituyendo 2.19 en 2.18 se tiene que

$$\mathbf{E}_c = \mathbf{E}_0 \exp(-\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{x}) \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x} - i\omega t)$$

$$\mathbf{H}_c = \mathbf{H}_0 \exp(-\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{x}) \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x} - i\omega t)$$

donde $\mathbf{E}_0 \exp(-\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{x})$ y $\mathbf{H}_0 \exp(-\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{x})$ corresponden a las *amplitudes* de la onda eléctrica y la onda magnética y $\phi = \mathbf{k}' \cdot \mathbf{x} - \omega t$ a la *fase* de las ondas. Recordemos que una ecuación de la forma $\mathbf{K} \cdot \mathbf{x} = c$, donde c es una constante y \mathbf{K} un vector real, corresponde a un plano cuyo vector normal es \mathbf{K} . Por lo tanto concluimos que \mathbf{k}' es perpendicular a las superficies de fase constante y \mathbf{k}'' es perpendicular a las superficies de amplitud constante. Cuando \mathbf{k}' y \mathbf{k}'' son paralelos (lo cual incluye el caso en el que la parte imaginaria del vector de onda es nulo) las superficies coinciden y se dice que las ondas son *homogéneas*, en otro caso se dice que las ondas son *inhomogéneas*. Las ecuaciones de Maxwell para las ondas planas son

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}_0 = 0 \quad (2.20)$$

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{H}_0 = 0 \quad (2.21)$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0 = \omega\mu\mathbf{H}_0 \quad (2.22)$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{H}_0 = -\omega\epsilon\mathbf{E}_0 \quad (2.23)$$

De las ecuaciones 2.20 y 2.21 se concluye que *el vector de onda es perpendicular a los campos*, y de las ecuaciones 2.22 y 2.23 se concluye que *los campos son perpendiculares entre sí*. Dado que, desde el principio, asumimos que los vectores pueden ser complejos no es sencillo dar una interpretación física. Sin embargo, cuando las ondas son homogéneas hay una interpretación física, para tales ondas los vectores \mathbf{E} y \mathbf{H} viven en un plano cuyo vector normal es paralelo a

la dirección de propagación [10]. Tomando el producto cruz de la ecuación 2.22 con el vector \mathbf{k} , obtenemos que

$$\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0) = \omega\mu\mathbf{k} \times \mathbf{H}_0 = -\omega^2\epsilon\mu\mathbf{E}_0 \quad (2.24)$$

Desarrollando el lado izquierdo se obtiene finalmente que

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = \omega^2\epsilon\mu \quad (2.25)$$

Finalmente se obtiene que *las ondas planas 2.18 son compatibles con las ecuaciones de Maxwell siempre que los vectores \mathbf{k} , \mathbf{E}_0 y \mathbf{H}_0 sean perpendiculares uno a uno, además de que el vector de onda debe satisfacer la ec 2.25*. La ecuación 2.25 puede ser escrita, desarrollando el producto punto, de la siguiente manera:

$$k'^2 - k''^2 + 2ik' \cdot k'' = \omega^2\epsilon\mu \quad (2.26)$$

Escrita de esa forma la ecuación 2.25 muestra algunas cosas que valen la pena que sean mencionadas. Nótese que $\epsilon\mu$ es una propiedad del medio en el cual la onda se propaga, mientras que los vectores \mathbf{k}' y \mathbf{k}'' son propiedades de la onda, esto muestra que ϵ y μ no especifican por sí mismas la propagación de la onda. Cuando estamos en el caso de una onda homogénea se puede expresar el vector de onda de la siguiente manera

$$\mathbf{k} = (k' + ik'')\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{r}}$$

donde k' y k'' son números no negativos y $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{r}}$ es un vector unitario en la dirección de propagación. De acuerdo con 2.25 requerimos que

$$k = k' + ik'' = \frac{\omega N}{c}$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío y N es el *índice de refracción complejo* el cual se define como

$$N = c\sqrt{\epsilon\mu} = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}} \quad (2.27)$$

Esta expresión anterior se puede escribir como:

$$N = n + i\kappa \quad (2.28)$$

2.1.4. Absorción óptica.

Consideremos un haz colimado de luz que viaja en dirección del eje z y que atraviesa un medio. La luz en el haz está caracterizada por su irradiancia I como una función del eje z . La irradiancia se define como la potencia de luz que recibe un medio por unidad de área. Consideremos el cambio en $I(z)$ mientras atraviesa una distancia entre z y $z + \Delta z$ en el medio

$$\Delta I(z) = I(z + \Delta z) - I(z) \quad (2.29)$$

Para un medio homogéneo resulta ser que $\Delta I(z)$ es proporcional tanto a Δz como a $I(z)$. La constante de proporcionalidad es llamada *coeficiente de absorción* y se denota por α

$$\Delta I(z) = -\alpha I(z)\Delta z \quad (2.30)$$

El signo menos indica que la irradiancia del haz va reduciéndose conforme atraviesa el medio, esto debido a que es absorbido. α es una cantidad positiva. Reescribiendo 2.30 en forma de ecuación diferencial obtenemos:

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha I(z) \quad (2.31)$$

Esta ecuación se puede resolver fácilmente obteniendo como resultado

$$I(z) = I(0)e^{-\alpha z} \quad (2.32)$$

La ecuación 2.31 se conoce como la *ley de Beer* [13].

2.1.5. Absorción y dispersión por una partícula arbitraria.

El problema de esta sección se puede formular como sigue: dada una partícula, cuyo tamaño, forma y cuyas propiedades ópticas son conocidas, que es iluminada por una onda monocromática y arbitrariamente polarizada determinar el campo electromagnético en todos los puntos de la partícula y en todos los puntos del medio homogéneo en el cual la partícula se encuentra inmersa.

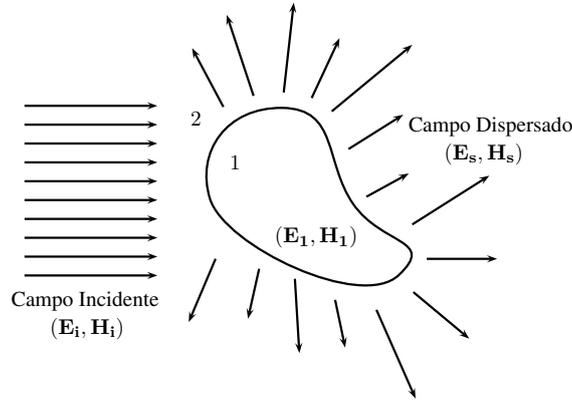


Figura 2.1: El campo incidente $(\mathbf{E}_i, \mathbf{H}_i)$ da lugar a un campo dentro de la partícula $(\mathbf{E}_1, \mathbf{H}_1)$ y a un campo dispersado $(\mathbf{E}_s, \mathbf{H}_s)$ fuera de la partícula.

El campo dentro de la partícula se denota por $(\mathbf{E}_1, \mathbf{H}_1)$, mientras que el campo del medio que rodea la partícula se denota como $(\mathbf{E}_2, \mathbf{H}_2)$. El campo del medio es la superposición del campo incidente $(\mathbf{E}_i, \mathbf{H}_i)$ y el campo dispersado $(\mathbf{E}_s, \mathbf{H}_s)$, esto es:

$$\mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_i + \mathbf{E}_s \quad \mathbf{H}_2 = \mathbf{H}_i + \mathbf{H}_s$$

donde:

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_0 \exp(ik \cdot \mathbf{x} - i\omega t) \quad \mathbf{H}_i = \mathbf{H}_0 \exp(ik \cdot \mathbf{x} - i\omega t)$$

Los campos deben satisfacer las ecuaciones de Maxwell:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{E} &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{H} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= i\omega\mu\mathbf{H} \\ \nabla \times \mathbf{H} &= -i\omega\epsilon\mathbf{E} \end{aligned}$$

en todos los puntos donde ϵ y μ son continuos. Tomando el rotacional de las últimas dos ecuaciones logramos desacoplar los campos y obtenemos que estos, por separado, deben de satisfacer las ecuaciones:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0 \quad \nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0 \quad (2.33)$$

con $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$. Por lo tanto \mathbf{E} y \mathbf{H} deben satisfacer la *ecuación vectorial de onda*.

2.1.6. Condiciones a la frontera.

Como se mencionó en la sección anterior, los campos deben de satisfacer las ecuaciones de Maxwell en todos los puntos donde la permitividad y la permeabilidad son continuas, aunque, cuando los campos cruzan la frontera entre la partícula y el medio ocurre un repentino cambio en estas dos propiedades. Desde el punto de vista macroscópico hay una discontinuidad en la frontera. En tales puntos de discontinuidad pedimos las siguientes condiciones a los campos:

$$[\mathbf{E}_2(\mathbf{x}) - \mathbf{E}_1(\mathbf{x})] \times \hat{\mathbf{n}} = 0 \quad [\mathbf{H}_2(\mathbf{x}) - \mathbf{H}_1(\mathbf{x})] \times \hat{\mathbf{n}} = 0 \quad \forall \mathbf{x} \in S \quad (2.34)$$

en donde $\hat{\mathbf{n}}$ es un vector unitario normal a la superficie s que apunta hacia afuera. La condición 2.34 se traduce diciendo que *las componentes tangenciales de los campos son continuas a lo largo de la frontera que separa los medios*. Se puede demostrar [11] [10] que esta condición de continuidad es una condición suficiente para la conservación de la energía a través de la frontera.

2.1.7. Unos comentarios acerca de la superposición.

En esta sección se pretende encontrar soluciones a las ecuaciones de Maxwell dentro y fuera de una partícula que, además, satisfacen las condiciones a la frontera. Si nuestro campo incidente es un campo arbitrario este puede ser descompuesto, como ya se mencionó en secciones anteriores, como la superposición de ondas planas monocromáticas. Por lo tanto la solución al problema se puede obtener, en principio, superponiendo soluciones fundamentales. Todo esto es consecuencia de la linealidad de las ecuaciones de Maxwell y las condiciones a la frontera [12]. Supongamos que \mathbf{E}_a y \mathbf{E}_b son soluciones a las ecuaciones de Maxwell, se tiene entonces que la suma $\mathbf{E}_a + \mathbf{E}_b$ es solución también, además si

$$(\mathbf{E}_{a2}(\mathbf{x}) - \mathbf{E}_{a1}(\mathbf{x})) \times \hat{\mathbf{n}} = 0 \quad (\mathbf{E}_{b2}(\mathbf{x}) - \mathbf{E}_{b1}(\mathbf{x})) \times \hat{\mathbf{n}} = 0$$

se tiene que

$$(\mathbf{E}_2(\mathbf{x}) - \mathbf{E}_1(\mathbf{x})) \times \hat{\mathbf{n}} = 0$$

en donde $\mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_{a2} + \mathbf{E}_{b2}$ y $\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_{a1} + \mathbf{E}_{b1}$. Esto justifica la reducción del problema de dispersión a un problema de dispersión de ondas planas monocromáticas. Además se tiene que *toda onda arbitrariamente polarizada puede ser expresada como la superposición de dos estados de polarización ortogonales* [11]. Por lo tanto solo se necesita resolver el problema de dispersión dos veces (para una dirección dada de propagación) para determinar la dispersión de una onda plana polarizada arbitraria.

2.1.8. La matriz de amplitud de dispersión.

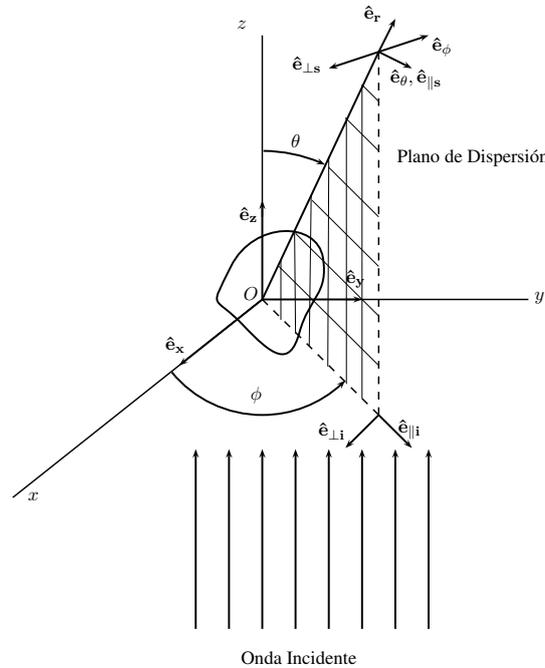


Figura 2.2: Diagrama de dispersión debido a una partícula arbitraria.

Consideremos una partícula arbitraria que es iluminada por una onda plana armónica como se muestra en la figura 2.2. Cualquier punto de la partícula, O , puede ser elegido como el

origen del sistema de coordenadas cartesianas (x, y, z) . La dirección de dispersión $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{r}}$ y el eje de dirección del haz, que en este caso es la dirección $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{z}}$, definen un plano que se llama *plano de dispersión*. El plano de dispersión está únicamente determinado por el ángulo azimutal ϕ . Para resolver el problema es conveniente descomponer al campo incidente \mathbf{E}_i en una componente paralela $E_{\parallel i}$ y en una componente perpendicular $E_{\perp i}$ al plano de dispersión teniendo así que

$$\mathbf{E}_i = (E_{0\parallel}\hat{\mathbf{e}}_{\parallel i} + E_{0\perp}\hat{\mathbf{e}}_{\perp i}) \exp(ikz - i\omega t) = E_{\parallel i}\hat{\mathbf{e}}_{\parallel i} + E_{\perp i}\hat{\mathbf{e}}_{\perp i}$$

donde $k = \frac{2\pi N_2}{\lambda}$ es el número de onda del medio que rodea la partícula, N_2 es el índice de refracción y λ es la longitud de onda, en el vacío, de la luz incidente. De la figura 2.2 se pueden deducir unas expresiones útiles:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{e}}_{\perp i} &= \sin\phi\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{x}} - \cos\phi\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{y}} & \hat{\mathbf{e}}_{\parallel i} &= \cos\phi\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{x}} + \sin\phi\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{y}} & \hat{\mathbf{e}}_{\perp i} \times \hat{\mathbf{e}}_{\parallel i} &= \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{z}} \\ \hat{\mathbf{e}}_{\perp i} &= -\hat{\mathbf{e}}_{\phi} & \hat{\mathbf{e}}_{\parallel i} &= \sin\theta\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{r}} + \cos\theta\hat{\mathbf{e}}_{\theta} \end{aligned}$$

en donde $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{r}}$, $\hat{\mathbf{e}}_{\theta}$ y $\hat{\mathbf{e}}_{\phi}$ son una base ortonormal asociada al sistema de coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) . Con estas expresiones se pueden escribir las componentes paralela y perpendicular del campo incidente en función de las componentes x y y :

$$\begin{aligned} E_{\parallel i} &= \cos\phi E_{xi} + \sin\phi E_{yi} \\ E_{\perp i} &= \sin\phi E_{xi} - \cos\phi E_{yi} \end{aligned}$$

Para distancias lo suficientemente grandes respecto al origen (i.e $kr \gg 1$), en la región de *campo lejano*, el campo eléctrico dispersado \mathbf{E}_s es *aproximadamente transversal* ($\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{E}_s \simeq 0$) y tiene la forma asintótica [14]:

$$\mathbf{E}_s \sim \frac{e^{ikr}}{-ikr} \mathbf{A} \quad kr \gg 1 \quad (2.35)$$

en donde $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A} = 0$. Asumiendo esto, el campo dispersado en la región de campo lejano se puede escribir como

$$\mathbf{E}_s = E_{\parallel s}\hat{\mathbf{e}}_{\parallel s} + E_{\perp s}\hat{\mathbf{e}}_{\perp s}$$

en donde

$$\hat{\mathbf{e}}_{\parallel s} = \hat{\mathbf{e}}_{\theta} \quad \hat{\mathbf{e}}_{\perp s} = -\hat{\mathbf{e}}_{\phi} \quad \hat{\mathbf{e}}_{\perp s} \times \hat{\mathbf{e}}_{\parallel s} = \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{r}}$$

en donde $\hat{\mathbf{e}}_{\parallel s}$ es paralelo y $\hat{\mathbf{e}}_{\perp s}$ es perpendicular al plano de dispersión. Se pueden expresar las componentes del campo dispersado en función de las componentes del campo incidente haciendo un cambio de base en los vectores. Finalmente se tiene

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel s} \\ E_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel i} \\ E_{\perp i} \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

en donde la matriz de cambio de base recibe el nombre de *Matriz de Amplitud de Dispersión*. Los elementos S_j $j = 1, 2, 3, 4$ dependen, en general, del *ángulo de dispersión* θ y del *ángulo azimutal* ϕ .

2.1.9. Extinción, dispersión y absorción.

Supongamos que una o más partículas son colocadas entre la trayectoria de un haz de luz. La velocidad a la cual la energía electromagnética es recibida por un detector D es denotado por U . Si quitamos las partículas y volvemos a medir la energía obtendremos una energía U_0 , se tiene que $U_0 > U$. Se dice que la presencia de las partículas ha resultado en una *extinción* del haz incidente. Cuando las partículas se encuentran en un medio que no absorbe luz la diferencia $U_0 - U$ es explicada como *absorción* en las partículas y *dispersión* por las partículas.

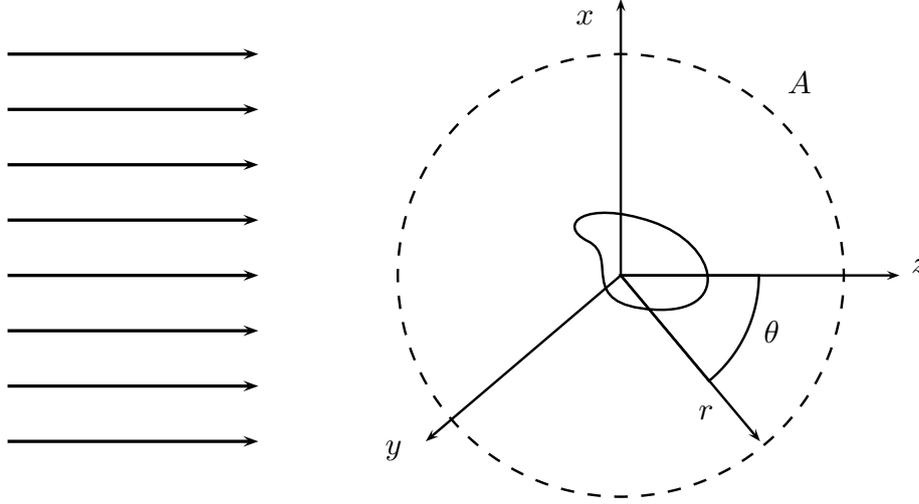


Figura 2.3: Extinción debida a una sola partícula.

La extinción depende de muchos factores, entre ellos están la composición química de las partículas, su forma, su tamaño, su orientación, el medio que rodea a dicha partícula, el número de partículas, el estado de polarización y la frecuencia del haz incidente. Aunque los detalles específicos de la extinción dependen de todos estos parámetros hay características generales que son comunes a todas las partículas. Consideremos la extinción por una sola partícula inmersa en un medio no absorbente e iluminada por una onda plana, para esto construimos una esfera imaginaria de radio r que rodee la partícula. La velocidad neta con la cual la energía electromagnética atraviesa la superficie está dada por 2.16, esto es

$$W_a = - \int_A \mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r dA$$

Si $W_a > 0$ esto quiere decir que la esfera está absorbiendo energía, pero como el medio es no absorbente se puede concluir entonces que toda la energía está siendo absorbida por la partícula. Podemos escribir W_a como la suma de tres términos:

$$W_a = W_i - W_s + W_{ext}$$

en donde:

$$W_i = - \int_A \mathbf{S}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_r dA \quad W_s = - \int_A \mathbf{S}_s \cdot \hat{\mathbf{e}}_r dA \quad W_{ext} = - \int_A \mathbf{S}_{ext} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r dA \quad (2.37)$$

Dado que el medio es no absorbente entonces el término $W_i = 0$, W_s se interpreta como la velocidad a la cual la energía es dispersada a través de la superficie. Se tiene entonces que:

$$W_{ext} = W_a + W_s \quad (2.38)$$

Tomemos, por conveniencia, el campo eléctrico incidente $\mathbf{E}_i = E\hat{\mathbf{e}}_x$. Dado que el medio es no absorbente W_a es independiente del radio de la esfera imaginaria. Usando esto se puede escoger r lo suficientemente grande para usar las aproximaciones de campo lejano, en esa región nuestros campos valen [14]:

$$\mathbf{E}_s \sim \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \mathbf{X} E \quad \mathbf{H}_s \sim \frac{k}{\omega\mu} \hat{\mathbf{e}}_r \times \mathbf{E}_s \quad (2.39)$$

en donde se cumple que $\hat{\mathbf{e}}_r \cdot \mathbf{X} = 0$ y además el vector \mathbf{X} se usa para recordar que la luz incidente está polarizada en el eje \mathbf{x} . \mathbf{X} recibe el nombre de *vector de amplitud de dispersión* y está relacionado a la matriz de amplitud de dispersión (S_j) de la siguiente manera [11]

$$\mathbf{X} = (S_2 \cos \phi + S_3 \sin \phi) \hat{\mathbf{e}}_{\parallel s} + (S_4 \cos \phi + S_1 \sin \phi) \hat{\mathbf{e}}_{\perp s} \quad (2.40)$$

Desarrollando 2.38

$$\begin{aligned}
W_{ext} = -\frac{k}{2\omega\mu}|E|^2 \operatorname{Re} \left\{ \frac{e^{-ikr}}{ikr} \int_A e^{ikz} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{X}^* dA \right. \\
\left. - \frac{e^{ikr}}{ikr} \int_A e^{-ikz} \cos \theta \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{X} dA \right. \\
\left. + \frac{e^{ikr}}{ikr} \int_A e^{-ikz} \sin \theta \cos \phi \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{X} dA \right\}
\end{aligned} \quad (2.41)$$

El valor límite¹ de W_{ext} cuando $kr \rightarrow \infty$ es

$$W_{ext} = \frac{4\pi}{k^2} I_i \operatorname{Re}\{(\mathbf{X} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{x}})_{\theta=0}\}$$

donde I_i es la irradiancia incidente. El cociente $\frac{W_{ext}}{I_i}$ es una cantidad cuyas dimensiones son de área y recibe el nombre de *sección eficaz de extinción*:

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_i} = \frac{4\pi}{k^2} \operatorname{Re}\{(\mathbf{X} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{x}})_{\theta=0}\} \quad (2.42)$$

De la expresión 2.38 se aprecia que C_{ext} puede ser escrito como la suma de la *sección eficaz de absorción* C_{abs} y la *sección eficaz de dispersión* C_{sca} :

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

donde

$$C_{abs} = \frac{W_a}{I_i} \quad C_{sca} = \frac{W_s}{I_i}$$

Usando 2.37 y 2.39 se obtiene una expresión para C_{abs} :

$$C_{sca} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{|\mathbf{X}|^2}{k^2} \sin \theta d\theta d\phi = \int_{4\pi} \frac{|\mathbf{X}|^2}{k^2} d\Omega \quad (2.44)$$

La cantidad $\frac{|\mathbf{X}|^2}{k^2}$ en ocasiones es llamada *diferencial de la sección eficaz de dispersión* y es denotado como $\frac{dC_{sca}}{d\Omega}$. Físicamente $\frac{dC_{sca}}{d\Omega}$ especifica la distribución angular de la luz dispersada: la cantidad de luz, por unidad de irradiancia incidente, dentro de una unidad de ángulo sólido en una dirección dada.

2.1.10. La teoría de Mie.

Quizá la teoría más importante y que tiene solución exacta es la del problema de absorción y dispersión para una esfera de radio e índice de refracción arbitrario. Esta teoría recibe el nombre de *teoría de Mie* pues fue Gustav Mie quien, en 1908, desarrolló esta teoría [11]. En ésta sección solo se presentarán algunos resultados de importancia que arroja la teoría, dejando para un apéndice, el apéndice A, el desarrollo detallado, el cual consiste en aplicar la teoría presentada en éste capítulo para un problema con simetría esférica.

¹ La expresión 2.41 para W_{ext} contiene integrales de la forma

$$\int_{-1}^1 e^{ikr\sigma} f(\sigma) d\sigma$$

en donde $\sigma = \cos \theta$, la cual se puede integrar por partes, obteniéndose así:

$$\frac{e^{ikr} f(1) - e^{-ikr} f(-1)}{ikr} + O\left(\frac{1}{k^2 r^2}\right)$$

siempre que la derivada $\frac{df}{d\sigma}$ esté acotada [11].

Lo más importante para nuestros propósitos son las secciones eficaces pues al tener una expresión analítica exacta permiten ser implementadas por distintos programas para calcular características de interés. Se tienen así las secciones eficaces de dispersión y de extinción:

$$C_{sca} = \frac{W_s}{I_i} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (2.45)$$

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_i} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}\{a_n + b_n\} \quad (2.46)$$

A partir de éstas expresiones se puede obtener, usando la fórmula (2.43) la sección eficaz de absorción.

2.2. El modelo de Drude.

Existen dos conjuntos de cantidades que suelen usarse para describir las propiedades ópticas de los materiales: el primero consiste en la parte real e imaginaria del índice de refracción complejo $N = n + ik$. Dicha cantidad ya se ha presentado en la discusión sobre propagación de ondas. El segundo conjunto consiste en la *función dieléctrica compleja* $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$, dicha cantidad ya se ha visto también con el nombre de permitividad compleja. Como se ha visto anteriormente, dichas cantidades están relacionadas y a veces es mejor considerar el índice de refracción y en otras ocasiones conviene usar mejor la función dieléctrica. Para nuestros fines usaremos la función dieléctrica compleja.

Al principio del siglo XX H. A. Lorentz desarrolló un modelo clásico para describir propiedades ópticas, dicho modelo consistió en considerar a los electrones y a los iones de materia como si fueran osciladores armónicos que estaban sujetos a una fuerza que consiste en los campos electromagnéticos aplicados. Siguiendo esta línea de pensamiento tomamos este modelo microscópico de materia polarizable como una colección de osciladores armónicos isotrópicos, idénticos e independientes. Se tiene así la ecuación de movimiento

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} + b \frac{d\mathbf{x}}{dt} + K\mathbf{x} = e\mathbf{E}_{local} \quad (2.47)$$

la cual corresponde a la de un oscilador armónico amortiguado y forzado. A partir de la ecuación se identifica a m con la masa de la partícula oscilante, b corresponde a la constante de amortiguamiento del resorte, mientras que K es la constante del resorte. Finalmente $e\mathbf{E}_{local}$ corresponde a la fuerza del campo aplicado sobre el resorte. La forma funcional que puede tener el campo eléctrico local puede ser arbitraria, matemáticamente hablando, sin embargo en las secciones anteriores se vio que bastaba con poner atención solamente a los campos armónicos pues todos los campos se podían ver como superposición de estos campos armónicos. Con esto en mente considérese que E_{local} es un campo armónico con frecuencia ω . Se tiene que la solución de la ecuación de movimiento consiste en una parte transitoria que, debido al amortiguamiento, desaparece y de una parte que es meramente oscilatoria. Se obtiene que esta parte oscilatoria es de la forma

$$\mathbf{x} = \frac{1}{\omega_0^2 - i\gamma\omega - \omega^2} \left(\frac{e}{m} \right) \mathbf{E} \quad (2.48)$$

en donde ω_0^2 es el cociente K/m y γ es el cociente b/m . Nótese que, a menos que γ sea nulo, el desplazamiento y el campo eléctrico presentan un desfase. Una vez que obtenido el desplazamiento, también se puede obtener el momento dipolar, pues se cumple que $\mathbf{p} = e\mathbf{x}$. Definimos como \mathfrak{N} al número de osciladores por unidad de volumen, se tiene entonces que $\mathbf{P} = \mathfrak{N}\mathbf{p} = \mathfrak{N}e\mathbf{x}$. Se tiene entonces que

$$\mathbf{P} = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - i\gamma\omega - \omega^2} \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (2.49)$$

donde se ha definido la *frecuencia del plasma* como $\omega_p^2 = \mathfrak{N}e^2/m\epsilon_0$. De la expresión anterior se tiene una ecuación similar a la mostrada en 2.9, por lo que finalmente se obtiene una expresión para la función dieléctrica, la cual es

$$\epsilon = 1 + \xi = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - i\gamma\omega - \omega^2} \quad (2.50)$$

Hasta este punto se ha llegado a la expresión de la función dieléctrica en el modelo de Lorentz; sin embargo, para nuestros propósitos, estamos interesados en la función dieléctrica de los conductores. La diferencia entre conductores y no conductores se debe a que la banda de valencia y la banda de conducción se encuentran solapadas en los conductores, mientras que esto no ocurre en los aislantes ni en los semiconductores. Otra característica de importancia es que los conductores presentan electrones libres.

Para encontrar la función dieléctrica de una colección de electrones libres simplemente se debe modificar el modelo de Lorentz de forma que el valor K sea nulo, teniéndose así la función dieléctrica [11]

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{i\gamma\omega + \omega^2} \quad (2.51)$$

Este es el *modelo de Drude* para las propiedades ópticas de un metal con electrones libres.

Rescatamos las tres cosas que son importantes de este modelo:

1. Se tiene un movimiento oscilatorio de los electrones.
2. Se presenta una frecuencia de resonancia.
3. Ya obtenida la función dieléctrica se puede sustituir para obtener todas las secciones eficaces que se discutieron anteriormente.

2.3. Emisión láser.

El objetivo de esta sección es describir de una manera breve los principios básicos del funcionamiento de un láser. Se empieza hablando acerca del medio activo de un láser para después explicar el fenómeno de inversión de población y finalmente describir los resonadores láser². Para que un láser pueda operar con normalidad se deben satisfacer tres condiciones:

1. Debe haber un *medio activo*. Un medio activo pueden ser los átomos de un gas, los iones que se encuentran en un líquido, también pueden ser formas cristalinas. Lo que caracteriza a los medios activos es que *emiten radiación en la parte visible del espectro electromagnético*.
2. Debe poder existir una *inversión de población*. Esta condición no ocurre de forma normal en la naturaleza sino que se crea en los láseres mediante un proceso de excitación llamado *bombeo*.
3. Para que la oscilación láser tenga lugar debe existir una forma de *retroalimentación*. Si este sistema no está presente el láser solo podría servir como un amplificador de luz de banda estrecha, pero no podría producir un haz altamente colimado y monocromático que es, al final de cuentas, lo que hace útil al láser.

² Una explicación mas a detalle puede encontrarse en [15], y en [13]

2.3.1. El medio activo.

Empezamos con un pequeño ejemplo, consideremos un espectrómetro de absorción el cual está equipado por un tubo de vidrio que contiene un gas. Por simplicidad consideraremos que los átomos de ese gas tienen solamente dos niveles de energía, el primero es el estado base E_0 y el segundo es el estado excitado E_1 . Ahora, un haz de luz blanca atraviesa el tubo de vidrio y es dispersada por el prisma del espectrómetro. Vemos que este espectro muestra unas líneas oscuras en el espectro de la luz blanca, la longitud de onda a la que ocurren dichas líneas oscuras está dada por

$$\lambda = \lambda_{01} = \lambda_{10} = \frac{c}{\nu_{10}} \quad (2.52)$$

en donde

$$\nu_{10} = \nu_{01} = \frac{E_1 - E_0}{h} = \frac{\Delta E_{10}}{h} \quad E_1 > E_0$$

la cual se sigue de la ecuación

$$\Delta E = h\nu$$

Los átomos del gas han sido estimulados por la radiación incidente de frecuencia ν_{10} y han sufrido una transición del estado base al estado excitado. Al remover el haz de luz observamos en la pantalla la emisión de luz con longitud de onda λ_{10} . Este proceso recibe el nombre de *absorción estimulada* y se requiere de una fuente de luz para que este proceso ocurra. En este momento podemos hacernos un par de preguntas ¿qué pasa con los átomos en el estado E_1 ? ¿puede este proceso de absorción continuar hasta que ya no queden átomos en el estado base? La respuesta a la primera pregunta ya se ha respondido un par de renglones arriba; la respuesta a la segunda pregunta es *no* esto no pasa, y esto se debe a que los procesos de emisión ocurren tan rápidamente que vuelven a llenar el estado base. Tan pronto como el átomo es excitado a un estado de mayor energía este emite luz y regresa a su estado base. Este proceso de emisión de luz puede ocurrir de dos formas, la primera es la *emisión estimulada* y requiere de una fuente externa de luz, la segunda ocurre sin necesidad de una fuente externa y recibe el nombre de *emisión espontánea*. El proceso de *emisión estimulada* es una parte esencial del funcionamiento de un láser y consiste en que, a diferencia de la emisión espontánea, los átomos radian luz que esta en fase con la fuente de luz estimulante. Esto significa que si un átomo es estimulado por una onda, la energía adicional que se libera en este proceso se suma constructivamente a la onda incidente incrementando así su amplitud.

Relaciones de Einstein.

Los tres procesos de transición explicados en la sección anterior ocurren en los átomos. En 1917 Einstein demostró que las tasas de estos procesos de transición están relacionados matemáticamente. La tasa promedio con la cual los átomos que se encuentran en el nivel de energía E_1 caen espontáneamente al estado base E_0 se denota por la constante A_{10} el cual recibe el nombre de *coeficiente de emisión espontánea de Einstein*. El recíproco de A_{10} es el tiempo que tarda en ocurrir esta transición $\tau_{10} = \frac{1}{A_{10}}$. Si N_1 denota la cantidad de átomos que se encuentran en el nivel de energía E_1 entonces el número de átomos por segundo que decae debido a emisión espontánea está dado por

$$\text{Tasa de transición debida a emisión espontánea} = N_1 A_{10} \quad (2.53)$$

El valor de A_{10} depende del tipo de átomo y de la transición que ocurra. Ahora, para que la absorción y la emisión estimulada tengan lugar debe haber una fuente de energía externa. Einstein postuló que el número de átomos que experimentan transiciones de absorción por segundo, es proporcional al número de átomos en el estado base N_0 y a la densidad espectral de la radiación de energía ρ_ν en la frecuencia de transición ν_{10}

$$\text{Tasa de transición debida a absorción estimulada} = N_0 \rho_\nu B_{01} \quad (2.54)$$

en donde la constante de proporcionalidad B_{01} es el llamado *coeficiente de absorción estimulada de Einstein*. Análogamente, la tasa a la cual el proceso de emisión estimulada toma lugar, medido en transiciones por segundo, está dado por

$$\text{Tasa de transición debida a emisión estimulada} = N_1 \rho_\nu B_{10} \quad (2.55)$$

La densidad de energía espectral del haz incidente está relacionada con la irradiancia del haz mediante la expresión $\rho_\nu = \frac{I_\nu}{c}$. Usando esta expresión podemos reescribir las ecuaciones 2.54 y 2.55 obteniendo así:

$$\text{Tasa de transición debida a absorción estimulada} = N_0 \rho_\nu B_{01} \quad (2.56)$$

$$\text{Tasa de transición debida a emisión estimulada} = N_1 \rho_\nu B_{10} \quad (2.57)$$

Asumiendo condiciones de equilibrio térmico los coeficientes de absorción estimulada y emisión estimulada son iguales

$$B_{01} = B_{10} \quad (2.58)$$

y el coeficiente de emisión espontánea está relacionado con el coeficiente de emisión estimulada mediante la fórmula

$$A_{10} = \frac{8\pi h \nu_{10}^3}{c^3} B_{10} \quad (2.59)$$

Las ecuaciones 2.58 y 2.59 se conocen como *relaciones de Einstein*.

Absorción y coeficiente de absorción de pequeña señal.

Recordemos la expresión 2.30. ΔI usualmente es negativa y corresponde a la atenuación del haz conforme se atraviesa el medio. Sin embargo bajo ciertas circunstancias ΔI puede ser positiva, esto es, un haz de luz incidente en la frecuencia correcta puede ser amplificado conforme viaja por el medio. Esta amplificación puede ser pensada como un proceso de absorción negativa. No es complicado imaginar como puede suceder este fenómeno de absorción negativa. Imaginemos que tenemos un gas con todos sus átomos en el nivel más alto de energía E_j . Es claro que en este caso ya no puede haber absorción, sin embargo puede haber emisión estimulada: una onda incidente de frecuencia ν_{ij} puede estimular los átomos y hacerlos radiar, esta energía es radiada a la misma frecuencia ν_{ij} y con la misma fase que la onda incidente y por lo tanto provocaría que ésta se amplificara. Se debe aclarar que no es necesario que los átomos se encuentren en el nivel más alto de energía para que esto ocurra simplemente se necesita que *el número de átomos en el nivel superior sea mayor al número de átomos en el nivel inferior*. Mostraremos que el coeficiente α es proporcional a la diferencia de las poblaciones de los dos niveles de energía y, por lo tanto, esta es negativa cuando dicha diferencia es negativa mostrando así que una condición necesaria para que ocurra la absorción negativa es que haya más átomos en el nivel superior de energía. Se tiene que el número de fotones n_{ij} perdidos por segundo mientras el haz viaja a través del medio es

$$-\frac{dn_{ij}}{dt} = \frac{I(z)}{c} N_i B_{ij} - \frac{I(z)}{c} N_j B_{ji} = B_{ij} (N_i - N_j) \frac{I(z)}{c} \quad (2.60)$$

donde N_i y N_j son el número de átomos en el nivel inferior y superior, respectivamente. Además B_{ij} y B_{ji} son el coeficiente de absorción estimulada y el coeficiente de emisión estimulada, respectivamente, de la transición entre dichos niveles de energía. La última parte de la igualdad en 2.60 se debe a 2.58. Por otro lado también se puede expresar la tasa de pérdida de fotones en término de los valores de la irradiancia de la siguiente manera

$$-\frac{dn_{ij}}{dt} = (I(z) - I(z + \Delta z)) \frac{A}{h\nu_{ij}} \quad (2.61)$$

donde la expresión entre paréntesis es la diferencia de la irradiancia antes y después de atravesar un elemento de gas de espesor Δz , A es el área transversal del haz. Igualando 2.60 y 2.61 se obtiene

$$(I(z) - I(z + \Delta z)) \frac{A}{h\nu_{ij}} = B_{ij}(N_i - N_j) \frac{I(z)}{c} \quad (2.62)$$

Tomando el límite cuando $\Delta z \rightarrow 0$ se puede reescribir 2.62 como

$$- \frac{dI}{dz} \Delta z \frac{A}{h\nu_{ij}} = B_{ij}(N_i - N_j) \frac{I(z)}{c} \quad (2.63)$$

Finalmente, sustituyendo 2.31 en la ecuación anterior para poder eliminar $I(z)$. Despejando α

$$\alpha = \frac{N_i - N_j}{A\Delta z} \frac{h\nu_{ij}}{c} B_{ij} = (\mathcal{N}_i - \mathcal{N}_j) \frac{h\nu_{ij}}{c} B_{ij} \quad (2.64)$$

donde $\mathcal{N}_i = \frac{N_i}{A\Delta z}$ y $\mathcal{N}_j = \frac{N_j}{A\Delta z}$ representan el número de átomos por unidad de volumen, o *densidad de población*, de los dos niveles de energía. La ecuación 2.64 da la conexión entre el coeficiente de absorción α y la diferencia de poblaciones. Normalmente ocurre que $\mathcal{N}_i > \mathcal{N}_j$ lo cual hace que α sea una cantidad positiva y ocurra la absorción. Sin embargo, suponiendo que se crea una situación donde $\mathcal{N}_i < \mathcal{N}_j$ entonces α sería negativo y la cantidad $(-\alpha z)$ que se encuentra en 2.32 es positiva lo cual hace que la irradiancia del haz vaya incrementándose conforme a la distancia de acuerdo a la ecuación

$$I(z) = I(0)e^{\beta z} \quad (2.65)$$

en donde β es el *coeficiente de absorción de pequeña señal*. Normalmente el número de átomos en el nivel inferior es menor al número de átomos del nivel superior, sin embargo es posible revertir esto a través de un proceso conocido como *bombeo* creando así una condición llamada *inversión de población*.

2.3.2. Bombeo láser. Inversión de población.

La amplificación de luz requiere inversión de población, la cual constituye una distribución anormal de los átomos en sus niveles de energía. Para entender como puede ser lograda la amplificación de luz se debe saber como se distribuyen normalmente los niveles de energía, por eso es necesario hablar un poco de mecánica estadística.

El principio de Boltzmann y la población de los niveles de energía.

Consideremos una sustancia, de preferencia un gas, en equilibrio térmico. La mayoría de los átomos del gas tienen configuraciones electrónicas correspondientes al estado base. Una pequeña fracción de los átomos se encuentran en estados excitados, esto debido a que la energía térmica disponible puede inducir transiciones a niveles mas altos. Conforme aumenta la temperatura hay más energía térmica disponible y esta fracción de átomos excitados tiende a ser mayor. El *Principio de Boltzmann* establece que una fracción de átomos promedio, pueden ser encontrados en un estado de energía dada una temperatura en equilibrio. Matemáticamente

$$\frac{N_i}{N_0} = \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (2.66)$$

en donde N_i es el número de átomos en el estado excitado, N_0 es el número de átomos en el estado base, E_i es la energía del estado excitado, T es la temperatura absoluta y $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K es la constante de Boltzmann. De esta fórmula podemos deducir una fórmula más general

$$\frac{N_i}{N_j} = \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta E_{ji}}{kT}\right) \quad (2.67)$$

Consideremos un par de casos extremos: cuando $\Delta E \ll kT$ y cuando $\Delta E \gg kT$. En el primer caso, el caso de alta temperatura, el cociente 2.67 es cercano a la unidad y la población en el nivel E_i es similar a la población en el nivel E_j . En el caso donde E_i es el estado base entonces 2.67 nos dice que los estados de energía pequeña, comparado con kT , están poblados casi en la misma cantidad que el estado base. En el segundo caso, el caso de baja temperatura, el cociente 2.67 es muy pequeño y prácticamente no hay átomos en los niveles superiores.

Logrando la inversión de población.

Se puede ver en 2.67 que conforme se va incrementando T , N_j se asemeja a N_i pero nunca lo excede. Bajo condiciones de equilibrio térmico la población de los niveles superiores nunca será mayor que la de los niveles inferiores ¿cómo se logra la inversión de población entonces? la respuesta es simple: los átomos en el medio láser deben ser excitados, o *bombeados*, a una distribución fuera de equilibrio esto a través de la aplicación de energía mediante una fuente externa. Una vez lograda la inversión de población la amplificación de luz por emisión estimulada puede ocurrir. En los siguientes dibujos se ilustra como es el bombeo en sistemas que constan de tres y cuatro niveles.

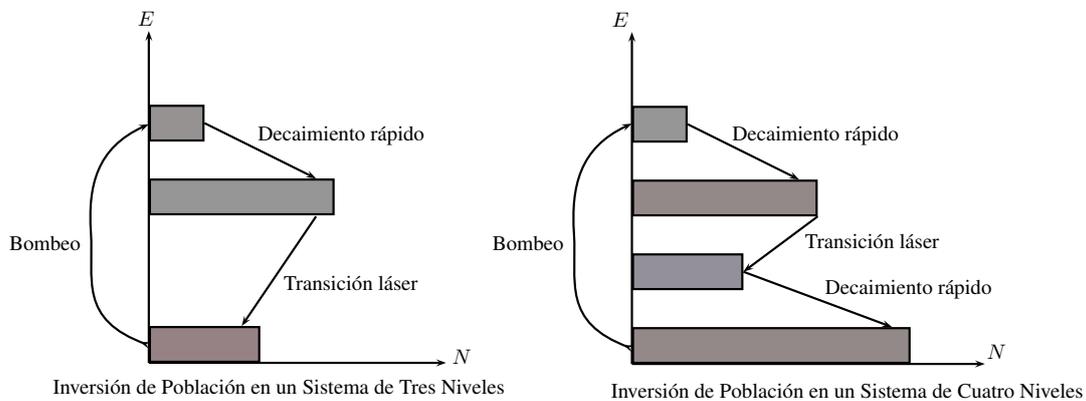


Figura 2.4: Inversión de población para sistemas de tres y cuatro niveles.

2.3.3. El resonador láser.

La amplificación directa por medio del principio de emisión estimulada es prácticamente solo para algunos materiales específicos, esto se debe a que la cantidad de amplificación provista por el medio activo es medida en fracciones de un porcentaje de la distancia que la luz recorre. Esta limitación es solventada en la mayoría de los láseres por medio del uso de espejos, que hacen que la luz sea reflejada y así logre recorrer la mayor cantidad de distancia posible. Con un arreglo como el anterior descrito la longitud efectiva del medio de amplificación es muchas veces mas grande que la longitud del láser. Estos arreglos reciben el nombre de *resonadores láser*³. Pongamos un ejemplo: un láser que tiene un espejo que refleja el 100% de la luz que incide sobre él de un lado, y del otro un espejo con una reflectancia de 98% tiene una longitud efectiva de aproximadamente 50 veces la distancia que separa los espejos.

³ En algunos textos se les suele llamar también *cavidades láser*

Capítulo 3

Desarrollo experimental.

El capítulo está dedicado a describir en qué consiste cada uno de los procesos necesarios para realizar el experimento de este trabajo, desde la implantación de iones en los sustratos, hasta la irradiación láser. Se comienza describiendo la implantación de iones, para después hablar sobre cómo obtienen los espectros de RBS de las muestras. Se habla también de las características de la matriz de zafiro con la que se trabajó y además de cómo se llevan a cabo los tratamientos térmicos para poder obtener nanopartículas en el zafiro. Posteriormente se describe el proceso de irradiación láser y el de absorción óptica para finalizar con el procedimiento para obtener las imágenes de microscopía en algunas muestras. En éste capítulo también se mencionan las condiciones a las cuales se realizaron los experimentos en cada una de las fases correspondientes.

3.1. Implantación de iones.

La implantación de iones en las muestras de zafiro se realizó en el acelerador Pelletron del Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM), para entender como se hace la implantación de iones es necesario entender como funciona el acelerador Pelletron del IFUNAM.

3.1.1. El acelerador Pelletron 9SDH-2 del IFUNAM.

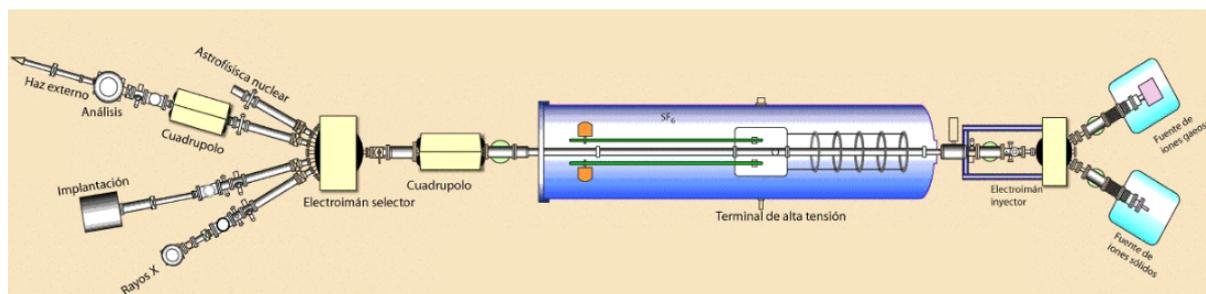


Figura 3.1: Esquema del acelerador Pelletron del IFUNAM. Imagen tomada de [16]

El acelerador de partículas Pelletron del IFUNAM [17] [16] es un acelerador electrostático de tipo Tándem de 3 MV modelo 9SDH-2 fabricado por la *National Electrostatics Corporation* (NEC). De la figura 3.1 se observa que el acelerador se divide en tres partes: la primera es la fuente de iones, la segunda es el tubo donde se lleva a cabo la aceleración de partículas; la última parte corresponde a las salidas, en este caso solo nos interesan la salida a la cámara de implantación y la salida a la línea de análisis.

Para producir haces de iones negativos el acelerador cuenta con dos fuentes externas, la primera es una fuente *NEC Alphasross* la cual funciona mediante radiofrecuencia logrando así ionizar gases, sin embargo los iones producidos por esta fuente son positivos, así que deben

pasar por otro proceso para obtener iones negativos, dicho proceso consiste en hacer pasar a los iones por un gas de rubidio, el cual cede electrones fácilmente obteniendo así iones negativos. La segunda fuente es conocida como *SNICS* (*Source of Negative Ions by Cesium Sputtering*) la cual funciona mediante erosión iónica [4] [9] de cátodos sólidos por medio de gases de cesio. Los iones producidos por la fuente son negativos [16].

Ambas fuentes de iones se encuentran a 30° del eje del acelerador. Después de ser extraídos por medio de campos eléctricos los iones pasan por un electroimán que desvía el haz de iones y los conduce al interior del tubo acelerador, también pasan por un monitor de perfil de haces, BPM (*Beam Profile Monitor*) por sus siglas en inglés, que monitorea la forma y la sección del haz. Una vez que ha pasado por el BPM el haz pasa por una lente Einzel electrostática la cual enfoca el haz. Finalmente el haz pasa por una caja de Faraday que mide la intensidad de corriente antes de entrar al tubo acelerador.

Una vez listo el haz este se introduce al tubo acelerador donde se encuentran unos anillos equipotenciales cuyo voltaje positivo, va aumentando. La terminal de alto voltaje se encuentra a la mitad del tubo acelerador y la magnitud del voltaje utilizado es del orden de megavolts, MV. El acelerador permite obtener una diferencia de potencial de hasta 3 MV. La terminal de alto voltaje se carga mediante dos cadenas, estas cadenas están formadas por barras de metal y plástico que se van alternando. Estas barras tienen el nombre de *Pellets*, de ahí el nombre del acelerador. Las cadenas sirven para transportar la carga y dicha composición de barras de metal y plástico, a diferencia de las bandas aislantes usadas en los aceleradores Van de Graaff, hace que el transporte de carga sea más eficiente por lo que el voltaje en la terminal es más estable. Una vez que los iones negativos han sido acelerados hasta la terminal pasan por un gas de nitrógeno N_2 en donde pierden algunos de sus electrones y se convierten en iones positivos, este proceso recibe el nombre de *stripping*. Dado que la carga de los iones ha cambiado estos son repelidos por la terminal, por lo que son acelerados nuevamente. Después de la terminal se encuentran más anillos equipotenciales los cuales, a diferencia de los primeros anillos, tienen un voltaje que va disminuyendo hasta llegar a cero en la salida del tubo acelerador. Dado su funcionamiento, el Pelletron es un acelerador que funciona por doble aceleración. Finalmente, los iones salen con una energía dada por la expresión

$$E = (n + 1)eV \quad (3.1)$$

donde e es la carga del electrón, V es el voltaje de la terminal y n es el número de electrones perdidos por medio del *stripping*. El modelo del acelerador que se encuentra en el IFUNAM es el 9SDH-2. Ya que se trabaja con un voltaje bastante alto el tubo acelerador se encuentra presurizado con hexafluoruro de azufre (SF_6) que sirve como gas dieléctrico.

Una vez que el haz ha abandonado el tubo acelerador se encuentra en la salida de éste otra caja de Faraday y otro electroimán que selecciona iones de una determinada energía. Es así como un cuadrupolo y el imán selector se encargan de dirigir el haz de iones a las líneas deseadas.

La línea de implantación se encuentra a 15° del eje del tubo acelerador. Al entrar el haz a la cámara de implantación este es colimado y dirigido hacia el sustrato que se quiere implantar. Para asegurarse que la implantación sea llevada a cabo de la manera más homogénea posible el haz de iones es barrido por medio de dos pares de placas deflectoras. Para mantener el sustrato a temperatura ambiente el portablancos cuenta con un sistema de circulación de agua.

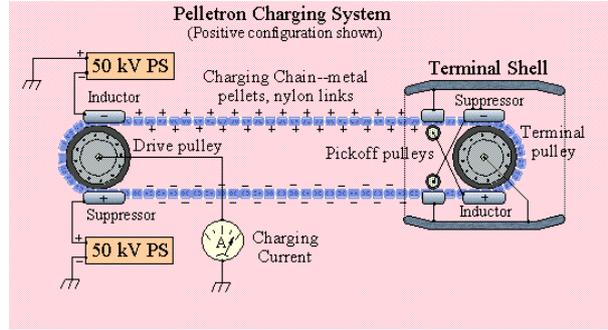


Figura 3.2: Sistema de carga del acelerador Pelletron. Imagen tomada de [16]

3.2. Retrodispersión de Rutherford.

En la figura 3.3 se muestra un diagrama del dispositivo experimental para obtener espectros de RBS. En la sección anterior se describió cómo se aceleran los iones en el Pelletron, para realizar esta técnica de análisis el acelerador provee un haz de iones de helio con energía de alrededor de 2 MeV, esta fue la energía a la cual fueron implantados los iones de plata (sustratos AA y BB), o de 4 MeV, la cual fue la energía con la cual fueron implantados los iones de oro después de que el sustrato fue implantado con iones de plata (sustrato CC). Dicha diferencia de energía se traduce, como se verá, en que los anchos de las distribuciones de los metales son menores conforme se aumenta la energía. Este haz se hace incidir sobre una muestra que se encuentra en una cámara de dispersión que se encuentra al vacío. El ángulo en el que incide el haz se encuentra a 8° con respecto a la normal de la muestra, esto para evitar efectos de *channeling*. El efecto de *channeling* se da cuando una partícula cargada incide sobre un objetivo que no es homogéneo e isotrópico haciendo que muchas cantidades físicas, entre ellas el poder de frenado y la cantidad de iones retrodispersados, sean fuertemente dependientes de la orientación del material [5].

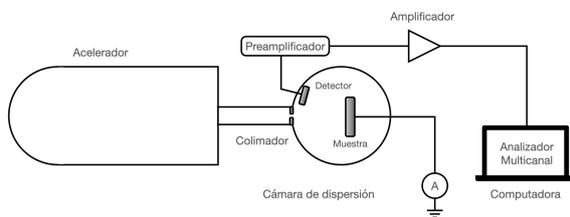


Figura 3.3: Dispositivo Experimental para RBS.

asociada a otro canal con un intervalo de energía adecuado. Esta última observación nos permite hacer una conversión de canales a energías de las señales, y por ende la energía de los iones retrodispersados. Así se tiene al final una gráfica del número de iones retrodispersados, *Normalized Yield*, en función del número de canal, *Channel* al que corresponde su energía.

Finalmente es en ésta última parte en la que se obtiene el espectro de RBS de la muestra en la cámara.

Obtenidos los archivos correspondientes a los espectros de RBS éstos se analizaron con un programa llamado RUMP [18], el cual es un programa que se puede descargar de forma gratuita. RUMP está diseñado específicamente para el análisis y la simulación de datos de retrodispersión de Rutherford. El procedimiento para analizar un espectro de RBS es el siguiente: el programa acepta archivos en formato *.spt*. Una vez cargado el archivo éste puede ser visualizado, pero, quizá lo más importante, puede ser calibrado de forma que se puedan calcular datos importantes del espectro, como por ejemplo la *afluencia* y la profundidad a la cual se encuentran implantados los iones. La afluencia es el número de átomos implantados por unidad de área. El programa ofrece una amplia variedad de parámetros a variar para poder ajustar un espectro de RBS.

RUMP ofrece dos formas para calcular la afluencia de un elemento en un espectro de RBS: la primera es aproximando una curva gaussiana al espectro; este método es posible de aplicar cuando la forma del espectro es similar a una curva gaussiana. El segundo método es a partir de una simulación usando capas de determinado grosor y composición elemental; este método es el adecuado cuando el espectro ya no presenta una forma determinada parecida a alguna curva familiar. Durante los experimentos de éste trabajo se aproximó una curva gaussiana para la afluencia cuando las muestras fueron recién implantadas, mientras que se usaron capas para estimar la afluencia de las muestras una vez que éstas fueron irradiadas pues los espectros de

Dentro de la cámara se encuentra, a un ángulo de 167° un detector de barrera superficial. Conectado al detector hay un preamplificador que envía una señal a un amplificador el cual, finalmente, transfiere la señal a un analizador multicanal. Es aquí donde las señales son separadas y enviadas a distintos canales de acuerdo a su energía. Estos canales admiten solamente determinado rango de energía, así que a una señal se le asocia un canal si su energía se encuentra en el rango determinado por el canal, en caso de no ser así la señal es

RBS ya no presentaban una forma gaussiana. Una vez aproximada la distribución de iones la afluencia corresponde al área bajo la curva de dicha distribución, mientras que la profundidad de los iones en el sustrato corresponde a la media de la distribución. Es importante mencionar que los espectros de RBS arrojan información sobre la distribución espacial de los iones implantados en el sustrato y no sobre si estos iones se encuentran formando o no nanopartículas.

Finalmente se debe mencionar que como todo programa de simulación, éste logra aproximar espectros experimentales a partir de unas tablas donde se encuentran los poderes de frenamiento de los elementos que son usados comúnmente en experimentos de retrodispersión. Típicamente estas tablas contribuyen al valor de la incertidumbre en un 5 % del valor obtenido [18]. También RUMP permite al usuario ingresar sus propios valores para los poderes de frenamiento.

3.3. Zafiro sintético.

La matriz sobre la cual fueron implantados los iones metálicos fue zafiro monocristalino $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ comprados a Guild Optical Associates. Éstos sustratos de zafiro tienen un área de $400 \pm 0.25 \text{ mm}^2$ y un grosor de $10 \pm 5 \text{ mm}$. Justo la estructura monocristalina de la matriz de zafiro es la razón por la cual el haz de iones durante la implantación no incide de manera perpendicular a la matriz, para evitar el efecto de *channeling*. Éstos sustratos están pulidos a espejo y son, como se verá en los experimentos, transparentes desde el ultravioleta hasta el infrarrojo.

La forma en la que se trabajó el zafiro sintético fue que se implantó el sustrato completo, el sustrato AA y BB se implantaron con iones de plata, mientras que el sustrato CC. Luego de ser implantados fueron llevados al Laboratorio de Preparación de Muestras del Instituto de Física en donde se partieron a la mitad, para ser sometidos a procesos distintos y así compararlos. Los sustratos fueron cortados usando una cortadora BUEHLER modelo Isomet 1000 fijando el zafiro en un soporte, el disco para cortar el zafiro fue un disco de diamante a una velocidad de 300 revoluciones por minuto.

3.4. Tratamiento térmico.

En los experimentos se requirió que algunas muestras fueran calentadas a ciertas temperaturas y en atmósferas específicas. Este tratamiento térmico se realizó en el Laboratorio de Preparación de Muestras del Instituto de Física. Dicho laboratorio cuenta con un horno tubular *Thermolyne Modelo F9300*.

Para calentar una muestra ésta se debe de colocar dentro del tubo de cuarzo del horno. El sistema del horno puede programarse de forma que se pueda modificar la rampa de ascenso de temperatura. Una vez que se ha alcanzado la temperatura deseada ésta se mantiene por determinado tiempo dependiendo de las necesidades del usuario. Para más detalles sobre el uso y las funciones del horno se puede consultar el manual del dispositivo [19]. En algunos casos algunas muestras fueron horneadas ante determinadas atmósferas, lo que esto quiere decir es que dentro del tubo en donde se encuentra la muestra que se está calentando hay un flujo de distintos gases pues el horno permite que entren gases por las tapas de los tubos de éste. El caso en que el interior del tubo contiene aire del medio ambiente corresponde a una *atmósfera oxidante*. Por otro lado si se ingresa una mezcla de gases hidrógeno (H_2) y nitrógeno (N_2) por medio de un dispositivo adicional entonces se dice que se trata de una *atmósfera reductora*. En el caso del horno del Laboratorio de Preparación de Muestras el dispositivo que se encarga de ingresar los gases es un *Microcontrolador de Gas (MGC) Tipo 647C*.

Para este trabajo todas las muestras que se sometieron a tratamiento térmico se hornearon con una atmósfera reductora, la cual consistió en una mezcla del 50 % de hidrógeno y 50 % de nitrógeno. La razón de elegir ésta atmósfera es que en trabajos anteriores [20] se ha observado que dicha atmósfera reductora favorece la formación de plasmones.

3.5. Irradiación láser.

La parte central del experimento consiste en la irradiación con pulsos cortos de láser, la cual se realizó en el Laboratorio de Óptica No Lineal del Instituto de Física. Fue aquí donde las distintas muestras fueron irradiadas con pulsos cortos de láser cuyo FWHM (*full width at half maximum* que en español significa el ancho de la altura media) es de 6 ns. El láser que se usó para irradiar la muestra fue un láser *Nd:YAG NL313 Marca EKSPLA*. Este láser tiene como medio activo un cristal de granate de ytrio y aluminio dopado, dicho cristal se encuentra con impurezas de neodimio, de ahí el nombre Nd:YAG. El láser emite a una longitud de onda de 1064 nm (infrarrojo). Una de las características de este láser [21] es que cuenta con cristales no lineales que le permiten dividir por dos, por tres y por cuatro la longitud de onda del haz obteniendo así longitudes de onda de 532 nm, 355 nm y 266 nm.

Para este experimento solo se utilizaron las longitudes de 1064 nm y 532 nm. Se eligió irradiar a 532 nm ya que al hornear las muestras se forma un plasmón cuyo máximo se encuentra cerca de dicha longitud por lo que al irradiar a dicha longitud el plasmón debe de sufrir alguna modificación. Por otro lado, se irradió a 1064 nm pues ésta longitud corresponde a luz infrarroja la cual al impactar con el sustrato aumenta la temperatura de éste y puede favorecer la creación de un plasmón en las muestras que no se hornean simulando así un tratamiento térmico.

Ya explicadas las características del láser se describe el arreglo experimental del proceso de irradiación láser. Para las irradiaciones a 1064 nm el arreglo es simple: el haz láser sale con un ancho de spot de aproximadamente 12 mm [21] y posteriormente es desviado 90° con un espejo a 45°. Antes de incidir sobre la muestra el láser atraviesa un colimador de $9.0 \pm 0.3 \text{ mm}^2$ que se encuentra pegado a la muestra, así el área de incidencia sobre la muestra es el mismo que el del colimador. El resto del haz que atraviesa la muestra es detenido con un sensor *J-50MB-YAG Marca COHERENT*. Para las irradiaciones a 532 nm el proceso es similar, solo que ahora entre el espejo y la muestra se coloca una lente plano convexa de vidrio cuya distancia focal es de $15.0 \pm 0.05 \text{ cm}$ y cuya distancia a la muestra fue de $23.0 \pm 0.05 \text{ cm}$. Nuevamente se usó un colimador de $3 \times 3 \pm 0.5 \text{ mm}^2$ sobre la muestra. La lente fue puesta para poder controlar el ancho del haz. El arreglo experimental se presenta en la figura 3.4.

Es así como se irradiaron distintas zonas en cada una de las muestras siendo 10 zonas correspondientes al sustrato AA, 5 por cada mitad, y 2 zonas correspondientes a la muestra BB, una por cada mitad. Para el sustrato CC fueron 5 zonas en total, 2 para una mitad y 3 para la otra mitad. En el apéndice B se presentan dos diagramas que resumen los procesos a los que fueron sometidos cada uno de los sustratos.

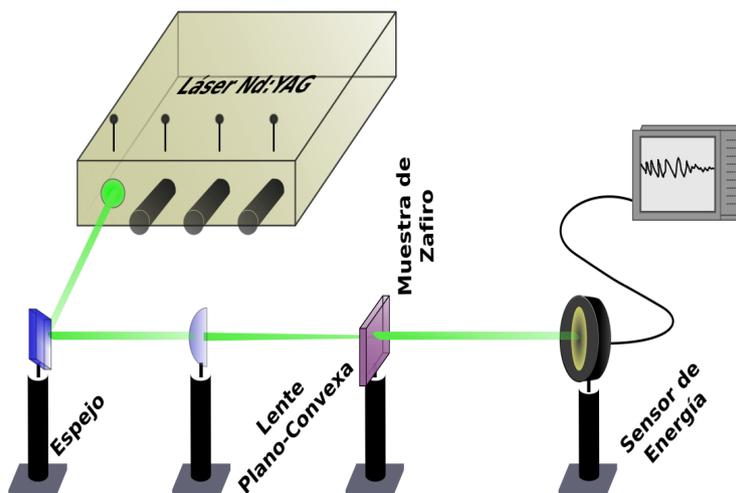


Figura 3.4: Arreglo experimental utilizado durante la irradiación de la muestras de zafiro. En este caso se presenta el arreglo utilizado en la irradiación a 532 nm; el arreglo en la irradiación a 1064 nm es igual solo que ahora no hay lente.

Es importante mencionar que el láser admite 23 modos de energía siendo E01 el modo de energía mínima y E23 el modo de máxima energía disponible. En todos los experimentos realizados se utilizaron algunos modos de energía y además se usaron dos longitudes de onda distintas para irradiar las muestras. Por estas razones vale la pena tener en cuenta el valor de energía corresponde a cada uno de los modos usados. Se debe tener en mente que estos valores de energía dependen de muchas condiciones del láser, como por ejemplo la temperatura del láser, pues conforme la temperatura aumenta la energía empieza a fluctuar más comparado a cuando la temperatura se encuentra cerca de los 28°C, sin embargo el láser cuenta con un sistema de refrigeración que garantiza que la temperatura se mantenga alrededor de los 28°C. Otro factor que altera los valores es el número de pulsos, ya que conforme el número de pulsos aumenta los valores de energía presentan una dispersión menor, esto es debido a que conforme el número de pulsos aumenta la estadística es mejor. Finalmente, conforme la longitud de onda del haz se va doblando los pulsos tienen menor energía. En el cuadro 3.1 se presentan los valores correspondientes a cada modo de energía y a la longitud de onda correspondiente.

Cuadro 3.1: Energías promedio correspondientes a algunos modos de energía del láser en las longitudes de onda trabajadas.

Modo de energía	Longitud de onda 532 nm		Longitud de onda 1064 nm	
	Energía promedio [mJ]	σ [mJ]	Energía promedio [mJ]	σ [mJ]
E01	62.3	10.8	572	1.87
E05	76.2	8.99	NA	NA
E10	87.1	13.5	964	2.48
E15	95.9	17.5	NA	NA
E23	NA	NA	1200	2.7

Algo que nos interesa saber cuando las muestras son irradiadas con pulsos láser es cómo es

la temperatura, y eso se explica por medio de la ecuación de difusión del calor

$$\nabla^2 T(\bar{x}, t) = \frac{1}{\alpha_d} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.2)$$

donde $T(\bar{x}, t)$ es la temperatura en un punto (x, y, z) del espacio y en el tiempo t y $\alpha_d = \frac{\kappa}{c_p \rho_0}$ es el coeficiente de difusividad. Ésta ecuación se puede resolver fácilmente usando la solución fundamental de la ecuación [22], resultando así que la función T es una función gaussiana cuya dispersión evoluciona a lo largo del tiempo:

$$T(x, t) = \frac{Q}{8(\pi\alpha_d t)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4\alpha_d t}\right) \quad (3.3)$$

La deducción completa de la solución puede consultarse en [22]. Lo importante de la ecuación del calor es la llamada *longitud de difusión térmica*, la cual mide cuánto ha viajado el calor después de un tiempo t . Ésta cantidad se define como

$$l = \sqrt{\frac{\kappa t}{\rho_0 c_p}} \quad (3.4)$$

siendo κ la conductividad térmica, ρ_0 la densidad y c_p el calor específico. Calculemos l para el zafiro a un tiempo igual al FWHM del pulso láser. Usando las características del zafiro que provee el proveedor [23] $\kappa = 40$ W/mK, $c_p = 750$ J/Kg K, $\rho_0 = 3.985$ Kg/m³ y un tiempo de 6 ns se obtiene que $l = 283$ nm. Dicha longitud es mayor a la distancia entre nanopartículas lo cual hace que las condiciones sean similares a las presentadas en [24] por lo que el pulso láser principalmente eleva la temperatura de las nanopartículas que, conforme aumenta la energía del pulso, alcanzan su punto de fusión provocando así la difusión de éstas en el zafiro.

3.6. Absorción óptica.

Después de cada proceso de irradiación, e incluso antes de empezar a irradiar una muestra se obtuvieron espectros de absorción óptica de las zonas de interés en cada muestra y éstas fueron comparadas con los espectros de absorción óptica de las muestras antes de empezar la irradiación. Esta parte del experimento también se realizó en el Laboratorio de Óptica No Lineal del Instituto de Física. El arreglo experimental consiste en una fuente de luz, en este caso se uso una fuente de luz *DH-2000-BAL Marca Ocean Optics*. Esta fuente de luz funciona con dos lámparas que en conjunto logran un amplio espectro que va desde los 190 nm hasta los 1100 nm aproximadamente [25]. Para ésto, la fuente de luz cuenta con dos lamparas, la primera es de halógeno la cual emite luz visible e infrarroja, mientras que la lampara de deuterio se encarga de emitir en el ultravioleta. La luz sale de la fuente y es transportada por medio de fibras ópticas. Se usó una fibra óptica *QP600-1-UV/VIS* de 600 μ m de diámetro; una vez fuera de la fibra se encuentra la zona de la muestra la cual es atravesada por el haz para después volver a entrar a otra fibra óptica, en este caso, *QP400-1-UV/VIS* ahora de 400 μ m de diámetro. La salida de la fibra está conectada al espectrómetro *HR2000+ Marca Ocean Optics* cuya salida está conectada a una computadora. En la figura 3.5 se muestra el arreglo experimental utilizado para la obtención de los espectros de absorción óptica.

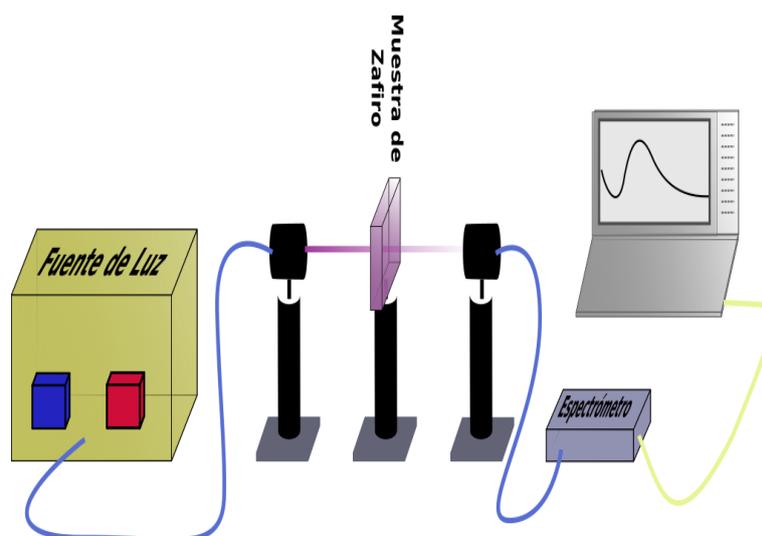


Figura 3.5: Arreglo experimental utilizado para medir la absorción óptica de las distintas muestras trabajadas.

Para entender el funcionamiento interno del espectrómetro nos apoyamos de la figura 3.6 la cual fue tomada de [25].

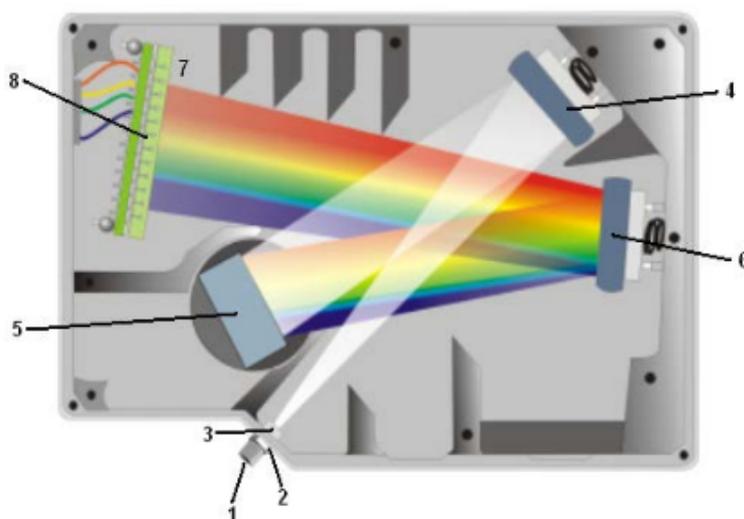


Figura 3.6: Componentes internos del espectrómetro *HR2000+*. La imagen fue tomada de [25]

En la figura 3.6 se observan algunos números, los cuales corresponden a las piezas que componen el espectrómetro. Se tiene así que:

1. Es el conector SNA.
2. Es una rendija que regula la cantidad de luz que entra al aparato y regula la resolución del espectrómetro.
3. Es un filtro que restringe la radiación óptica a longitudes de onda determinadas.
4. Es un espejo colimador encargado de enfocar el haz de luz antes de pasar a otra rendija.
5. Es una rendija donde se difracta la luz y se dirige hacia un espejo que enfocará el haz nuevamente.

6. Es un espejo que enfoca el haz difractado.
7. Es una colección de lentes detectoras. Este componente es opcional y sirve para enfocar la luz del tamaño de la rendija de difracción y el tamaño del CCD.
8. Es el CCD el cual se encarga de transformar la señal óptica en una señal digital para posteriormente ser tratada en una computadora.

El espectrómetro cuenta con un programa llamado *Spectra-Suite*® el cual permite medir distintas propiedades de un material, en este caso se está interesado en la absorbancia de las muestras. Al iniciar la medición de absorbancia el programa debe tomar un espectro de referencia para calibrar y filtrar el ruido para los espectros posteriores, ésta corresponde a la línea base. En este caso se usó el aire como línea base. Posteriormente el programa permite elegir varias propiedades antes de obtener un espectro, por ejemplo el tiempo de integración y un valor llamado boxcar. El primero hace referencia al tiempo que toma el espectrómetro para promediar el espectro y mostrarlo, el segundo hace referencia a como se toman los datos para poder suavizar la curva. Durante todos los experimentos se usaron tiempos de integración menores a 15 ms y un valor nulo del boxcar. Los espectros de absorción que se obtienen a partir del espectrómetro corresponde a gráficas de la densidad óptica en función de la longitud de onda. Recordemos que la densidad óptica se define como la absorbancia por unidad de longitud.

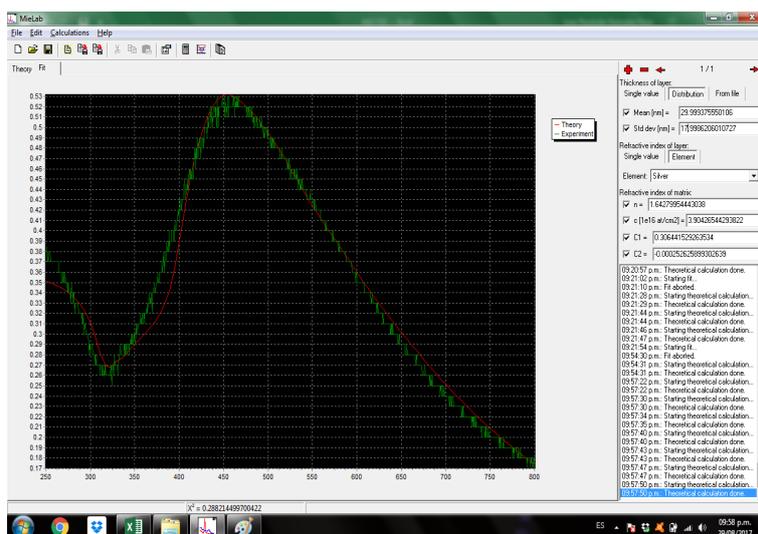


Figura 3.7: Interfaz gráfica de usuario del programa MieLab.

Una vez que se tienen los archivos correspondientes a los espectros de absorción óptica, estos fueron aproximados usando un programa llamado MieLab. Todos los detalles sobre este programa se pueden encontrar en [26]. MieLab es un programa que puede descargarse gratis en [27]. En resumen MieLab funciona de la siguiente manera: el programa recibe un archivo cuyo formato es .csv; una vez cargado el archivo se muestra el espectro de éste. A partir del espectro cargado el usuario puede aproximar un espectro teórico dando un par de parámetros de las nanopartículas:

- Se pueden ingresar el radio promedio de las nanopartículas, así como su desviación estándar.
- El índice de refracción del sustrato en el que se encuentran implantadas las nanopartículas.
- El programa permite que el usuario ingrese el índice de refracción de las nanopartículas así que se pueden ingresar los valores del índice de refracción, parte real e imaginaria.

Por otra parte, el programa ya tiene precargadas algunas bases de datos para ciertas nanopartículas, por ejemplo plata, oro y algunas aleaciones de estos.

- Finalmente, el programa admite también el valor de la afluencia de nanopartículas presentes en el sustrato.

En la figura 3.7 se muestra la interfaz de usuario del programa. El valor del índice de refracción fue de 1.76 el cual corresponde al índice de refracción del zafiro. Las hipótesis que sustentan el funcionamiento del programa MieLab son dos [26]:

- Las partículas no presentan interacción y son independientes. Ésta hipótesis no siempre se cumple pues si la densidad de nanopartículas es alto claramente habrá interacciones eléctricas entre nanopartículas.
- La distribución de dichas partículas obedece una distribución gaussiana.

Finalmente se debe mencionar que el programa cuenta también con una opción para ajustar mejor el espectro teórico a partir de repetidas iteraciones y optimizando un par de cantidades y estadísticas [26] además de permitir un ajuste sobre una curva lineal o de segundo grado. Como se mencionó con RUMP, estos programas realizan simulaciones a partir de datos que ya se encuentran cargados, en el caso de MieLab las aproximaciones se hacen a partir de una tabla que contiene los valores de las funciones dieléctricas [26]. Como se vio en la sección del modelo de Drude, el valor de la función dieléctrica, 2.51, sí depende del tamaño de las nanopartículas y el programa lo tiene en cuenta al momento de aproximar espectros.

3.7. Microscopía electrónica de barrido, SEM, y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, EDS.

Una técnica de análisis adicional utilizada para determinar el radio de las nanopartículas en algunas muestras fue el de Microscopía Electrónica de Barrido, SEM por sus siglas en inglés. Esto se realizó en el Laboratorio Central de Microscopía (LCM) del Instituto de Física de la UNAM.

El proceso de preparación de las muestras que se debe realizar antes de ingresar al microscopio consistió en cortar un fragmento de la muestra, el cual se va a analizar; las muestras fueron cortadas en el Laboratorio de Preparación de Muestras con una cortadora *BUEHLER modelo Isomet 1000*. Todas las muestras fueron cortadas de tal forma que la implantación de metales fue perpendicular al haz de electrones del microscopio.

Una vez que se tiene un fragmento de la muestra es colocada en un cilindro metálico el cual tiene cinta adhesiva de carbón, esto para poder fijar el fragmento al cilindro. Para evitar la acumulación de electrones sobre el fragmento de la muestra, dado que el zafiro es un material dieléctrico, éste es aterrizado al cilindro de metal mediante una película delgada de carbón se coloca por medio de evaporación en una cámara de vacío. Este procedimiento se llevó a cabo en el Laboratorio Central de Microscopía.

Después del proceso el fragmento de la muestra ya está listo para ser metido en el microscopio. El microscopio usado para los fragmentos de las muestras fue un microscopio marca *JEOL, modelo JSM-7800*. Al ingresar el fragmento a la cámara se procede a hacer vacío, en este caso el vacío es de alrededor de 9.6×10^{-5} Pa. El funcionamiento de los microscopios electrónicos de barrido es similar por lo que se describirá en términos generales el funcionamiento de estos [28] [29]. Para empezar se debe de tener una fuente de electrones las cuales pueden ser filamentos de tungsteno, LaB_6 o una punta de emisión de campo de tungsteno. Una vez que se tienen los electrones estos son acelerados mediante una diferencia de potencial, el cual es típicamente de alrededor de 30 kV. Una vez acelerado el haz este se enfoca mediante lentes magnéticas. Arriba de la muestra que se desea observar se encuentran algunas lentes, por lo

general dos o tres, cuyo fin es condensar el haz al máximo posible. Un diámetro de haz de 10 nm es típico en estos microscopios, sin embargo se puede alcanzar un diámetro de hasta 1nm usando una fuente de emisión de campo. Antes de incidir sobre el fragmento de la muestra el haz pasa por una lente objetivo. El haz de electrones de este tipo de microscopios barre la superficie. Esto se logra gracias a un par de bobinas y dicho barrido se hace sobre un plano X-Y de la muestra. Para más detalles sobre el funcionamiento de estas bobinas puede consultarse [28] y [29].

Una vez que el haz incide sobre el material a observar ocurren un par de cosas: lo primero es que los electrones colisionan elásticamente y son retrodispersados, estos electrones reciben el nombre de electrones retrodispersados; lo segundo es que el haz de electrones logra desprender electrones superficiales de la muestra, estos electrones reciben el nombre de electrones secundarios. En ambos casos estos electrones son detectados y utilizados para generar la imagen correspondiente. Para este trabajo las imágenes formadas fueron a partir de electrones retrodispersados pues son éstos los que nos ofrecen una mayor profundidad y un mayor contraste.

El microscopio utilizado cuenta con un detector de rayos X permite hacer espectroscopía de rayos X por energía dispersiva, EDS por sus siglas en inglés. El funcionamiento de un detector de EDS es el siguiente: el detector contiene un cristal que absorbe la energía de los rayos X por ionización y produce electrones libres que se convierten en corriente y permiten obtener un espectro de rayos X. El proceso es similar al que ocurre en RBS en el sentido de que se tiene nuevamente un problema de dispersión por lo que la caracterización de los elementos que componen el material está dado por las masas iniciales. Es así como se puede determinar la composición elemental de cierto material y además el porcentaje de estos elementos en un material a estudiar.

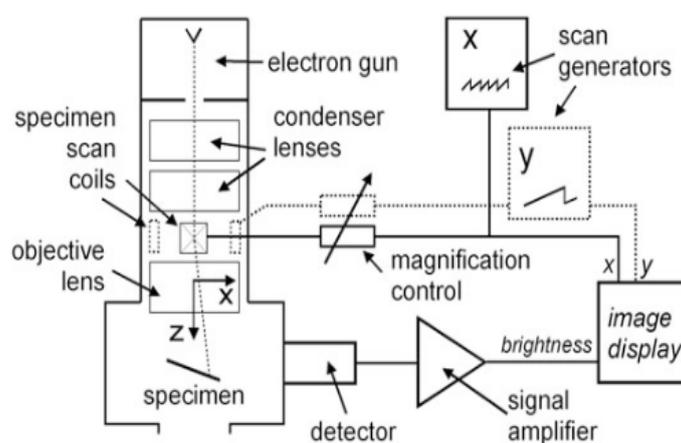


Figura 3.8: Esquema de composición de un microscopio electrónico de barrido. La imagen fue tomada de [28]

Obtenidas las imágenes de microscopía se debe medir el radio de las nanopartículas que se encuentren en la imagen. Para este fin se usó el programa ImageJ, el cual es un programa gratuito que sirve para hacer análisis de imágenes [30]. El procedimiento para lograr esto es el siguiente: se carga la imagen a analizar; las imágenes de microscopía cuentan con una barra de escala la cual se usa para crear una escala en el programa y así medir longitudes y áreas. Ya calibradas las reglas se deben encerrar las nanopartículas en círculos, mientras más nanopartículas y más imágenes trabajadas la estadística será mejor. Posteriormente el programa calcula el área de los objetos creados. Aquí es fundamental mencionar que la hipótesis sobre la cual descansa todo esto es que las nanopartículas tienen una forma circular, cosa que se observó en las imágenes, así sabiendo el área de los objetos es posible determinar el radio de las nanopartículas. Se obtuvieron imágenes

de distintas lugares de la muestra analizada, esto para evitar que al momento de calcular no se estén repitiendo nanopartículas.

Obtenidos los valores de los radios de las nanopartículas estos se presentan en histogramas para poder observar la distribución de dichos datos.

Capítulo 4

Resultados y análisis I: muestras de plata.

Se comenzó el experimento con dos sustratos de zafiro sintético los cuales fueron implantados por separado con iones de plata a una de energía 2 MeV. Estos dos sustratos fueron llamados AA y BB. Ya implantados los iones se les realizó a los sustratos un análisis por medio de RBS obteniendo los espectros de la figura 4.1. Se pueden apreciar en la figura 4.1 dos gráficas por cada espectro de RBS, las líneas color negro corresponden a los datos obtenidos directamente del RBS, mientras que las líneas rojas corresponden a una aproximación hecha con RUMP [18].

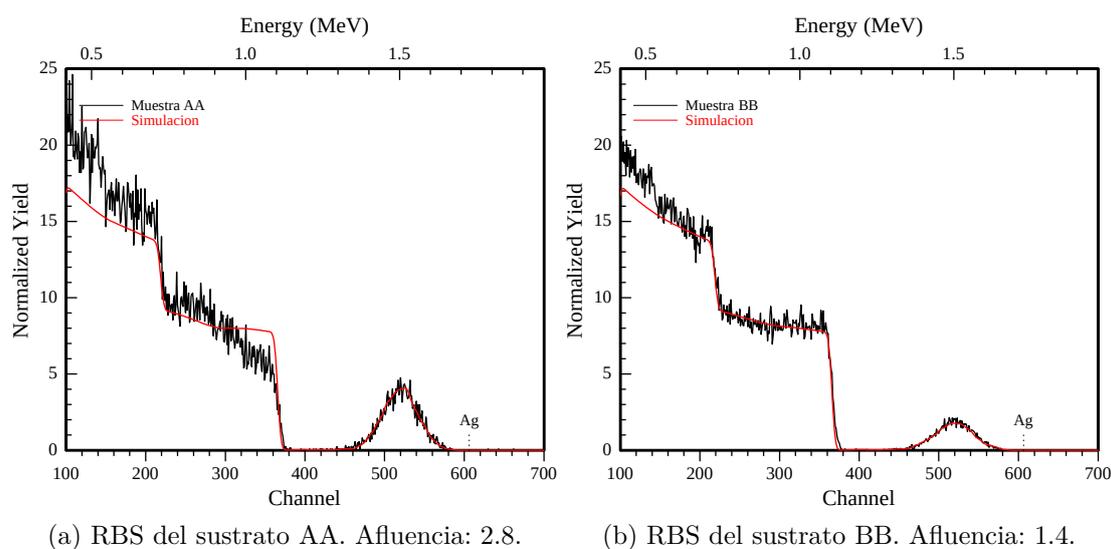


Figura 4.1: Espectros de RBS de los sustratos AA y BB. Se utilizó RUMP para estimar la afluencia de plata en el sustrato. La afluencia estimada para el sustrato AA (izquierda) fue de 2.8×10^{16} at/cm², mientras que la afluencia estimada para el sustrato BB (derecha) fue de 1.4×10^{16} at/cm².

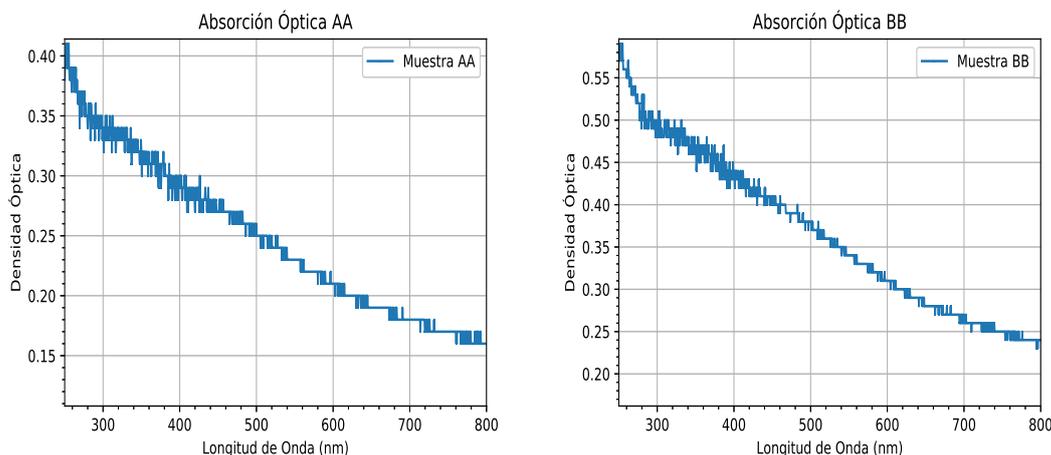
Los espectros teóricos aproximados arrojaron las siguientes características de cada sustrato:

- La afluencia estimada del sustrato AA fue de 2.8×10^{16} at/cm², mientras que la profundidad promedio de los iones de plata fue de 239 ± 59 nm.
- La afluencia estimada del sustrato BB fue de 1.4×10^{16} at/cm², mientras que la profundidad promedio de los iones de plata fue de 242 ± 61 nm.

Nótese que, respecto al error en los valores de profundidad, las muestras AA y BB son iguales, sin embargo difieren sus afluencias además de que, como se mencionó en el capítulo

anterior, las muestras serán sometidas a procesos distintos.

Ya obtenidos los espectros de RBS y los valores de afluencia y profundidad de los sustratos, se obtuvieron también sus espectros de absorción óptica, los cuales aparecen en la figura 4.2. Los espectros presentan formas similares discrepando solamente en que los valores de la absorción óptica del sustrato BB son más altos que en el sustrato AA. Una de las razones por las que se cree que se da ésta discrepancia es que los espectros no fueron tomados al mismo tiempo, por lo que alguna de las condiciones experimentales pudo haber cambiado.



(a) Absorción óptica del sustrato AA.

(b) Absorción óptica del sustrato BB.

Figura 4.2: Espectros de absorción óptica de los sustratos AA (izquierda) y BB (derecha) antes de ser sometidas a algún procedimiento. Los espectros presentan formas similares, siendo distintos solamente en los valores de la absorción óptica.

Después de esto los sustratos fueron divididos en dos partes cada una. Así se obtuvieron las muestras AA1 y AA2 que son aquéllas obtenidas del sustrato AA. Asimismo se obtuvieron las muestras BB1 y BB2 correspondientes al sustrato BB. Teniendo estas cuatro muestras se trabajó cada una con distintos métodos que se resumen de la siguiente manera:

- Las muestras AA1 y AA2 fueron irradiadas con pulsos láser de 532 nm.
- Las muestras BB1 y BB2 fueron irradiadas con pulsos láser de 1064 nm.

Los detalles de cada una de las muestras se describirán en las secciones siguientes.

4.1. Efectos de la irradiación a 532 nm y energía constante: muestra AA1 zonas I-V y muestra AA2 zonas I y II.

Ya divididos los sustratos y obtenidos de ahí las nuevas muestras cada una fue sometida a un proceso distinto. La muestra AA1 se sometió primero a un tratamiento térmico que consistió en calentar la muestra durante 20 minutos a una temperatura de 800°C, esto con el fin de propiciar la formación de un plasmón. Este primer tratamiento no arrojó los resultados deseados por lo que la muestra fue sometida a otro tratamiento térmico que consistió en calentar la muestra durante 60 minutos a una temperatura de 950°C el cual provocó la formación de un plasmón en la muestra; sin embargo, antes del segundo tratamiento térmico se irradiaron un par de zonas de esta muestra sin obtener cambios en su espectro de absorción óptica.

Ya formado el plasmón, después del segundo tratamiento térmico, algunas zonas de la muestra fueron irradiadas con pulsos láser de 532 nm obteniendo su espectro de absorción óptica en

cada paso. Cabe destacar que todas estas zonas que se trabajaron en la muestra AA1 se obtuvo su espectro de RBS. Adicional al trabajo realizado en la muestra AA1 se trabajaron algunas zonas de la muestra AA2, la cual fue sometida a solamente un tratamiento térmico que consistió en calentar la muestra durante 60 minutos a una temperatura de 950°C. En estas zonas de la muestra AA2, las zonas I y II, se irradiaron a un número de pulsos distintos a los de la muestra AA1. En este caso, para las zonas trabajadas en la muestra AA2 no se obtuvieron espectros de RBS. La presente sección detalla cada uno de los procesos y resultados obtenidos para estas muestras.

La muestra AA1 se sometió a un primer tratamiento térmico cuyas características son las siguientes:

- La muestra AA1 fue calentada a una temperatura de 800°C durante 20 minutos con una atmósfera reductora.

Después del tratamiento térmico se tomó su espectro de absorción óptica a la muestra para ver si el tratamiento térmico de 20 minutos había causado algún efecto sobre la muestra o si era mejor dejar a la muestra por un periodo de tiempo más largo en el horno. El espectro de absorción se muestra en la figura 4.3.

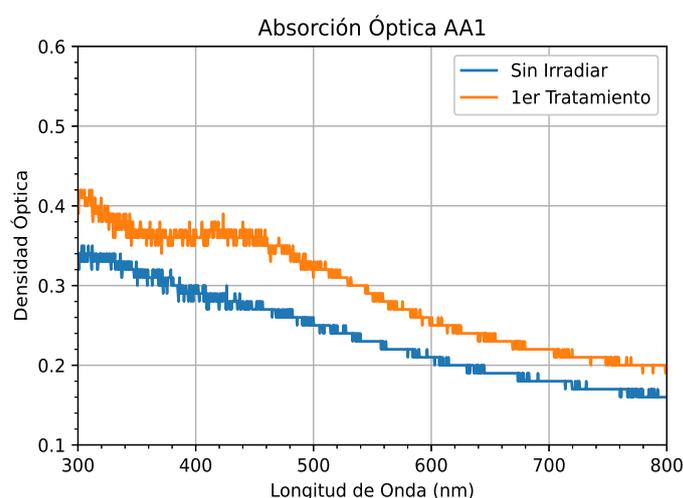


Figura 4.3: Espectro de absorción óptica de la muestra AA1 después del primer tratamiento térmico. La muestra se calentó durante 20 minutos a una temperatura de 800°C y en una atmósfera reductora.

Se puede observar que la forma del espectro de AA1 difiere en forma con el que se obtuvo de AA sin tratamiento térmico sin embargo la diferencia no es tan apreciable pues se busca que el plasmón sea más definido.

Después del primer tratamiento térmico se irradiaron dos zonas para ver si había algún cambio en el espectro de absorción óptica. Así se trabajó una zona I de la muestra AA1 la cual fue irradiada a 10 pulsos de energía mínima del láser, E01, y una zona II en la muestra, la cual fue irradiada con 200 pulsos de mínima energía también. En ambos casos no se observó algún cambio en el espectro de absorción óptica, razón por la cual no se presentan sus espectros de absorción, por lo que después de trabajar las dos zonas la muestra fue sometida a un segundo tratamiento térmico.

Los detalles del segundo tratamiento térmico son los siguientes:

- La muestra AA1 fue calentada a 950°C durante 60 minutos con una atmósfera reductora.

Para determinar si el tiempo en el horno fue suficiente se volvió a tomar un espectro de absorción óptica de la muestra, figura 4.4. La forma del espectro es distinta a la obtenida después del primer tratamiento térmico, en este caso se ha formado un plasmón que se puede ver claramente.

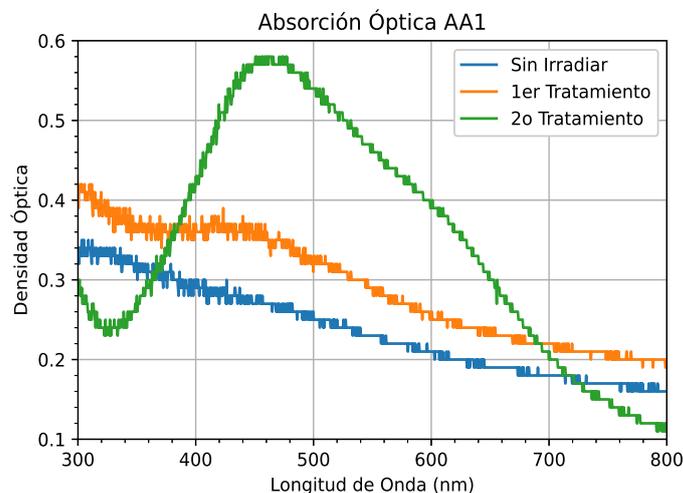


Figura 4.4: Espectro de absorción óptica de la muestra AA1 después del segundo tratamiento térmico. En este caso la muestra se calentó durante 60 minutos a una temperatura de 950°C con una atmósfera reductora. Ahora se observa un plasmón muy marcado.

Después de los dos tratamientos térmicos se volvieron a tomar espectros de RBS de la muestra, así se obtuvieron 4 espectros correspondientes a cuatro puntos distintos en los que se le hizo incidir el haz de iones. Dado que los cuatro espectros de RBS son similares tanto en la forma como en el valor de la afluencia solamente se muestra un espectro de RBS el cual es el que se presenta en la figura 4.5.

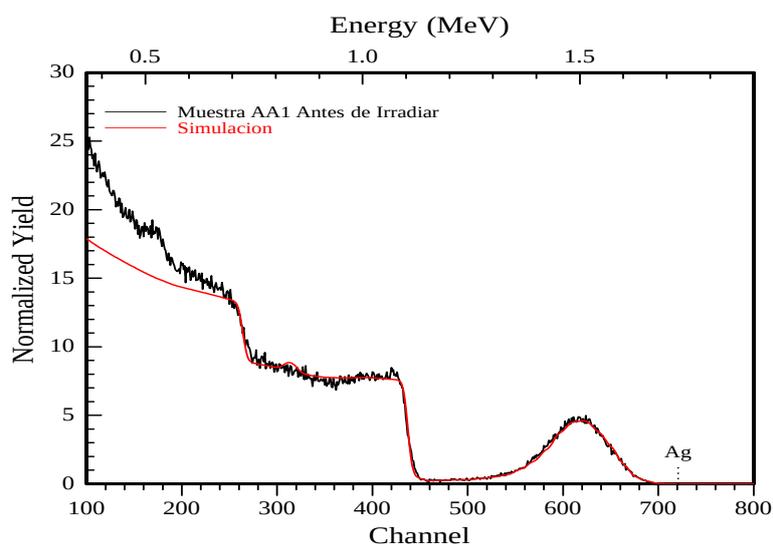


Figura 4.5: Espectro de RBS de la muestra AA1 después de los dos tratamientos térmicos. Se estimó el valor de la afluencia usando RUMP; el programa arrojó una afluencia estimada de 4.1×10^{16} at / cm².

Estos espectros se tomaron para compararlos con el primer espectro y verificar, nuevamente, la cantidad de plata en el zafiro. Analizando los cuatro espectros se obtuvo la siguiente afluencia

para la muestra AA1:

- La afluencia estimada de la muestra AA1 después de los dos tratamientos térmicos fue de 4.1×10^{16} at / cm².

Se observa que la afluencia de la muestra AA1 después de los tratamientos térmicos difiere de la afluencia obtenida del sustrato AA antes de ser cortado. Esta disparidad de valores de afluencia se atribuye a un punto anómalo en el sustrato AA, ya que al obtener el primer espectro de RBS solamente se consideró un punto, mientras que para obtener el espectro de RBS de la muestra AA1 se consideraron cuatro puntos obteniendo valores similares para la afluencia de los espectros.

Después de obtener los espectros de RBS la muestra AA1 fue irradiada. Se irradiaron tres zonas, todas ellas con el mínimo de energía del láser, E01. En el cuadro 4.1 se resumen las características de cada zona irradiada, donde la primera columna corresponde al número de la zona irradiada. La segunda columna corresponde a la energía a la cual fue irradiada dicha zona, en este caso todas las zonas tienen la misma energía. La tercera columna corresponde al número máximo de pulsos para cada zona de la muestra. La siguiente columna nos indica si la zona irradiada fue llevada al Laboratorio Central de Microscopía. Finalmente la última columna nos dice si la zona irradiada fue llevada al Pelletron para obtener un espectro de RBS de dicha zona.

Cuadro 4.1: Resumen de los procesos a los que se sometió a la muestra AA1.

Zona	Energía	Número de pulsos	Microscopía	RBS
III	E01	10	SI	SI
IV	E01	200	SI	SI
V	E01	500	NO	SI

Antes de detallar los procesos a los cuales fueron sometidas las distintas zonas de las muestras se debe aclarar la densidad de energía utilizada en cada una de las zonas trabajadas. Para este caso se tiene que las zonas irradiadas tienen un área de 9.0 ± 0.3 mm². Utilizando este dato y los datos correspondientes a las energías promedio de cada uno de los modos utilizados, ver cuadro 3.1, se tiene que la densidad de energía que incidió sobre las zonas irradiadas con el modo E01 del láser corresponden a 6.9 ± 1.4 mJ/mm².

Muestra AA1 Zona III. La zona III de la muestra AA1 solo se irradió una vez y fue con 10 pulsos. En la figura 4.6 se muestra el espectro de RBS de la muestra antes y después de la irradiación, así como la simulación del espectro obtenido.

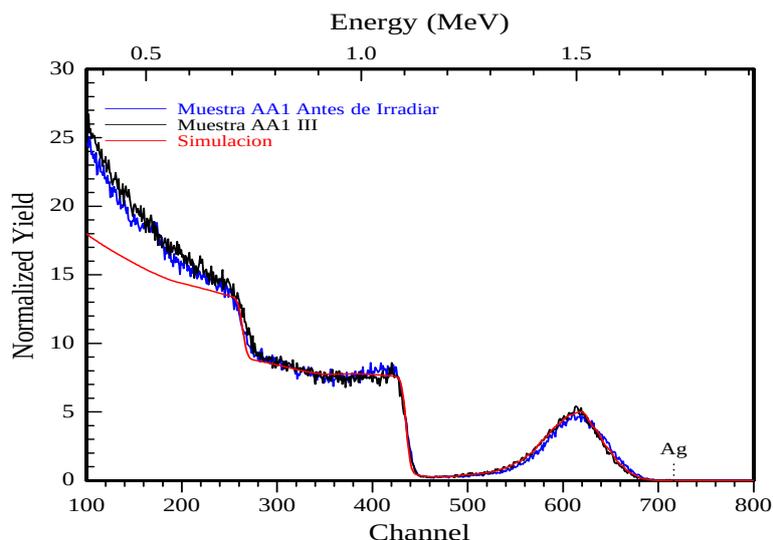
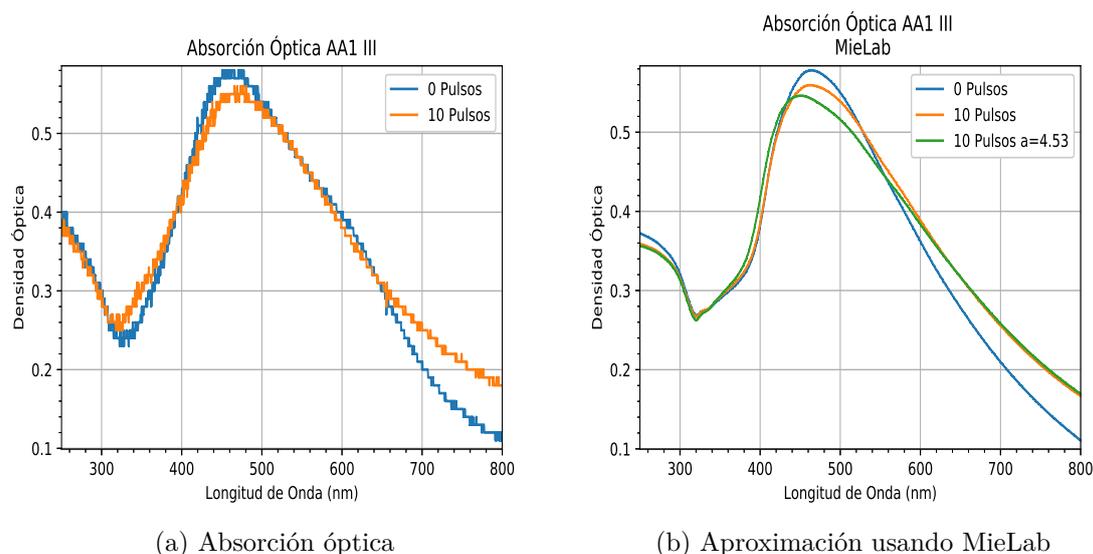


Figura 4.6: Espectro de RBS de la muestra AA1 en la zona III. La muestra fue irradiada con 10 pulsos láser de mínima energía. Se estimó la afluencia de plata en la muestra obteniéndose un valor de 4.5×10^{16} at / cm^2 . En la figura también se muestra el espectro que corresponde a la muestra antes de ser irradiada así como la simulación hecha a partir del espectro obtenido. Se puede observar también la energía correspondiente a la plata superficial.



(a) Absorción óptica

(b) Aproximación usando MieLab

Figura 4.7: Espectros de absorción óptica de la zona III de la muestra AA1. La zona III solo se irradió a 10 pulsos. A la izquierda se muestran los espectros de absorción óptica experimentales. Del lado derecho se muestran los espectros de absorción óptica estimados. El espectro adicional que aparece a la derecha se debe a que terminada la irradiación se obtuvo un espectro de RBS de la muestra y se volvió a estimar su afluencia. A partir del nuevo valor se volvió a simular el espectro de absorción óptica.

Después de analizar los espectros de RBS se obtuvo el valor de la afluencia:

- La afluencia estimada de la muestra AA1 en la zona III fue de 4.5×10^{16} at / cm^2 .

Se puede notar que el valor de la afluencia obtenida aquí es mayor a la obtenida en el primer RBS de la muestra AA1, sin embargo la diferencia es del orden de decimales.

Una razón por la cual se podría deber esta discrepancia es que la implantación no es completamente homogénea.

Para ésta zona se obtuvieron dos espectros de absorción óptica: uno corresponde a la zona sin irradiar y el segundo corresponde a la muestra después de ser irradiada. En la figura 4.7 se muestran los espectros obtenidos. La figura 4.7a) muestra los espectros que fueron obtenidos experimentalmente, mientras que la figura 4.7b) muestra los espectros teóricos que fueron aproximados usando MieLab. Se observa que en la figura 4.7b) hay un espectro adicional; dicho espectro corresponde a un espectro aproximado usando el valor nuevo obtenido del RBS realizado a la muestra, pues cuando los espectros teóricos fueron aproximados se mantuvo fijo el valor de la afluencia. Una vez obtenido el nuevo valor de afluencia este valor fue actualizado.

Se muestran los valores estimados del radio de las nanopartículas en el cuadro 4.2 el cual consta de 5 columnas, la primera corresponde al número de pulsos con los cuales fue irradiada la zona de la muestra antes de ser tomado el espectro de absorción. Las siguientes dos columnas corresponden al valor del radio promedio de las nanopartículas y a su desviación estándar correspondiente. La cuarta columna corresponde al valor que reporta el programa para el índice de refracción que mejor se ajusta a los espectros originales, pues como se puede observar en la figura 4.7 el espectro después de ser irradiado se mueve hacia la zona del azul y eso obliga a variar el valor del índice de refracción. La última columna corresponde al valor estimado para la afluencia de los espectros.

Cuadro 4.2: Radio de las nanopartículas de plata en la muestra AA1 zona III estimados.

Pulsos	Prom(nm)	Desv. Est. (nm)	n	Afluencia
0	30	15	1.68	4.1
10	31	15	1.67	4.1
10	38	15	1.61	4.5

Para terminar el análisis de esta zona, la muestra se llevó al microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) con el propósito de observar directamente las nanopartículas en el zafiro. La figura 4.8 muestra un par de imágenes que fueron obtenidas con el microscopio electrónico. Se obtuvieron 8 imágenes de distintos lugares de la zona en las cuales se midió el área de las nanopartículas para así poder estimar su radio y poder comparar los valores obtenidos por este método con los obtenidos a partir de los espectros de absorción óptica. Con los valores de los radios se hizo un histograma para poder observar la distribución de sus valores, el cual se muestra en la figura 4.9.

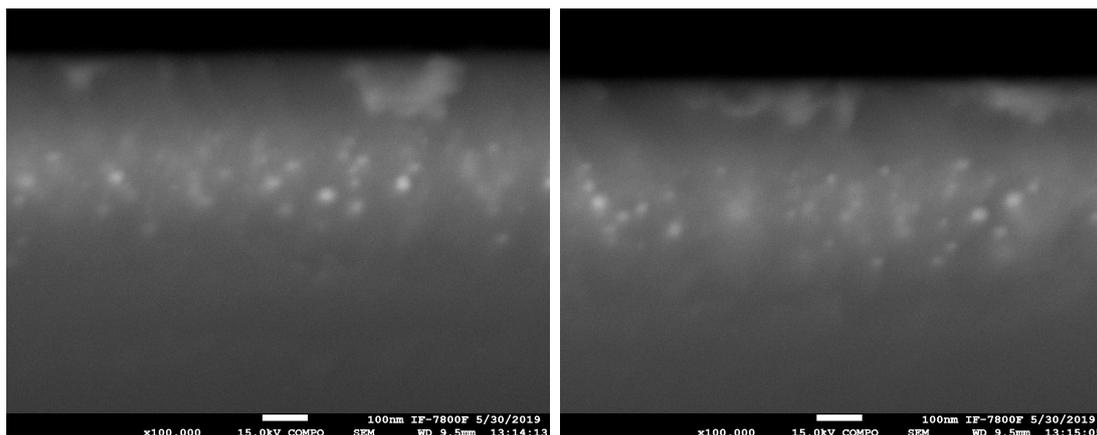


Figura 4.8: Imágenes de microscopio electrónico de la muestra AA1 en la zona III. Las imágenes fueron tomadas después de que la muestra fue irradiada con 10 pulsos láser con mínima energía.

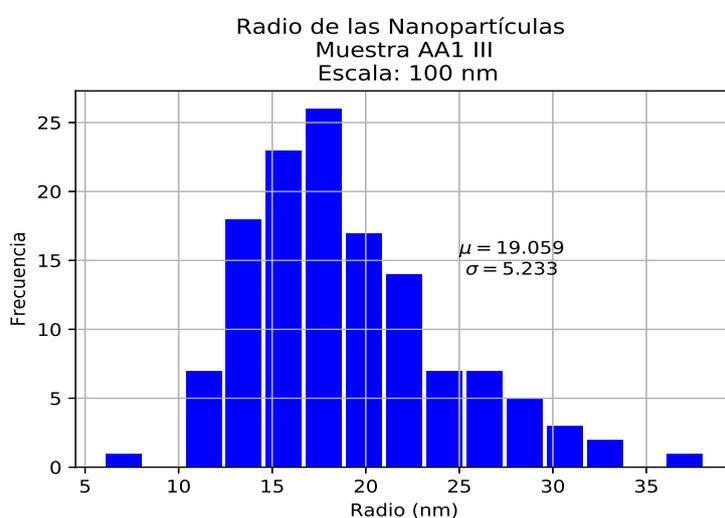


Figura 4.9: Distribución de los radios de las nanopartículas en la muestra AA1 zona III. Los valores que se muestran aquí fueron obtenidos a partir de las imágenes de microscopía de la muestra.

Se observa que los valores que arroja el histograma para el radio de las nanopartículas, así como el valor de su desviación estándar, difiere del aproximado por MieLab en la tabla 4.2 y esto se debe a que al aproximar teóricamente el espectro de absorción óptica resulta que un espectro experimental se puede ajustar a más de un espectro teórico cuyos parámetros son distintos entre si. Otra razón que explica la diferencia entre los valores obtenidos por los distintos métodos es que cuando se estima el radio usando absorción óptica el programa hace un promedio sobre un área más grande que cuando se hace el conteo por medio de microscopía electrónica, pues el área del haz que se hace incidir para determinar la absorción óptica es de aproximadamente 9 mm^2 la cual es el área de la zona irradiada, mientras que en las imágenes de microscopía electrónica la barra de escala es de 100 nm. Como la aproximación de los radios hecha a partir de las imágenes de microscopía resulta ser un método más directo se cree que los valores arrojados son mejores que los arrojados por MieLab. Se observa también que los valores de las desviaciones estándar calculados con MieLab son más grande que el mostrado en el histograma, por lo que la dispersión

hecha con MieLab es más alta que la hecha a partir de las imágenes de microscopía así el valor medio obtenido en el histograma está dentro de los intervalos de dispersión obtenidos usando MieLab.

Se puede observar en la figura 4.8 un par de manchas que se aproximan a la superficie. Para determinar los elementos de los cuales están compuestas estas manchas se recurrió a una prueba de caracterización elemental por medio de espectroscopía de rayos X, EDS por sus siglas en inglés. Se seleccionaron tres regiones en nuestra muestra, las cuales se muestran en la figura 4.10. Se aprecia en la figura que en la primera zona parece no haber nanopartículas, la zona es demasiado profunda y al implantar los iones estos no lograron penetrar a tal profundidad. Por otra parte, la segunda zona corresponde a la zona en donde se encuentran acumuladas la mayoría de las nanopartículas. Por último la tercera zona es más cercana a la superficie del zafiro y parece haber una mancha dentro de él.

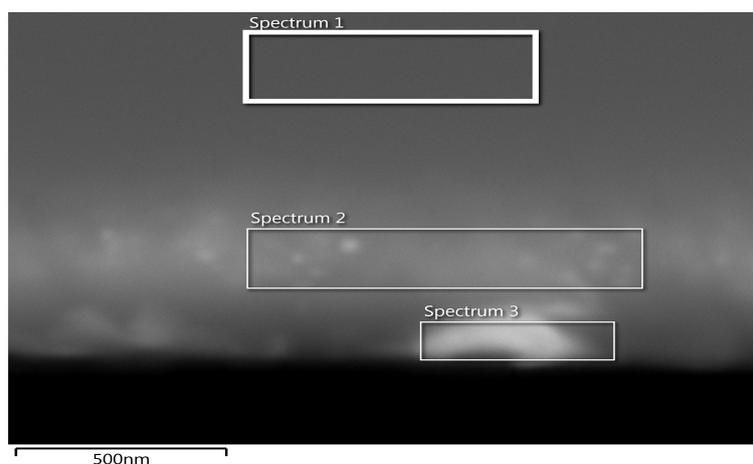


Figura 4.10: Regiones de la muestra AA1 zona III que se analizaron por medio de EDS. Se observan tres regiones, la primera región es una que se encuentra a una profundidad mayor al resto y en la que parece no haber nanopartículas. La segunda región se encuentra en donde se encuentran las mayor cantidad de nanopartículas. Por último, la región tres corresponde a una región cercana a la superficie en la cual parece haber una mancha. En esta imagen la superficie se encuentra arriba.

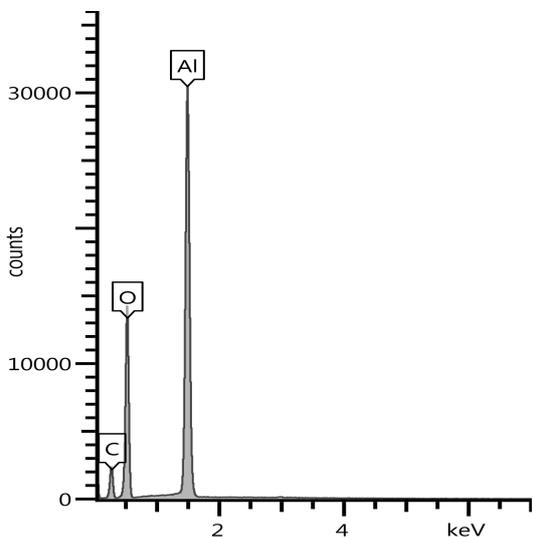
En la primera región se obtuvo un espectro de EDS, el cual se muestra en la figura 4.11. A ese espectro le corresponde una tabla de los elementos que lo componen, dicha tabla se muestra al lado del espectro.

Se nota en la figura 4.10 que la primera región no contiene nanopartículas y ahora su espectro de EDS lo confirma. No hay nanopartículas en la región 1. En el espectro EDS que se muestra en la figura 4.11 se ve que hay aluminio, oxígeno y carbono; los primeros dos elementos se deben a que la composición química del zafiro es Al_2O_3 por lo que es de esperar que estos elementos se presenten en el espectro. La presencia de carbono es debido a que, como se mencionó en el capítulo anterior, las muestras se cubren con carbono para poder ser medidas al microscopio electrónico.

El espectro EDS de la región 2 y su respectiva tabla de elementos se muestran en la figura 4.12. Se observa en el espectro los mismos elementos que en el espectro anterior, pero ahora ya se nota la presencia de plata. La región 2, como se puede observar en la figura 4.10, corresponde a una zona que ya tiene nanopartículas.

Finalmente se tiene la región 3, figura 4.13, la cual es la región de interés. El espectro de EDS confirma que en la zona donde se encuentra la mancha hay plata, por lo que se puede

concluir que esa mancha corresponde a las nanopartículas de plata que al ser irradiadas empiezan a subir a la superficie para después, dependiendo del número de pulsos y de la energía del haz, desprenderse del zafiro.

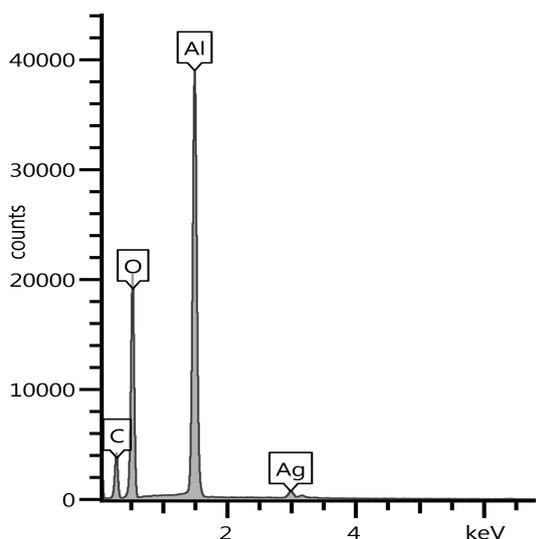


(a) Espectro 1 EDS de la muestra AA1 III

Elemento	Wt %	σ
Al	52.86	0.17
O	47.14	0.17

(b) Composición elemental de la región 1

Figura 4.11: Análisis por medio de EDS de la muestra AA1 en la zona III. La muestra fue irradiada solo con 10 pulsos láser de mínima energía. El espectro (izquierda) corresponde a la región 1 (ver figura 4.10). Del lado derecho se presenta una tabla de que porcentaje de elementos se encuentran en dicha región. La imagen de la región analizada no tiene nanopartículas de plata.

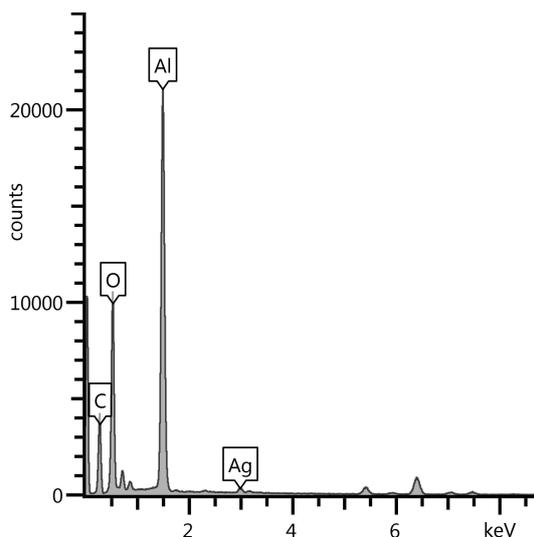


(a) Espectro 2 EDS de la muestra AA1 III

Elemento	Wt %	σ
Al	47.30	0.14
O	48.74	0.15
Ag	3.96	0.11

(b) Composición elemental de la región 2

Figura 4.12: Análisis por medio de EDS de la muestra AA1 en la zona III. La muestra fue irradiada solo con 10 pulsos láser de mínima energía. El espectro (izquierda) corresponde a la región 2 (ver figura 4.10). Del lado derecho se presenta una tabla de que porcentaje de elementos se encuentran en dicha región. Se observa que en esta región sí hay plata.



(a) Espectro 3 EDS de la muestra AA1 III.

Elemento	Wt %	σ
Al	48.88	0.21
O	47.99	0.22
Ag	3.13	0.16

(b) Composición elemental de la región 3.

Figura 4.13: Análisis por medio de EDS de la muestra AA1 en la zona III. La muestra fue irradiada solo con 10 pulsos láser de mínima energía. El espectro (izquierda) corresponde a la región 3 (ver figura 4.10). Del lado derecho se presenta una tabla de que porcentaje de elementos se encuentran en dicha región. En esta región también hay plata, incluso más que en la zona anterior.

Muestra AA1 Zona IV La siguiente zona que se irradió en la muestra AA1 corresponde a la zona IV, también se utilizó la mínima energía del láser, sin embargo en esta zona se irradió con hasta 200 pulsos. El procedimiento fue análogo a la zona anterior. Se presenta en la figura 4.14 el espectro RBS que corresponde a la zona después de ser irradiada.

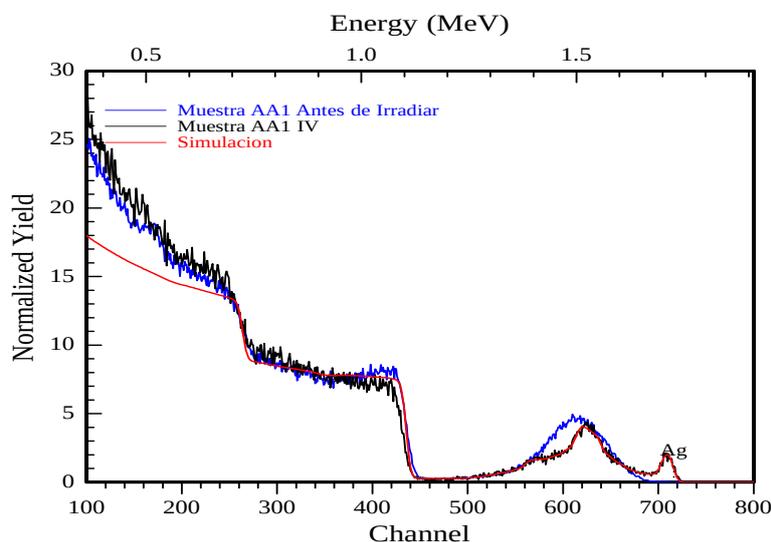
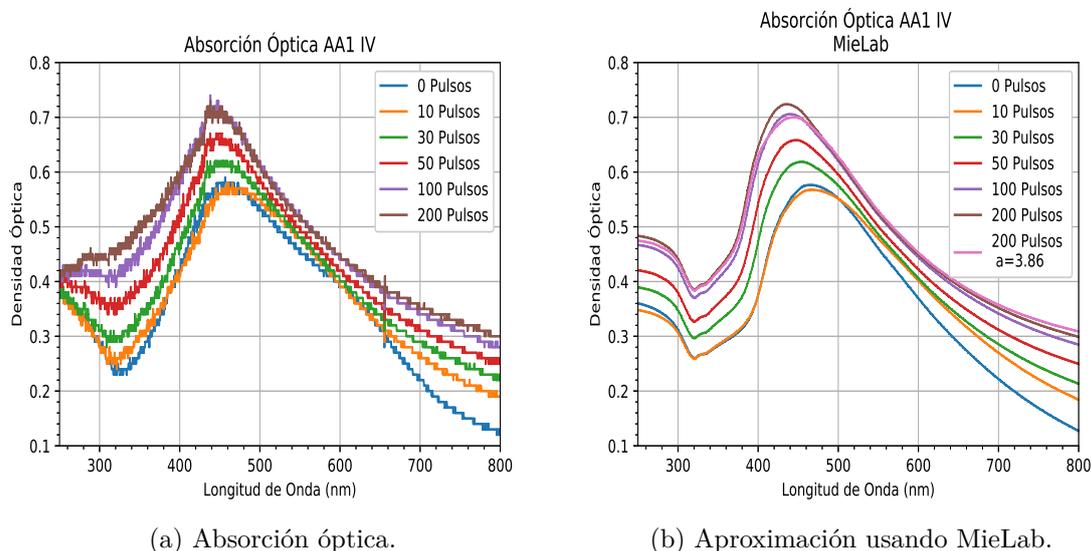


Figura 4.14: Espectro de RBS de la muestra AA1 en la zona IV. La zona IV fue irradiada a varios números de pulsos siendo 200 pulsos el número de pulsos máximo. Se estimó la afluencia de plata en la muestra obteniéndose un valor de 3.9×10^{16} at / cm^2 . El espectro ahora tiene dos picos. Se presentan también el espectro de la muestra antes de ser irradiada y la simulación de la cual se estimó la afluencia.

Obtenido el espectro de RBS de la zona se estimó el valor de la afluencia:

- La fluencia estimada de la muestra AA1 en la zona IV fue de 3.9×10^{16} at / cm^2

Se aprecia que el valor de la fluencia es menor al reportado en la zona anterior, por lo que se puede decir que conforme el número de pulsos aumenta se empieza a perder material debido a que se desprende de la muestra. Esta observación concuerda además con las imágenes de la figura 4.10 que corresponden a la fotografía de microscopía, en dicha imagen se observó que había una mancha cercana a la superficie de la muestra. Por otra parte, en este espectro de RBS se puede apreciar algo que no apareció en el espectro de RBS de la zona anterior, esto es la presencia de dos picos de plata en el espectro. La posición de dichos picos indica que parte de las nanopartículas están “emergiendo” a la superficie, lo cual refuerza la observación inicial. Todo esto hace pensar que el pulso láser provoca ablación sobre el sustrato, provocando un relieve que no es recto, por lo que al incidir los iones de helio éstos penetran más en las zonas con surcos y ahí es donde encuentran nanopartículas “más cerca de la superficie”. Al igual que en la zona anterior, este valor nuevo de la fluencia fue considerado a la hora de hacer las gráficas y las aproximaciones en MieLab.



(a) Absorción óptica.

(b) Aproximación usando MieLab.

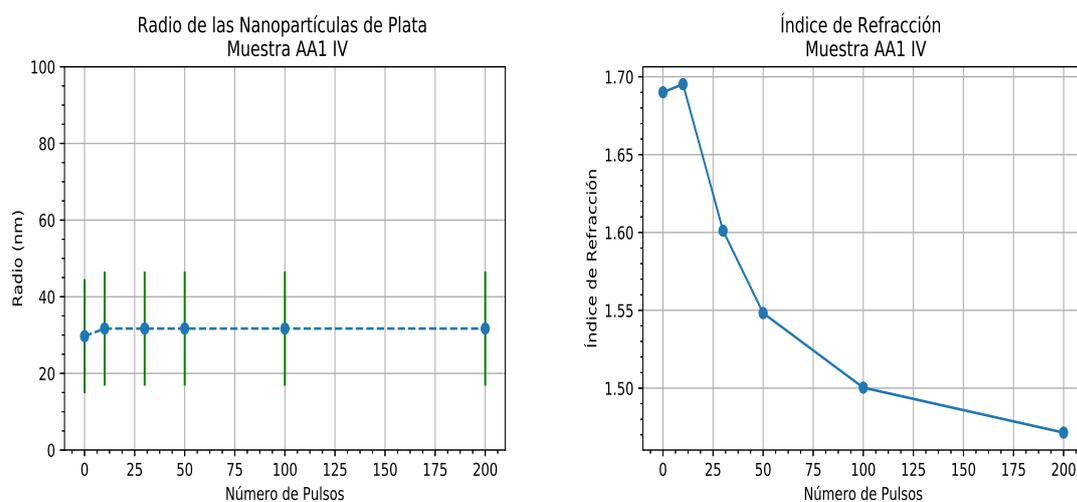
Figura 4.15: Espectros de absorción óptica de la zona IV de la muestra AA1. La zona IV fue irradiada a varios números de pulsos siendo 200 pulsos el número de pulsos máximo. A la izquierda se muestran los espectros de absorción óptica obtenidos antes de comenzar la irradiación, y después de cada proceso de irradiación. Del lado derecho se muestran los espectros de absorción óptica teóricos estimados. Nuevamente hay un espectro teórico adicional.

En cada proceso de irradiación se obtuvo el espectro de absorción óptica de la zona de la muestra. Las gráficas de absorción óptica obtenidas se muestran en la figura 4.15. Igualmente se estimó el radio de las nanopartículas a partir de su espectro de absorción óptica. Se muestran los resultados obtenidos en el cuadro 4.3.

Cuadro 4.3: Radio de las nanopartículas de plata en la muestra AA1 zona IV estimados.

Pulsos	Prom(nm)	Desv. Est. (nm)	n	Afluencia
0	30	15	1.69	4.1
10	32	15	1.69	4.1
30	32	15	1.60	4.1
50	32	15	1.54	4.1
100	32	15	1.50	4.1
200	32	15	1.47	4.1
200	35	13	1.47	3.9

Ya con los datos del cuadro 4.3 se hicieron las gráficas del radio y del índice de refracción en función del número de pulsos. Se observa que los valores del radio de las nanopartículas no cambian demasiado, pues todos los valores del radio se encuentran dentro del intervalo de dispersión del radio de la muestra cuando ésta aún no se ha irradiado. Por otro lado se observa que el valor del índice de refracción sí cambia conforme se va irradiando la muestra cosa que confirma la hipótesis hecha en la sección pasada: el espectro de absorción tiende a moverse a la región del azul y esto obliga a variar el índice de refracción durante la simulación. Las gráficas del radio de las nanopartículas y del índice de refracción en función del número de pulsos corresponden a la figura 4.16.



(a) Radio de las nanopartículas.

(b) Índice de refracción.

Figura 4.16: Gráficas del radio de las nanopartículas y del índice de refracción en función del número de pulsos para la muestra AA1 zona IV.

Para finalizar se obtuvieron algunas imágenes de microscopía de esta zona de la muestra. Se usó el microscopio electrónico de barrido (SEM) para obtener imágenes de las nanopartículas en el zafiro, dichas imágenes se presentan en la figura 4.17.

Nótese en las imágenes que corresponden a esta zona que aquí también hay “manchas”, las cuales se sabe, por los espectros EDS que se realizaron en la zona anterior, que son nanopartículas de plata. Por otra parte se puede observar también la presencia de un “escalón” en la superficie, lo cual indica una de las razones por las que el espectro de RBS presenta dos picos: al aumentar el número de pulsos el láser causa erosión en la superficie lo cual provoca que los iones de helio al incidir sobre la zona muestren que hay nanopartículas

“cerca” de la superficie; estas zonas “cercanas” corresponden a los escalones mostrados en las imágenes de microscopía.

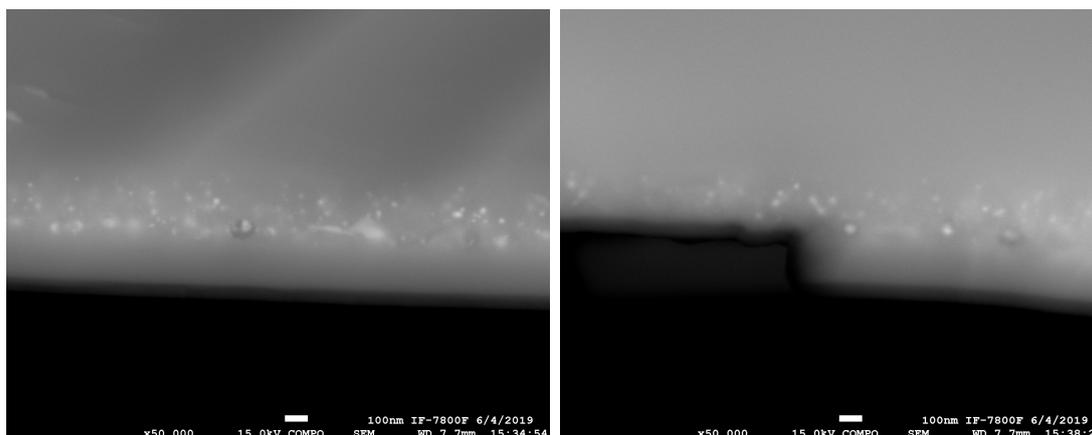


Figura 4.17: Imágenes de microscopio electrónico de la muestra AA1 en la zona IV. La zona IV fue irradiada a varios números de pulsos siendo 200 pulsos el número de pulsos máximo. Las imágenes fueron tomadas después de irradiar la zona. Podemos ver que el proceso de irradiación provocó un “escalón” en la superficie de la muestra (derecha). Nuevamente las superficies se encuentran arriba.

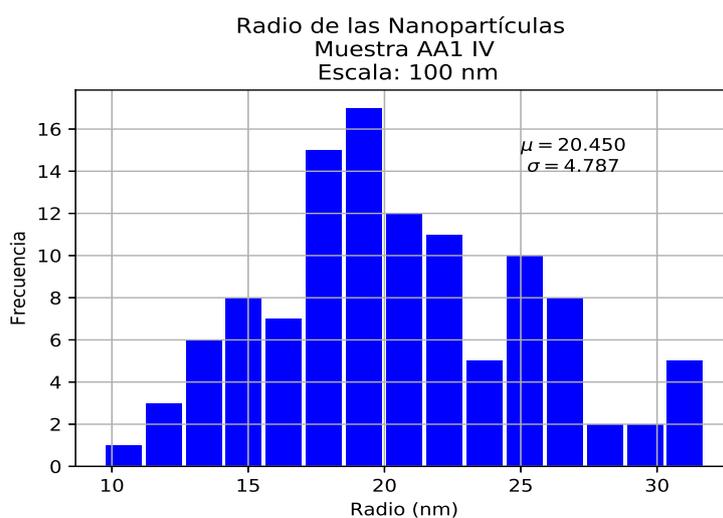


Figura 4.18: Distribución de los radios de las nanopartículas en la muestra AA1 zona IV. Los valores que se muestran aquí fueron obtenidos a partir de las imágenes de microscopía de la muestra.

Similar a la zona anterior se midió el área de las nanopartículas para así calcular su radio. Los datos obtenidos se muestran en el histograma de la figura 4.18. Se puede observar que los valores obtenidos para los radios de las nanopartículas usando las imágenes de microscopía difieren de los valores obtenidos en la aproximación hecha con MieLab. Es importante mencionar que el valor del promedio de las nanopartículas calculado a partir de las imágenes de microscopía está dentro del intervalo de dispersión que se estimó usando MieLab. Por último, comparando los promedios obtenidos en los histogramas, y sus respectivas desviaciones estándar, se puede notar que el tamaño de las nanopartículas no cambia mucho.

Para finalizar el análisis de esta zona se obtuvieron espectros de EDS de una región en la muestra AA1 IV que presentaba un escalón; esto con el fin de determinar la composición elemental de esta parte de la muestra. La imagen que se analizó se muestra en la figura 4.19. Se observa que ahora se tienen cuatro regiones, la primera corresponde a una zona profunda donde parece no haber nanopartículas, la segunda región corresponde a una parte que se encuentra en el escalón que formó el láser. La tercera región es una región similar a la segunda, solamente que en una parte donde el láser no formó un escalón. Finalmente la última región corresponde a una parte que se encuentra próxima a la superficie de la muestra.

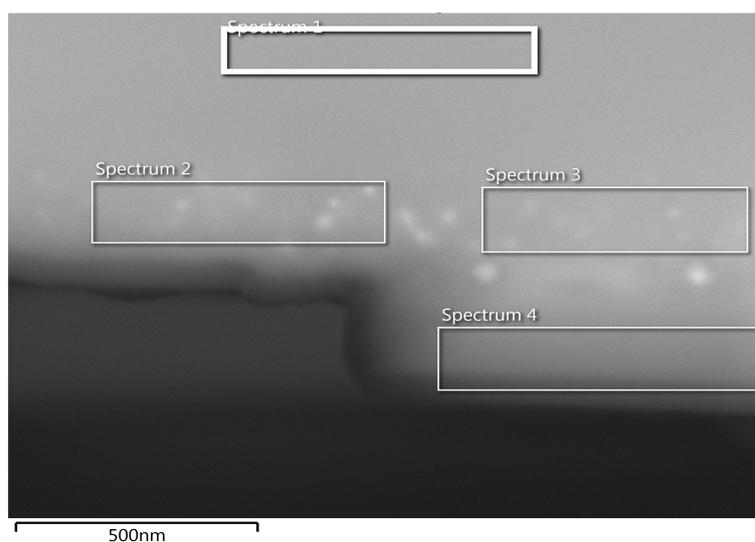
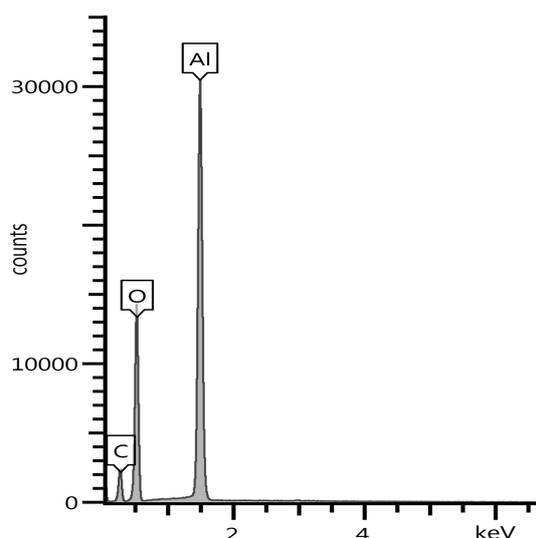


Figura 4.19: Regiones de la muestra AA1 zona IV que se analizaron por medio de EDS. La zona IV fue irradiada a varios números de pulsos siendo 200 pulsos el número de pulsos máximo. En esta zona de la muestra se analizaron cuatro regiones, la primera región es una que se encuentra a una profundidad mayor al resto y en la que parece no haber nanopartículas. La segunda región contiene nanopartículas y se encuentra en un escalón provocado por la irradiación. La tercera región se encuentra a la misma profundidad que la anterior, solo que la superficie de esa región no fue arrancada durante la irradiación. Finalmente la última región corresponde a una región cercana a la superficie. La superficie se encuentra arriba.

El espectro EDS de la primera región se muestra en la Figura 4.20. Se puede observar que el espectro es similar al correspondiente de la zona anterior. En esta parte que corresponde a la más profunda de la muestra no se encontraron nanopartículas, justo como en la región 1 de la muestra anterior.

La segunda región a la que se le hizo espectro EDS corresponde a una parte debajo del escalón, se muestra su espectro de EDS con su respectiva tabla de composición elemental en la Figura 4.21. Tanto el espectro como la tabla muestran que en esta zona sí hay nanopartículas.

La tercera región que se analizó fue una que se encontraba a la misma altura que la región anterior, sin embargo en esta región no se desprendió parte de la superficie, por lo que no hay un escalón. El espectro correspondiente a esta región, junto con su tabla de composición elemental se muestran en la Figura 4.22. La tabla muestra que las zonas tienen una concentración similar de plata, lo cual ya sabíamos también por medio del análisis de los espectros de RBS.

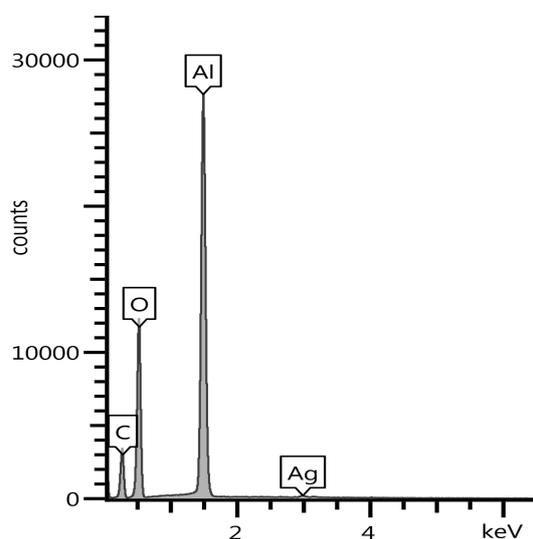


(a) Espectro 1 EDS de la muestra AA1 IV

Elemento	Wt %	σ
Al	54.14	0.16
O	45.86	0.16

(b) Composición elemental de la región 1

Figura 4.20: Análisis por medio de EDS de la muestra AA1 en la zona IV. La zona IV fue irradiada a varios números de pulsos siendo 200 pulsos el número de pulsos máximo. El espectro (izquierda) corresponde a la región 1 (ver figura 4.19). Del lado derecho se presenta una tabla de que porcentaje de elementos se encuentran en dicha región. En esta región no hay plata, similar a la región 1 en la muestra AA1 zona III.

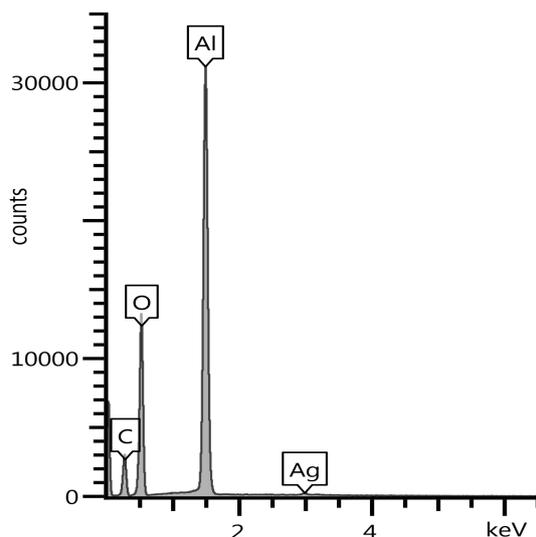


(a) Espectro 2 EDS de la muestra AA1 IV

Elemento	Wt %	σ
Al	52.59	0.18
O	46.26	0.18
Ag	1.14	0.11

(b) Composición elemental de la región 2

Figura 4.21: Análisis por medio de EDS de la muestra AA1 en la zona IV. La zona IV fue irradiada a varios números de pulsos siendo 200 pulsos el número de pulsos máximo. El espectro (izquierda) corresponde a la región 2 (ver figura 4.19). Del lado derecho se presenta una tabla de que porcentaje de elementos se encuentran en dicha región. En esta región podemos encontrar un porcentaje de plata, además de que la región corresponde a la región debajo de un escalón provocado por la irradiación láser.

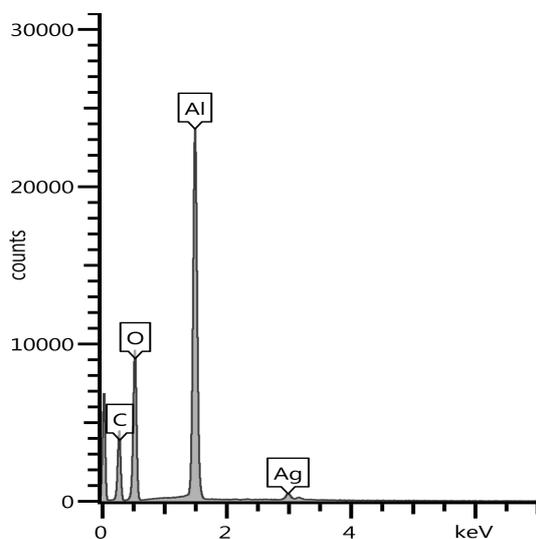


(a) Espectro 3 EDS de la muestra AA1 IV.

Elemento	Wt %	σ
Al	53.67	0.18
O	45.24	0.18
Ag	1.09	0.11

(b) Composición elemental de la región 3.

Figura 4.22: Análisis por medio de EDS de la muestra AA1 en la zona IV. La zona IV fue irradiada a varios números de pulsos siendo 200 pulsos el número de pulsos máximo. El espectro (izquierda) corresponde a la región 3 (ver figura 4.19). Del lado derecho se presenta una tabla de que porcentaje de elementos se encuentran en dicha región. En esta región podemos plata también. Esta región corresponde a una de misma profundidad que la región anterior, solamente que esta región no tiene un escalón.



(a) Espectro 4 EDS de la muestra AA1 IV.

Elemento	Wt %	σ
Al	51.05	0.20
O	44.43	0.21
Ag	4.52	0.16

(b) Composición elemental de la región 4.

Figura 4.23: Análisis por medio de EDS de la muestra AA1 en la zona IV. La zona IV fue irradiada a varios números de pulsos siendo 200 pulsos el número de pulsos máximo. El espectro (izquierda) corresponde a la región 2 (ver figura 4.19). Del lado derecho se presenta una tabla de que porcentaje de elementos se encuentran en dicha región. Esta región corresponde a una parte cercana a la superficie de la muestra y aunque las imágenes de microscopía no parecen revelar la presencia de plata el espectro muestra que sí hay, de hecho hay más plata que en las zonas anteriores.

Se tiene finalmente la última región, la cual corresponde a la más cercana a la superficie. Recordemos que en la muestra anterior la zona más cercana a la superficie presentó una

mancha que, después del análisis elemental por medio de los espectros de EDS, resultó ser plata. En este caso se puede ver, figura 4.19, que la zona ya no presenta una mancha. Sin embargo, esta imagen analizada corresponde a la segunda imagen de la figura 4.17 en la que sí podemos apreciar algunas manchas en la superficie. Se tiene así que al obtener la imagen de las regiones a analizar se está perdiendo nitidez, pues además de no poder ver las manchas de la superficie, tampoco se ven las nanopartículas más pequeñas. El espectro y su tabla de elementos se muestran en la figura 4.23.

Muestra AA1 Zona V Finalmente, la última zona trabajada en la muestra AA1 correspondió a la zona V, la cual se irradió con hasta 500 pulsos, siendo la zona con más pulsos en la muestra AA1. Comenzamos mostrando los espectros de RBS obtenidos después de irradiar esta zona y comparándolo con el espectro tomado antes de empezar la irradiación y con la simulación obtenida.

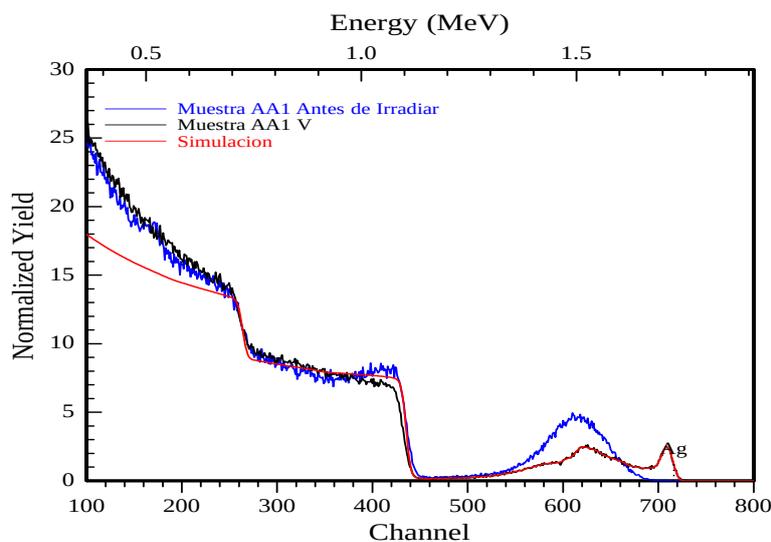


Figura 4.24: Espectro de RBS de la muestra AA1 en la zona V. La zona V fue irradiada a varios números de pulsos, similar a la zona IV, siendo 500 pulsos el número de pulsos máximo. Se estimó la afluencia de plata en la muestra obteniéndose un valor de 3.1×10^{16} at / cm^2 . Se puede observar que el espectro tiene dos picos nuevamente.

A partir de este nuevo espectro de la zona después de ser irradiada se estimó el valor de la afluencia de la zona. Se obtuvo que:

- La afluencia estimada de la muestra AA1 en la zona V fue de 3.1×10^{16} at / cm^2

De la figura 4.24 se puede ver nuevamente dos picos en este espectro, pero además el pico correspondiente a una zona más profunda parece haber perdido altura, siendo próximo a desaparecer. Nuevamente se ha perdido plata, siendo esta zona de la muestra AA1 la que más plata perdió.

A continuación se muestran los espectros de absorción óptica obtenidos durante la irradiación y los aproximados. Se puede ver que la evolución de los espectros de absorción óptica es similar a las zonas anteriores.

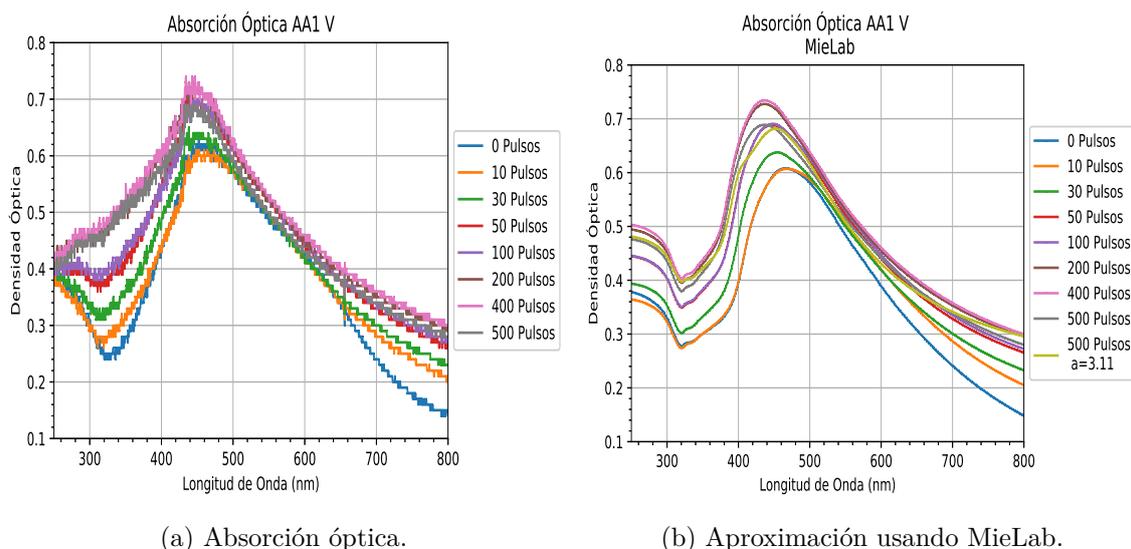


Figura 4.25: Espectros de absorción óptica de la zona V de la muestra AA1. La zona V fue irradiada a varios números de pulsos, similar a la zona IV, siendo 500 pulsos el número de pulsos máximo. A la izquierda se muestran los espectros de absorción óptica obtenidos antes de comenzar la irradiación, y después de cada proceso de irradiación. Del lado derecho se muestran los espectros de absorción óptica teóricos estimados. Nuevamente hay un espectro teórico adicional.

La tabla con los valores aproximados del radio de las nanopartículas corresponde al cuadro 4.4.

Cuadro 4.4: Radio de las nanopartículas de plata en la muestra AA1 zona V estimados usando MieLab.

Pulsos	Prom(nm)	Desv. Est. (nm)	n	Afluencia
0	29	15	1.69	4.1
10	30	15	1.69	4.1
30	31	15	1.60	4.1
50	31	15	1.54	4.1
100	31	15	1.55	4.1
200	32	15	1.47	4.1
400	32	15	1.48	4.1
500	34	15	1.47	4.1
500	34	11	1.51	3.1

Análogamente a los casos anteriores, con la tabla de valores obtenidos se hicieron las gráficas del radio de las nanopartículas y el índice de refracción ambas en función del número de pulsos irradiados en la muestra, las gráficas se muestran en la figura 4.26. Se aprecia nuevamente que el valor promedio del radio de las nanopartículas después de ser irradiada cae dentro del intervalo de dispersión del radio de las nanopartículas de la muestra sin irradiar. Nuevamente el índice de refracción tiende a decrecer su valor conforme el número de pulsos aumenta.

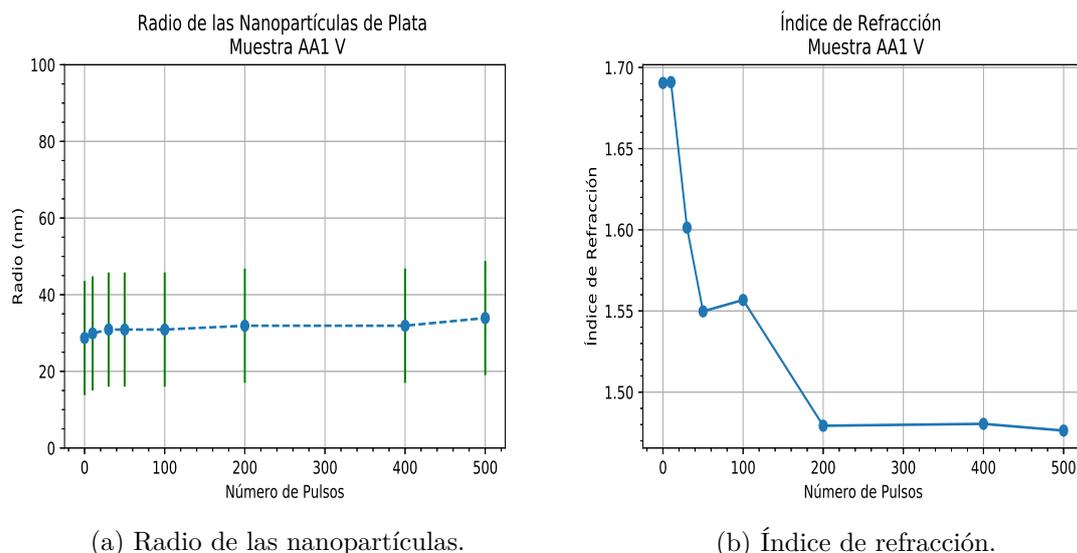


Figura 4.26: Gráficas del radio de las nanopartículas y del índice de refracción en función del número de pulsos para la muestra AA1 zona V.

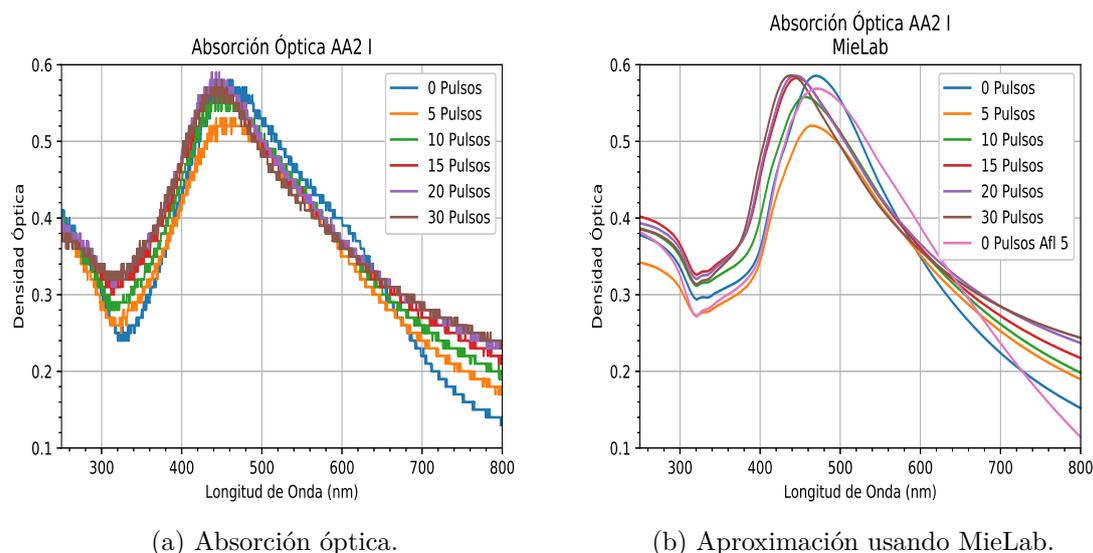
Hasta este momento los experimentos se han realizado sobre la misma muestra, a saber, la muestra AA1, sin embargo algunas zonas de la muestra AA2 también fueron irradiadas con pulsos láser de energía mínima por lo que las siguientes descripciones corresponden a algunas zonas de la muestra AA2: la zona I y la zona II. La muestra AA2 fue sometida a un tratamiento térmico que consistió en ser calentada durante 60 minutos a una temperatura de 950°C, este tratamiento térmico es similar al segundo tratamiento térmico al que se sometió la muestra AA1. Dado que la mayor parte de la muestra AA2 se trabajó con energías distintas a la mínima, se detallarán los procesos en la sección siguiente. Lo único importante a considerar aquí es que la muestra AA2 presenta un espectro de absorción óptica similar a la de la muestra AA1 después del segundo tratamiento térmico, figura 4.4. Se detallan entonces estas dos zonas adicionales. En el cuadro 4.5 se resumen los procesos a los que fueron sometidas dichas zonas. Una diferencia entre estas zonas y las anteriores es el número de pulsos y que además las zonas de la muestra AA2 no tienen espectro de RBS al final de cada irradiación, sin embargo sí tienen un espectro RBS tomado antes de empezar a irradiar las zonas, por lo que en los espectros de absorción óptica aproximados hay nuevamente un espectro adicional.

Cuadro 4.5: Resumen de los procesos a los que se sometió a las zonas I y II de la muestra AA2.

Zona	Energía	Número de pulsos	Microscopía	RBS
I	E01	30	SÍ	NO
II	E01	100	SÍ	NO

Muestra AA2 Zona I La primera zona se irradió con la energía mínima del láser, E01. Los espectros de absorción óptica después de cada irradiación, con sus respectivas aproximaciones se muestran en la figura 4.27.

Se muestran dos gráficas, la primera corresponde a los espectros de absorción óptica medidos después de cada irradiación con un número determinado de pulsos. La segunda corresponde a la aproximación realizada. Los valores de los radios de las nanopartículas estimados se muestran en el cuadro 4.6.



(a) Absorción óptica.

(b) Aproximación usando MieLab.

Figura 4.27: Espectros de absorción óptica de la zona I de la muestra AA2. La zona I fue irradiada a varios números de pulsos, similar a las últimas zonas de la muestra AA1, siendo 30 pulsos el número de pulsos máximo. En esta zona se siguió irradiando con la energía mínima del láser. A la izquierda se muestran los espectros de absorción óptica obtenidos antes de comenzar la irradiación, y después de cada proceso de irradiación. Del lado derecho se muestran los espectros de absorción óptica teóricos estimados. Nuevamente hay un espectro teórico adicional.

Cuadro 4.6: Radio de las nanopartículas de plata en la muestra AA2 zona I estimados usando MieLab.

Pulsos	Prom. (nm)	Desv. Est. (nm)	n	Afluencia
0	20	15	1.74	2.8
5	20	18	1.72	2.8
10	20	18	1.67	2.8
15	20	18	1.59	2.8
20	20	18	1.58	2.8
30	20	18	1.53	2.8

Con los valores obtenidos se graficó el radio de las nanopartículas de plata en función de número de pulsos, así como el índice de refracción en función del número de pulsos. Las gráficas de estos valores se pueden ver en la figura 4.28.

Se observa que el valor de los radios no cambian demasiado, en el sentido de que se encuentran dentro del intervalo de dispersión correspondiente a la aproximación de la muestra sin irradiar, siendo el índice de refracción el único que cambia considerablemente conforme el número de pulsos aumenta.

Además de los espectros de absorción óptica y su aproximación, a esta zona también se le tomaron imágenes con el microscopio electrónico de barrido para poder observar las nanopartículas. Se muestran algunas imágenes de microscopía en la figura 4.29.

Así como en las zonas III y IV de la muestra AA1, se estimó el radio de las nanopartículas de esta zona concentrando esta información en el histograma que aparece en la figura 4.30. Se observa algo que no ocurrió en la muestra AA1: los valores del radio promedio calculados con las imágenes de microscopía y los estimados usando MieLab coinciden,

siendo la desviación estándar de MieLab más grande que la obtenida con las imágenes de microscopía. Nuevamente, los valores del radio de las nanopartículas estimados con MieLab no varían demasiado, en el sentido de que se encuentran dentro del intervalo de dispersión de la muestra sin irradiar. A esta zona no se le tomó un espectro EDS ni un espectro de RBS.

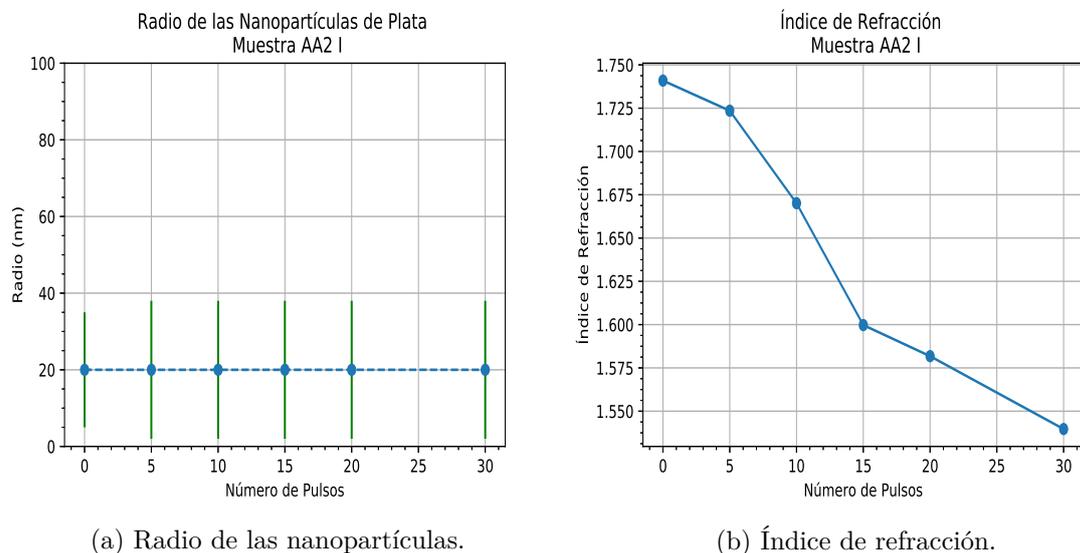


Figura 4.28: Gráficas del radio de las nanopartículas y del índice de refracción en función del número de pulsos para la muestra AA2 zona I.

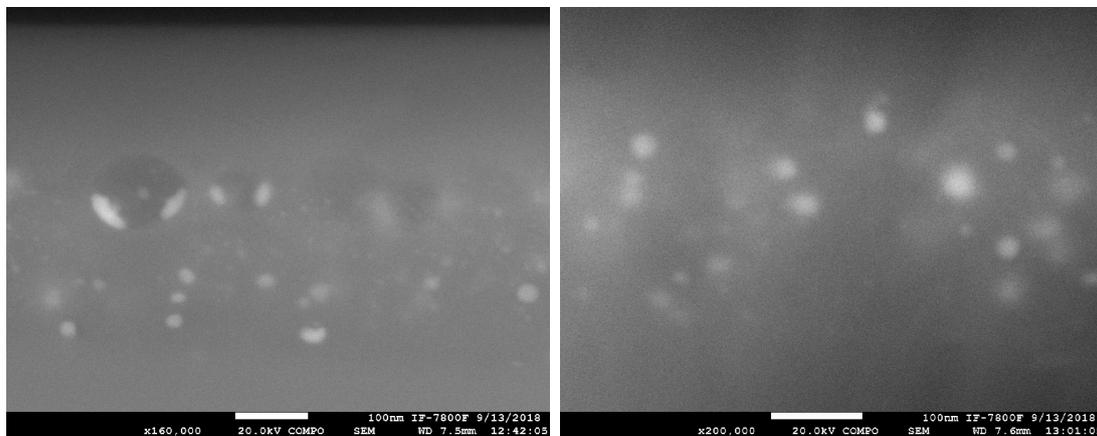


Figura 4.29: Imágenes de microscopio electrónico de la muestra AA2 en la zona I. La zona I fue irradiada a varios números de pulsos siendo 30 pulsos el número de pulsos máximo. En esta zona se irradió con la energía mínima del láser. Las imágenes fueron tomadas después de irradiar la zona.

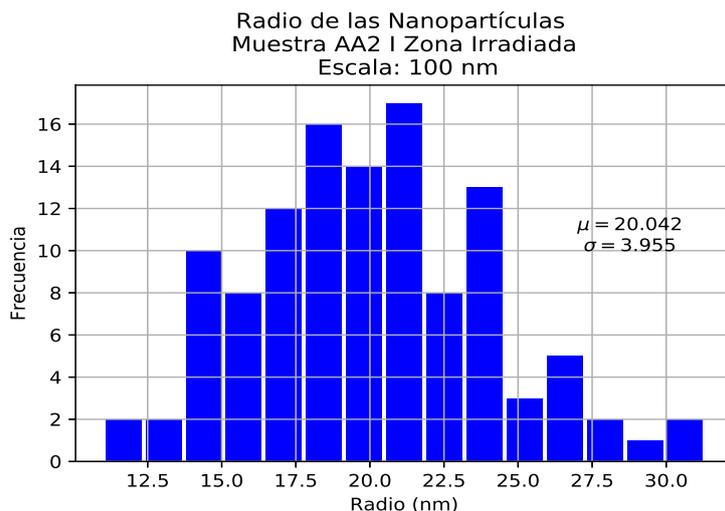


Figura 4.30: Distribución de los radios de las nanopartículas en la muestra AA2 zona I. Los valores que se muestran aquí fueron obtenidos a partir de las imágenes de microscopía de la muestra.

Muestra AA2 Zona II La segunda zona de AA2 tiene condiciones similares a la primera, con la diferencia de que en esta zona el número máximo de pulsos fue de 100. Se muestran los espectros de absorción óptica para esta zona en la figura 4.31.

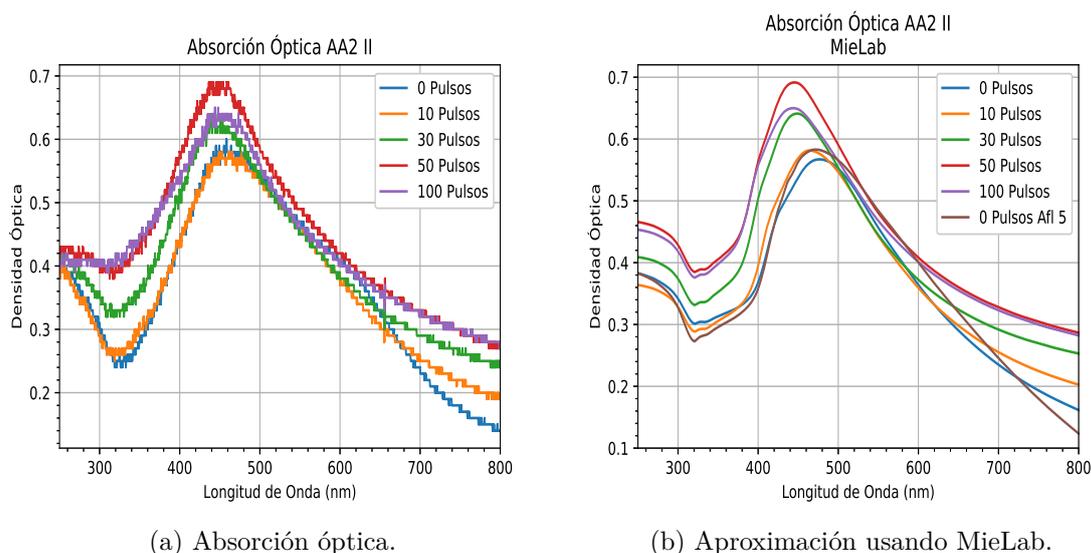


Figura 4.31: Espectros de absorción óptica de la zona II de la Muestra AA2. La zona II fue irradiada a varios números de pulsos, siendo 100 pulsos el número de pulsos máximo. En esta zona aún se siguió irradiando con la energía mínima del láser. A la izquierda se muestran los espectros de absorción óptica obtenidos antes de comenzar la irradiación, y después de cada proceso de irradiación. Del lado derecho se muestran los espectros de absorción óptica teóricos. Nuevamente hay un espectro teórico adicional.

Los datos arrojados para estimar el radio de las nanopartículas de plata se muestran en el cuadro 4.7. Los valores que aparecen en la tabla corresponden a irradiaciones a distintos números de pulsos y sin embargo todas las gráficas correspondientes no aparecen en la figura 4.31; esto es para evitar la acumulación de gráficas en una sola imagen. Esto se hizo también para las zonas restantes de la muestra AA2.

Cuadro 4.7: Radio de las nanopartículas de plata en la muestra AA2 zona II estimados usando MieLab.

Pulsos	Prom. (nm)	Desv. Est. (nm)	n	Afluencia
0	26	13	1.73	2.8
5	26	13	1.69	2.8
10	26	13	1.66	2.8
15	26	13	1.60	2.8
20	26	13	1.58	2.8
30	26	13	1.56	2.8
40	26	13	1.56	2.8
50	26	13	1.54	2.8
60	26	13	1.52	2.8
70	26	13	1.52	2.8
80	26	13	1.53	2.8
90	26	13	1.51	2.8
100	29	13	1.51	2.8

Con los datos se hicieron las gráficas del radio de las nanopartículas y del índice de refracción en función del número de pulsos. Dichas gráficas son las que se muestran en la figura 4.32.

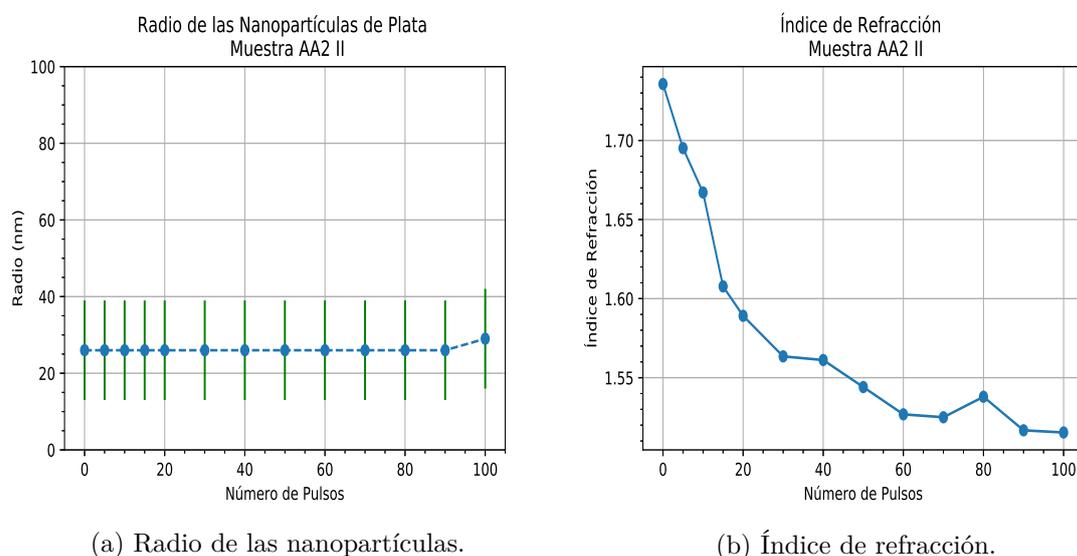


Figura 4.32: Gráficas del radio de las nanopartículas y del índice de refracción en función del número de pulsos para la muestra AA2 zona II.

De esta zona también se tomaron unas imágenes con el microscopio electrónico de barrido. Algunas de las imágenes obtenidas se pueden ver en la figura 4.33. Se observa en las imágenes de microscopía que nuevamente hay escalones en la superficie, cosa que ya nos había aparecido antes en la zona IV de la muestra AA1. La diferencia aquí es que a esta zona de la muestra AA2 se le irradió con menos pulsos que la zona IV de la muestra AA1, por lo que podemos concluir que los escalones pueden formarse al menos con 100 pulsos de mínima energía.

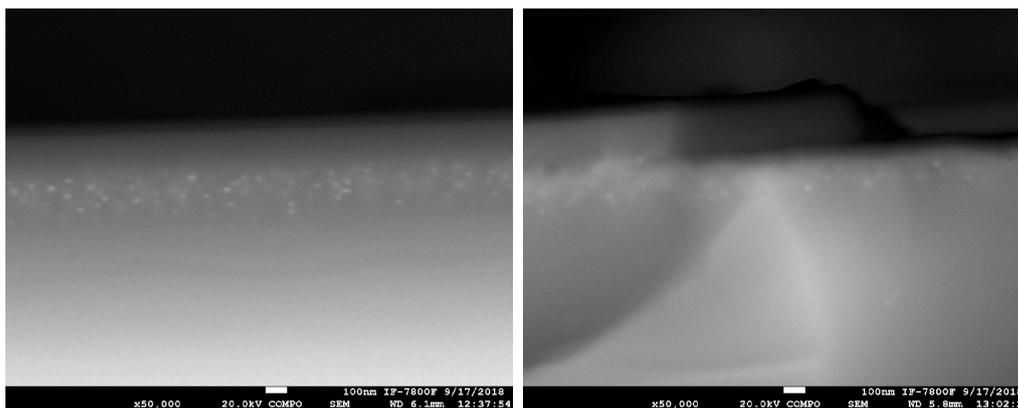


Figura 4.33: Imágenes de microscopio electrónico de la Muestra AA2 en la zona II. La zona II fue irradiada a varios números de pulsos siendo 100 pulsos el número de pulsos máximo. En esta zona se irradió aún con la energía mínima del láser. Las imágenes fueron tomadas después de haber irradiado la zona. Podemos apreciar que en esta zona vuelven a aparecer escalones, justo como en algunas zonas de la muestra AA1.

Igual que con las muestras anteriores se midió el área de las nanopartículas para estimar la distribución del radio de éstas. Los datos se presentan en forma de histograma, el cual se muestra en la figura 4.34.

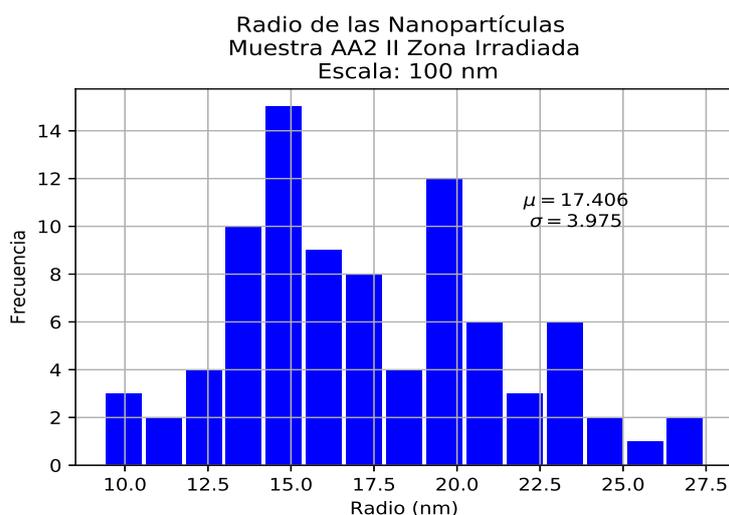


Figura 4.34: Distribución de los radios de las nanopartículas en la muestra AA2 zona II. Los valores que se muestran aquí fueron obtenidos a partir de las imágenes de microscopía de la muestra.

Los experimentos realizados en estas zonas, tanto de la muestra AA1 como de la muestra AA2, así como toda la información recabada a partir de estos, permiten ver lo que ocurre con las muestras en cada uno de los procesos. Primero, cuando la muestra es horneada los iones de plata implantados empiezan a formar nanopartículas; se ve también que la absorbancia de la muestra es sensible a la irradiación, ya que con solo 10 pulsos el espectro empieza a cambiar. La evolución de las nanopartículas en el sustrato es la siguiente: al principio las nanopartículas se forman cerca de la misma profundidad donde fueron implantados los iones; conforme el número de pulsos aumenta las nanopartículas empiezan a emerger a la superficie del sustrato y también comienzan a difundirse [24], si se sigue aumentando el número de pulsos parte de la muestra comienza a desprenderse formando escalones, si el número de pulsos sigue aumentando habrá

más y más escalones y las nanopartículas que habían emergido a la superficie se desprenderán, lo cual se traduce en una pérdida de material que se corrobora con el espectro de RBS.

4.2. Efectos de la irradiación a 532 nm y variando la energía: muestra AA2 zonas III, IV y V.

Los experimentos de la sección anterior se realizaron con la energía mínima del láser, produciendo todos los fenómenos que se discutieron en dicha sección. En esta parte del experimento se irradió una nueva muestra con pulsos cortos de láser de 532 nm nuevamente, salvo que ahora la energía de los pulsos es mayor al modo mínimo de energía del láser.

Es así como se trabajó la muestra AA2, de la cual se hicieron cinco zonas, dos de las cuales ya han sido descritas en la sección anterior, en las cuales la energía del pulso se fue variando en tres zonas. Igual que en la muestra anterior, se muestra como va evolucionando el espectro de absorción óptica en cada zona después de cada proceso de irradiación, también se muestran los espectros de RBS de las zonas. Estos espectros fueron obtenidos después de trabajar cada una de las zonas. Se obtuvieron también imágenes de microscopía de la muestra cuando ésta aún no había sido irradiada, esto con el propósito de determinar la distribución de los radios de las nanopartículas.

El experimento comenzó preparando a la muestra AA2 de forma similar a la muestra AA1. Es así como se sometió a un tratamiento térmico con las siguientes características:

- La muestra AA2 fue calentada a una temperatura de 950°C durante 60 minutos, todo esto se desarrolló en una atmósfera reductora.

Nótese que éstas fueron las mismas características del segundo tratamiento térmico de la muestra AA1. Una vez calentada la muestra se le tomó un espectro de absorción el cual se muestra en la figura 4.35.

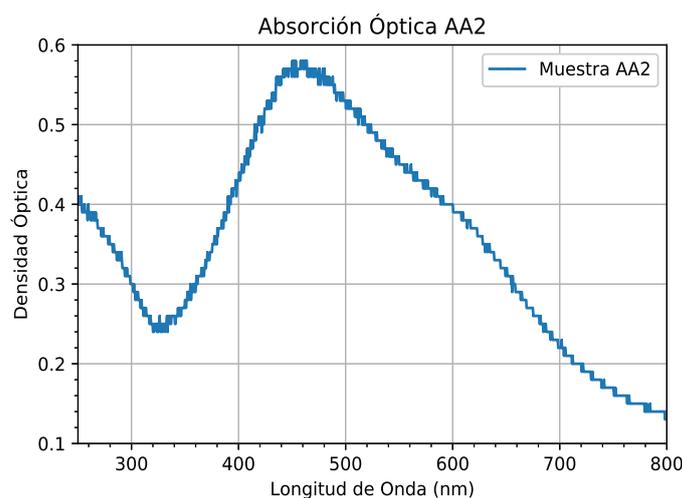


Figura 4.35: Muestra AA2 después del tratamiento térmico. El tratamiento térmico consistió en hornear la muestra durante 60 minutos a una temperatura de 950°C y en una atmósfera reductora. En esta etapa la muestra aún no ha sido irradiada.

Se observa que la forma del espectro de absorción es igual a la muestra AA1. Ya horneada, a la muestra AA2 se le tomaron imágenes con el microscopio electrónico de barrido (SEM). Algunas imágenes obtenidas se muestran en la figura 4.36.

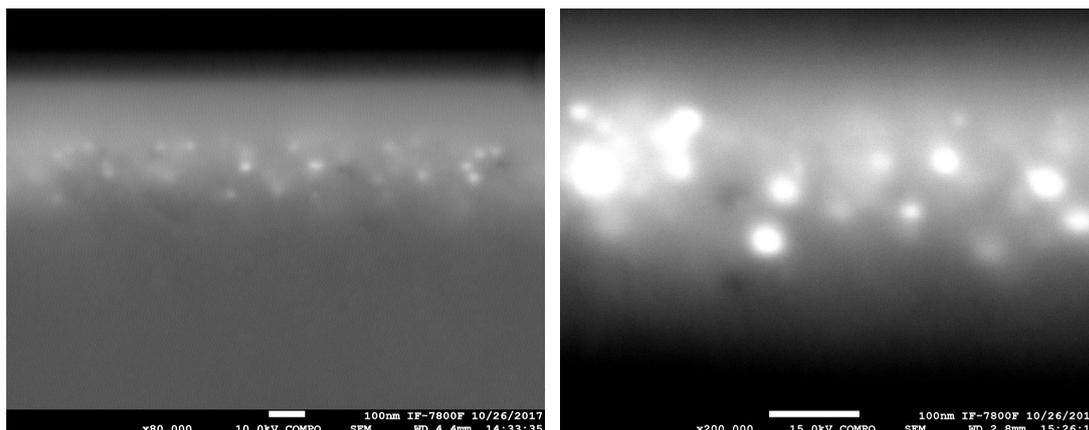


Figura 4.36: Imágenes de microscopio electrónico de la muestra AA2 después de haber sido horneada. Las imágenes no están en la misma escala.

Con las imágenes obtenidas en el microscopio se midió el área de las nanopartículas para poder calcular su radio. Estos datos se presentan en el histograma siguiente:

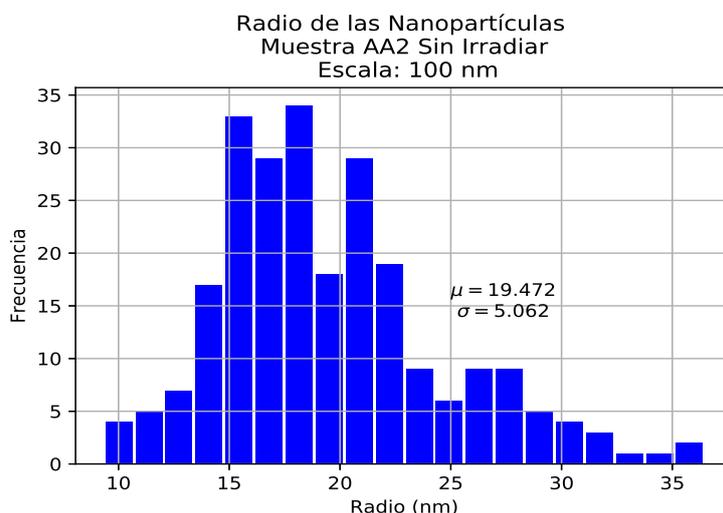


Figura 4.37: Distribución de los radios de las nanopartículas en la muestra AA2 aún sin irradiar. Los valores que se muestran aquí fueron obtenidos a partir de las imágenes de microscopía de la muestra.

Comparando los valores promedios de los histogramas se puede apreciar que son muy similares. Sin embargo los datos mostrados en la figura 4.37 corresponden a la muestra aún sin irradiar mientras que la figura 4.9 y la figura 4.18 corresponden a la muestra ya irradiada. Antes de comenzar a irradiar se obtuvo un espectro de RBS de la muestra AA2.

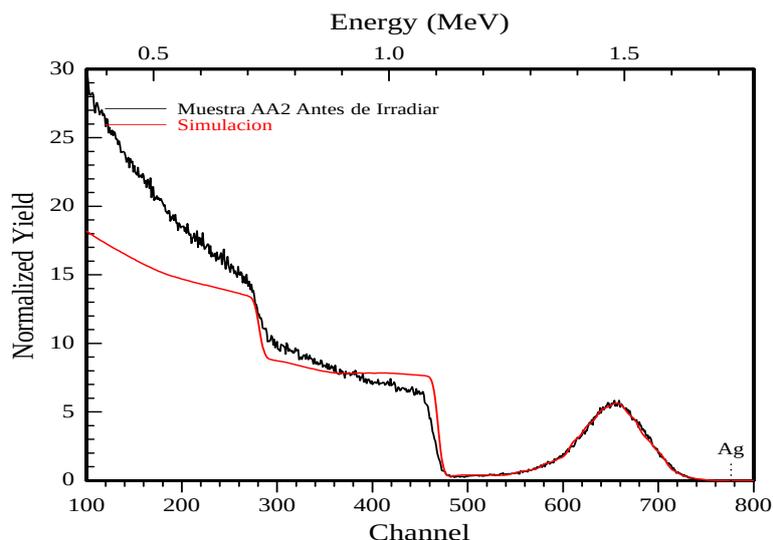


Figura 4.38: Espectro de RBS de la muestra AA2 sin irradiar. Se estimó la afluencia de plata en la muestra obteniéndose un valor de 5×10^{16} at / cm².

A partir del espectro de RBS de la muestra AA2 se estimó el valor de la afluencia de esta muestra resultando que

- La afluencia estimada de la muestra AA2 antes de ser irradiada fue de 5×10^{16} at / cm².

Se puede observar en el espectro anterior que el valor de la afluencia difiere demasiado al mostrado en la figura 4.1, sin embargo su valor es más cercano al que se muestra en la figura 4.5. Como ya se mencionó, se cree que el valor de la afluencia del sustrato AA antes de empezar los experimentos corresponde a una zona anómala.

Ya con todos estos datos se empezó a irradiar la muestra. Se irradiaron 5 zonas de la muestra, cada zona está caracterizada por la energía que se usó en el pulso y por el máximo número de pulsos que se usó. En la sección anterior ya se describieron dos zonas, sin embargo estas aparecen de nuevo en el cuadro 4.8 para poder ver todas las zonas trabajadas en una sola tabla. Análogamente a la muestra AA1 hay zonas las cuales fueron llevadas al Pelletron para obtener su espectro de RBS y hay zonas en la muestra que se llevaron al Laboratorio Central de Microscopía para obtener imágenes de las nanopartículas usando el microscopio electrónico de barrido (SEM). Toda la información anterior está resumida en el cuadro 4.8.

Cuadro 4.8: Resumen de los procesos a los que se sometió a la muestra AA2.

Zona	Energía	Número de pulsos	Microscopía	RBS
I	E01	30	SÍ	NO
II	E01	100	SÍ	NO
III	E05	200	NO	SÍ
IV	E10	200	NO	SÍ
V	E15	200	NO	SÍ

Antes de comenzar las descripciones de cada una de las zonas de esta nueva muestra se debe aclarar a que densidad de energía corresponden cada uno de los modos utilizados en esta muestra, así que para esto usaremos nuevamente los datos mostrados en el cuadro 3.1 y el hecho de que el área de cada una de las zonas irradiadas fue de 9.0 ± 0.3 mm², por lo que se tiene que la densidad de energía que corresponde al modo de energía E05 del láser es de 8.5 ± 1.3 mJ/mm²,

para el modo E10 se tiene una densidad de energía de $9.7 \pm 1.6 \text{ mJ/mm}^2$ y finalmente para el modo E15 del láser se tiene que la densidad de energía es de $10.7 \pm 1.8 \text{ mJ/mm}^2$.

Las siguientes secciones están dedicadas a describir con detalle los procesos a los cuales fueron sometidos cada una de las zonas de la muestra AA2.

Muestra AA2 Zona III En la tercera zona de AA2 se cambió la energía de los pulsos, siendo esta E05. Al igual que en los experimentos anteriores se irradió con determinado número de pulsos, siendo para esta zona un número máximo de pulsos de 200. Se comienza mostrando el espectro de RBS de la zona antes y después de irradiarla. Como se señala en 4.8, de esta zona en adelante las muestras ya no fueron llevadas al Laboratorio Central de Microscopia sino que fueron llevadas al Pelletron para obtener espectros de RBS de estas zonas.

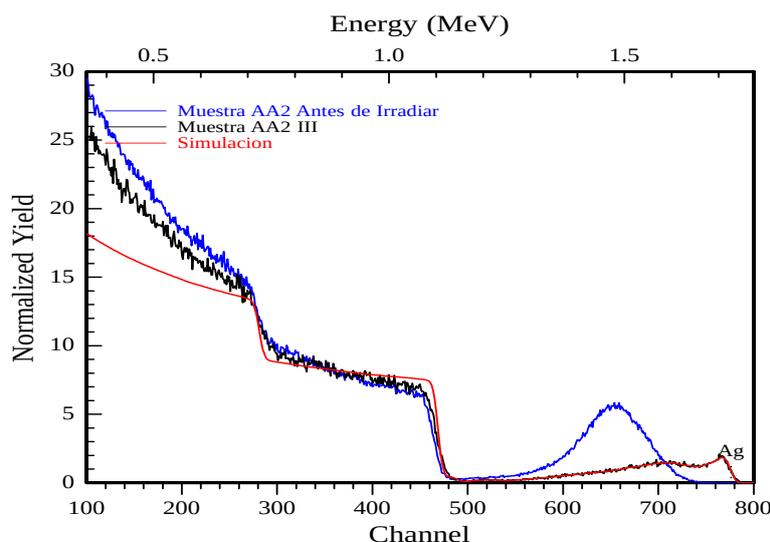


Figura 4.39: Espectro de RBS de la muestra AA2 en la zona III. Se estimó la afluencia de plata en la muestra obteniéndose un valor de $2.2 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$. Se puede observar que el espectro cambia sustancialmente con respecto a su equivalente a mínima energía.

A partir del espectro de RBS se puso a estimar el valor de la afluencia de la zona después de ser irradiada. Se tiene entonces que

- La afluencia estimada de la muestra AA2 en la zona III fue de $2.2 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$

Comparando el espectro anterior con el espectro que se tomó antes de empezar a irradiar la muestra, se observa que la zona va perdiendo plata conforme se va aumentando la energía y el número de pulsos. Notamos también en el espectro anterior que la pérdida de plata no ocurre como en la muestra AA1 zona IV, la cual fue irradiada con el mismo número de pulsos pues su espectro de RBS, figura 4.14, mostraba como se empezaban a ir a la superficie las nanopartículas. Dado que la diferencia entre las muestras AA2 zona III y AA1 zona IV es simplemente la energía se puede concluir que al aumentar la energía del pulso el metal que se desprende de la superficie es mayor al que se queda en la superficie. Se puede ver además que la separación de las nanopartículas es más rápida y violenta, pues en la misma zona a energía mínima se presenta una afluencia mayor.

El valor de la afluencia que se obtuvo del espectro de RBS se usó para aproximar el último espectro de absorción óptica de la zona, figura 4.40. Finalmente a partir de esta zona no se obtuvieron imágenes de microscopia.

Ahora, los espectros de absorción, con su respectiva aproximación teórica se muestran en la figura 4.40.

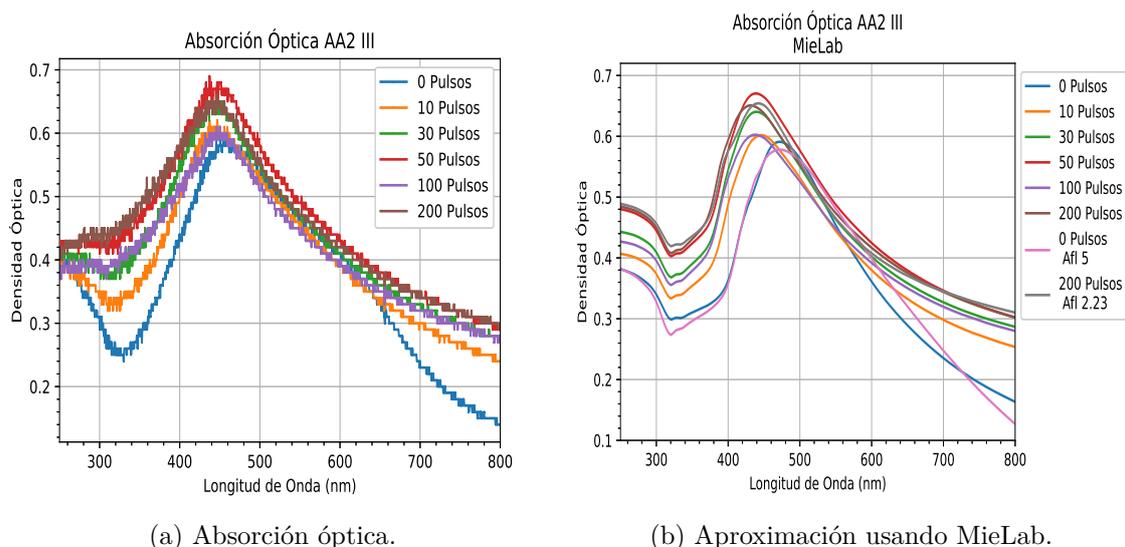


Figura 4.40: Espectros de absorción óptica de la zona III de la muestra AA2. La zona III fue irradiada a varios números de pulsos, siendo 200 pulsos el número de pulsos máximo. Esta es la primera zona que se trabajó con una energía del pulso láser distinta a la mínima; en este caso se trabajó con la energía E05. A la izquierda se muestran los espectros de absorción óptica obtenidos antes de comenzar la irradiación, y después de cada proceso de irradiación. Del lado derecho se muestran los espectros de absorción óptica teóricos estimados. Ahora hay dos espectros teóricos adicionales el primero corresponde al espectro sin irradiar, pero con la afluencia estimada por medio del espectro RBS, mientras que el segundo corresponde al último espectro irradiado, pero con la afluencia estimada pues en este caso la zona fue llevada al Pelletron para obtener su espectro de RBS.

Los datos aproximados para estos espectros de absorción se muestran a continuación:

Cuadro 4.9: Radio de las nanopartículas de plata en la muestra AA2 zona III estimados usando MieLab.

Pulsos	Prom. (nm)	Desv. Est (nm)	n	Afluencia
0	20	15	1.74	2.8
10	26	15	1.56	2.8
15	26	15	1.55	2.8
20	26	15	1.52	2.8
30	26	15	1.51	2.8
40	26	15	1.52	2.8
50	26	15	1.51	2.8
100	29	15	1.49	2.8
200	29	15	1.45	2.8

Las gráficas de los radios y del índice de refracción en función del número de pulsos se muestran a continuación:

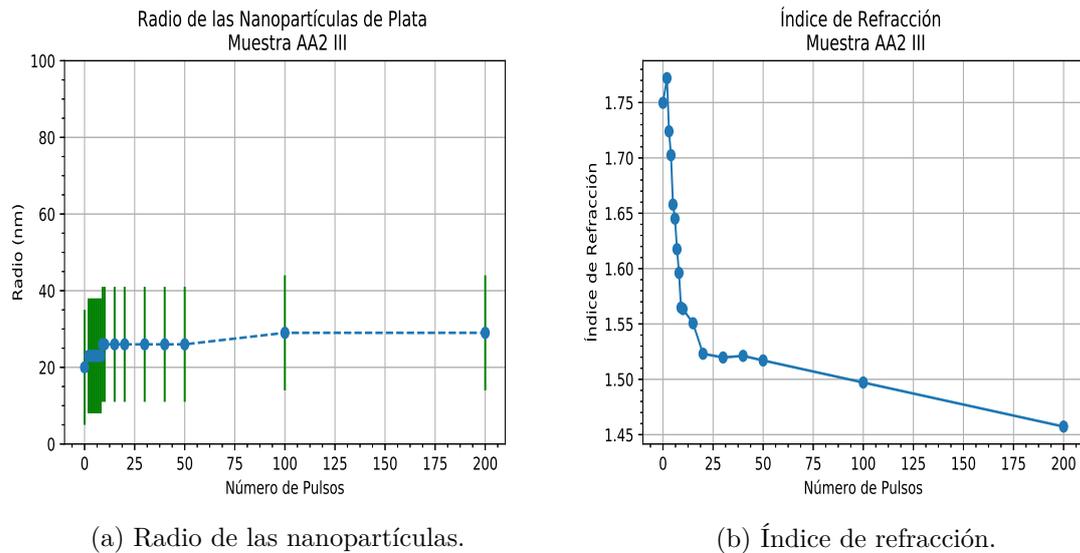


Figura 4.41: Gráficas del radio de las nanopartículas y del índice de refracción en función del número de pulsos para la muestra AA2 zona III.

Muestra AA2 Zona IV La cuarta zona de AA2 tiene las mismas características que la tercera zona, salvo que ahora la energía del pulso láser es de E10. Como se menciona en el cuadro 4.8 a esta zona también se le llevó al Pelletron para obtener un espectro de RBS. Se tienen en la figura 4.42 los espectros de RBS que se obtuvieron una vez que se terminó de irradiar esta zona de la muestra así como el espectro de la muestra sin irradiar, esto con el fin de compararlos.

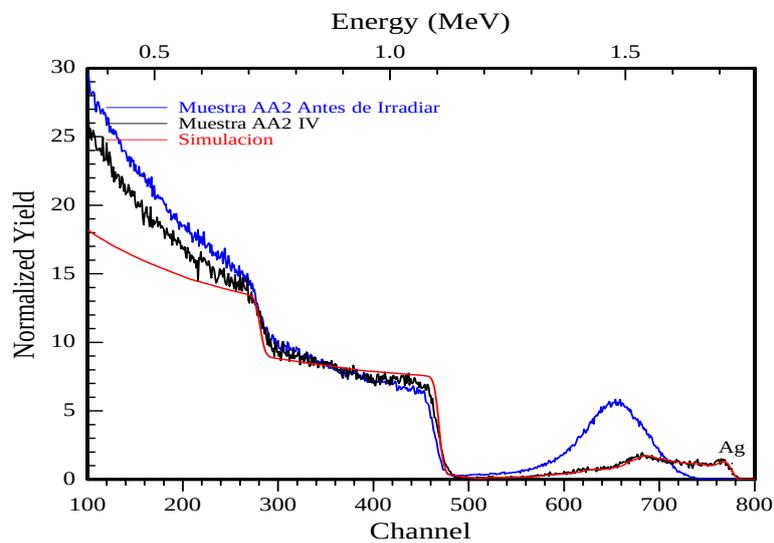


Figura 4.42: Espectro de RBS de la muestra AA2 en la zona IV. Se estimó la afluencia de plata en la muestra obteniéndose un valor de 1.8×10^{16} at / cm^2 . Se observa que las nanopartículas de plata casi han desaparecido.

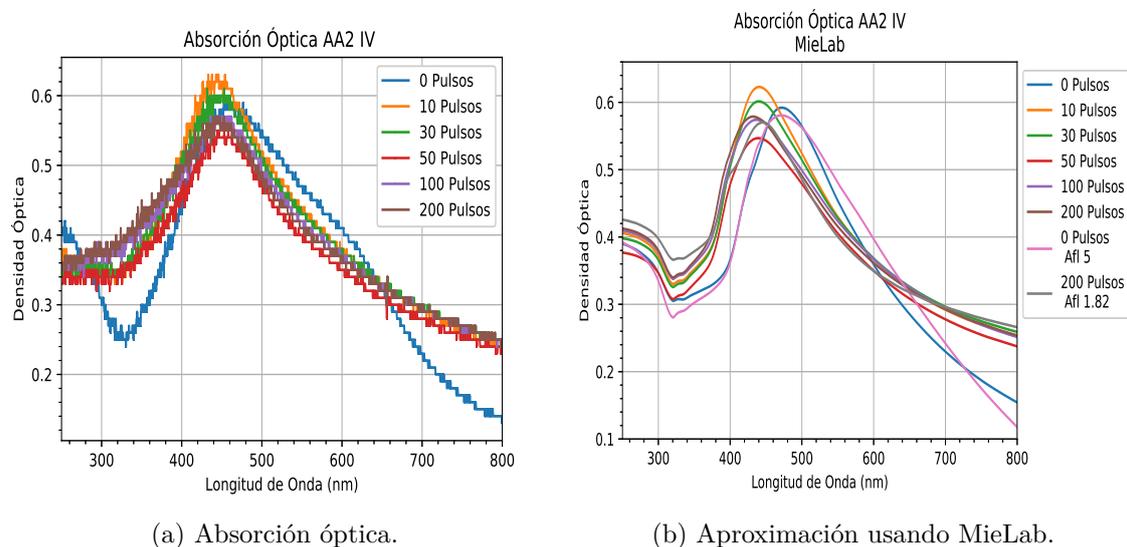
A partir del espectro de RBS se estimó el valor de la afluencia de plata en esta zona de la muestra, teniéndose así que:

- La afluencia estimada de la muestra AA2 en la zona IV fue de 1.8×10^{16} at / cm^2

Se puede observar en el espectro de RBS que el incremento de la energía del pulso provoca

una pérdida más rápida de plata.

Además de obtener el espectro de RBS de la muestra, en cada proceso de irradiación se obtuvieron espectros de absorción óptica. Se muestran en la figura 4.43 los espectros de absorción óptica con su respectiva aproximación teórica



(a) Absorción óptica.

(b) Aproximación usando MieLab.

Figura 4.43: Espectros de absorción óptica de la zona IV de la muestra AA2. La zona IV fue irradiada a varios números de pulsos, siendo 200 pulsos el número de pulsos máximo. Esta zona se trabajó con una energía del pulso de E10. A la izquierda se muestran los espectros de absorción óptica obtenidos antes de comenzar la irradiación, y después de cada proceso de irradiación. Del lado derecho se muestran los espectros de absorción óptica teóricos. Ahora hay dos espectros teóricos adicionales el primero corresponde al espectro sin irradiar, pero con la afluencia estimada por medio del espectro RBS, mientras que el segundo corresponde al último espectro irradiado, pero con la afluencia estimada pues en este caso la zona fue llevada al Pelletron para obtener su espectro de RBS.

Los valores aproximados de los radios de las nanopartículas para cada espectro que arrojaron las aproximaciones se muestran en el cuadro 4.10.

Cuadro 4.10: Radio de las nanopartículas de plata en la muestra AA2 zona IV estimados usando MieLab.

Pulsos	Prom. (nm)	Desv. Est. (nm)	n	Afluencia
0	20	15	1.75	2.8
5	22	15	1.62	2.8
10	24	15	1.53	2.8
15	24	15	1.54	2.8
20	24	15	1.53	2.8
30	26	15	1.52	2.8
40	26	15	1.50	2.8
50	30	15	1.50	2.8
100	30	15	1.48	2.8
200	30	15	1.45	2.8

A partir de los datos del cuadro anterior se hicieron las gráficas del radio de las nanopartículas y del índice de refracción en función del número de pulsos. Dichas gráficas se presentan en la figura 4.44. Se tiene otra vez que todos los valores de los radios están dentro del intervalo de dispersión de la muestra sin irradiar.

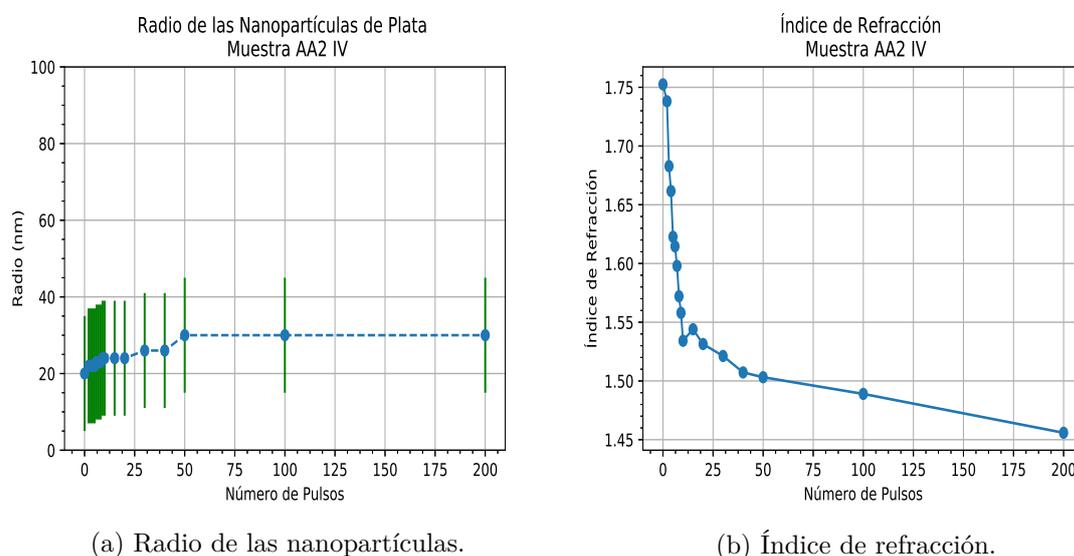


Figura 4.44: Gráficas del radio de las nanopartículas y del índice de refracción en función del número de pulsos para la muestra AA2 zona IV.

Zona V La quinta y última zona tiene las mismas características que las dos anteriores, salvo que ahora se cambia la energía del pulso láser a E15. En la figura 4.38 se presenta el espectro de RBS de la zona después de ser irradiada, nuevamente, junto con el espectro de la muestra antes de irradiar y del espectro aproximado.

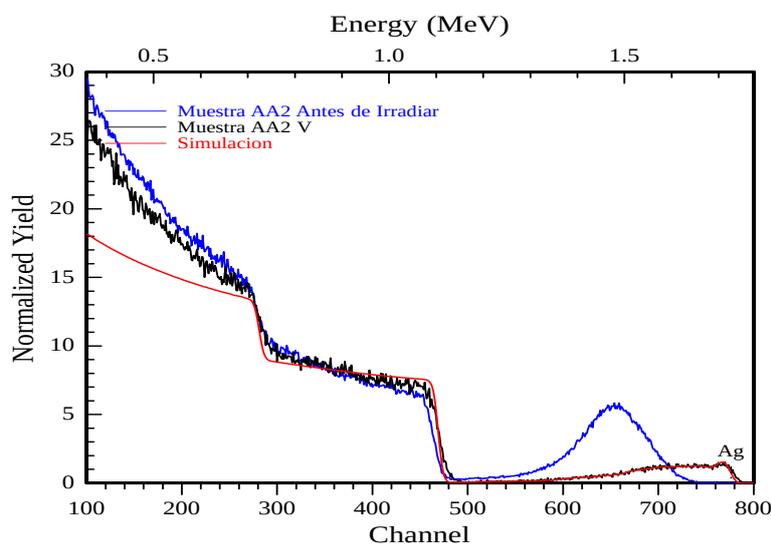


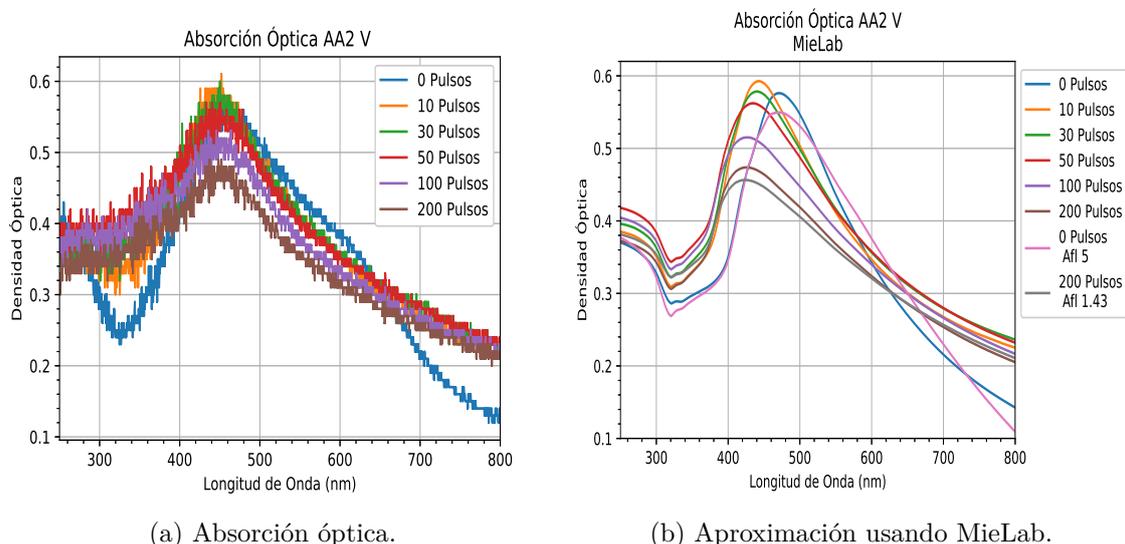
Figura 4.45: Espectro de RBS de la muestra AA2 en la zona V. Se estimó la afluencia de plata en la muestra obteniéndose un valor de 1.4×10^{16} at / cm^2 .

A partir del espectro de RBS se estimó la afluencia de esta última zona de la muestra AA2 teniéndose así que:

- La afluencia estimada de la muestra AA2 en la zona V fue de 1.4×10^{16} at / cm^2

Se puede observar que esta zona, de entre todas las que se han trabajado a 532 nm, es la que más plata ha perdido.

En la figura 4.46 se muestran los espectros de absorción óptica obtenidos para cada pulso junto con su espectro de aproximación teórica.



(a) Absorción óptica.

(b) Aproximación usando MieLab.

Figura 4.46: Espectros de absorción óptica de la zona V de la muestra AA2. La zona V fue irradiada a varios números de pulsos, siendo 200 pulsos el número de pulsos máximo. Esta zona se trabajó con una energía del pulso de E15. A la izquierda se muestran los espectros de absorción óptica obtenidos antes de comenzar la irradiación, y después de cada proceso de irradiación. Del lado derecho se muestran los espectros de absorción óptica teóricos estimados. Ahora hay dos espectros teóricos adicionales el primero corresponde al espectro sin irradiar, pero con la afluencia estimada por medio del espectro RBS, mientras que el segundo corresponde al último espectro irradiado, pero con la afluencia estimada pues en este caso la zona fue llevada al Pelletron para obtener su espectro de RBS.

La figura anterior muestra que conforme aumenta el número de pulsos el espectro de absorción empieza a ser menos definido, esto comparado con los espectros que se obtuvieron en todas las mediciones anteriores. Las aproximaciones para el radio de las nanopartículas se muestran en el cuadro 4.11.

Cuadro 4.11: Radio de las nanopartículas de plata en la muestra AA2 zona V estimados usando MieLab.

Pulsos	Prom. (nm)	Desv. Est. (nm)	n	Afluencia
0	20	15	1.74	2.8
10	24	15	1.54	2.8
15	24	15	1.54	2.8
20	24	15	1.52	2.8
30	27	15	1.52	2.8
40	29	15	1.50	2.8
50	31	15	1.47	2.8
100	35	16	1.43	2.8
200	38	16	1.43	2.8

Se muestran las gráficas del radio y del índice de refracción en función del número de pulsos en la figura 4.47. Se aprecia que el radio de las nanopartículas empieza a crecer a partir de los 30 pulsos y en esta ocasión el último valor del radio de las nanopartículas, la irradiación a 200 pulsos, sale del intervalo de dispersión de la muestra sin irradiar.

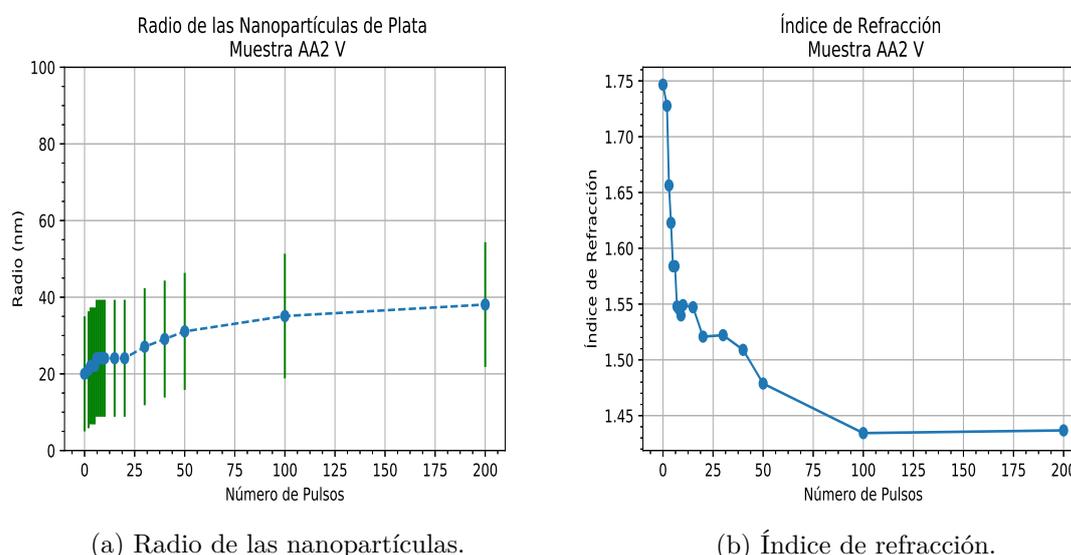


Figura 4.47: Gráficas del radio de las nanopartículas y del índice de refracción en función del número de pulsos para la muestra AA2 zona V.

En esta muestra se trabajó exactamente de la misma manera que en la muestra AA1, pero ahora algunas zonas se irradiaron a una energía mayor que la energía mínima del láser. Se obtuvo que los procesos que ocurren cuando se aumenta la energía son similares a los que ocurrían a energía mínima, pero ahora los iones de plata se pierden más rápido durante las irradiaciones lo cual provoca que no se observen algunos fenómenos que se vieron en la muestra AA1, como por ejemplo la formación de los dos picos en los espectros de RBS. Se debe mencionar también que el aumento en la cantidad de energía también afecta a los espectros de absorción óptica, siendo éstos menos definidos conforme la energía aumenta. Podemos concluir entonces que el aumentar la energía no aporta algo nuevo sino que, al contrario, no nos permite ver algunos fenómenos que observamos a energía mínima.

4.3. Efectos de la irradiación a 1064 nm: muestras BB1 y BB2.

Se observó en las secciones anteriores los efectos de la irradiación a 532 nm para las muestras AA1 y AA2 cuando se dejaba la energía constante y cuando se variaba la energía resultando en que no había mucha diferencia entre ambos procesos. Algo que compartían las muestras AA1 y AA2 era que éstas habían sido horneadas antes de empezar la irradiación con el láser. Lo que se busca ahora en esta sección es ver si el láser a una distinta longitud de onda, en este caso 1064 nm, zona infrarroja, puede ser capaz de simular el proceso de horneado. Aunque se ha observado en todos los espectros de absorción óptica anteriores, que el zafiro con nanopartículas presenta una absorbancia baja en la zona infrarroja, sin embargo ésta absorbancia no es nula por lo que se cree que al irradiar con pulsos infrarrojos de alta energía (el infrarrojo es la longitud natural del láser) a altos modos de energía se podría producir un aumento de temperatura lo cual podría emular el tratamiento térmico.

Una forma de distinguir si es esto posible es a través de los espectros de absorción óptica. Así se trabajaron las muestras BB1 y BB2 cuyos procesos se describen en las siguientes secciones.

4.3.1. Muestra BB1.

La muestra BB1 fue calentada bajo las mismas condiciones que AA1 cuando ésta se calentó por primera vez, esto es:

- La muestra BB1 fue calentada a una temperatura de 800°C durante 20 minutos, todo esto se desarrolló en una atmósfera reductora.

Ya calentada la muestra se le tomó su espectro de absorción óptica para ver como éste había cambiado con un tratamiento térmico breve. El espectro de absorción de la muestra BB1 se puede ver en la figura 4.48. Se aprecia que el espectro de absorción es distinto al correspondiente de la muestra sin irradiar, se puede apreciar también que se empieza a formar un plasmón pues en el espectro empieza a aparecer una resonancia.

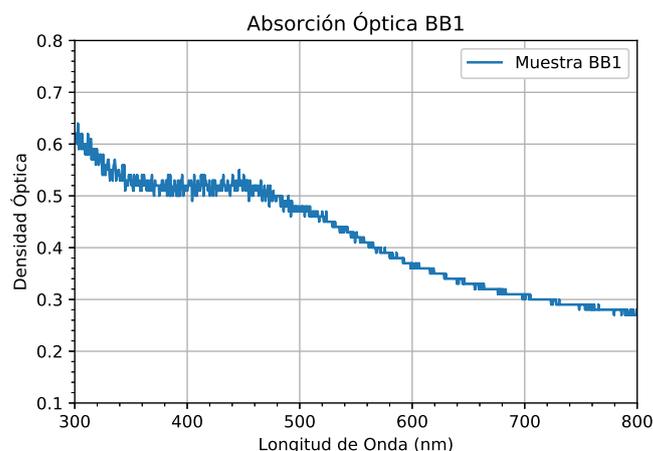


Figura 4.48: BB1 después del tratamiento térmico.

Esto fue todo lo que se le hizo a la muestra BB1, se planea en un futuro que esta muestra también sea irradiada a 1064 nm para ver si un tratamiento térmico breve seguida de irradiación láser promueve la formación del plasmón.

4.3.2. Muestra BB2.

Finalmente, la muestra BB2 no fue calentada sino que fue irradiada con pulsos láser de 1064 nm en los cuales se fue variando el número de pulsos. Esto se hizo con el objetivo de lograr calentar con el láser la muestra y así formar un plasmón. Una de las formas de saber que el método funcionó fue a través de los espectros de absorción óptica; si el láser lograba calentar la muestra el espectro de absorción tarde o temprano iría adquiriendo una forma similar a los espectros iniciales de las muestras AA1, AA2 o BB1. Primero se muestra el espectro de absorción óptica de la muestra BB2 antes de ser irradiada, éste claramente corresponde al espectro de absorción de la muestra BB, ver figura 4.2, sin embargo es conveniente mostrarla de nuevo.

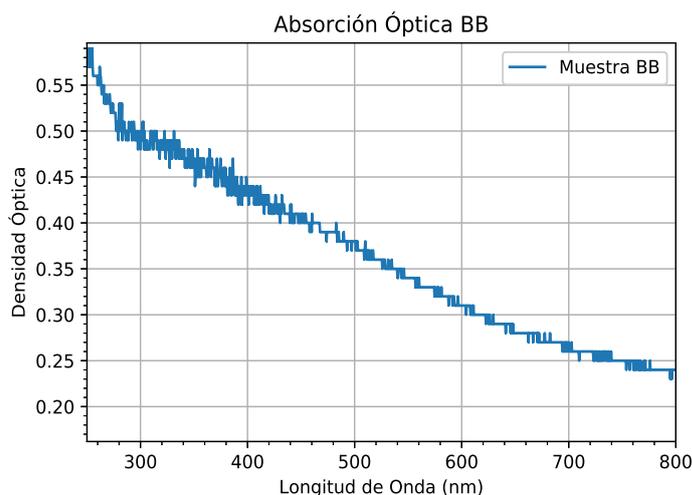


Figura 4.49: Espectro de absorción óptica de la muestra BB2. El espectro es el mismo que el de la muestra BB. En este espectro la muestra no ha sido sometida a ningún procedimiento.

La muestra BB2 se irradió a distintas energías y distintos números de pulsos. Todos estos datos se muestran en el cuadro 4.12.

Cuadro 4.12: Energía y número de pulsos con los que se trabajó la muestra BB2.

Energía	Número de pulsos
E01	100
E05	100
E10	100
E15	100
E20	100
E23	100
E23	2000

Análogamente a como se trabajaron todas las muestras anteriores, después de cada irradiación se le tomó su espectro de absorción óptica a la muestra. En la figura 4.50 se pueden ver los espectro obtenidos después de cada proceso de irradiación.

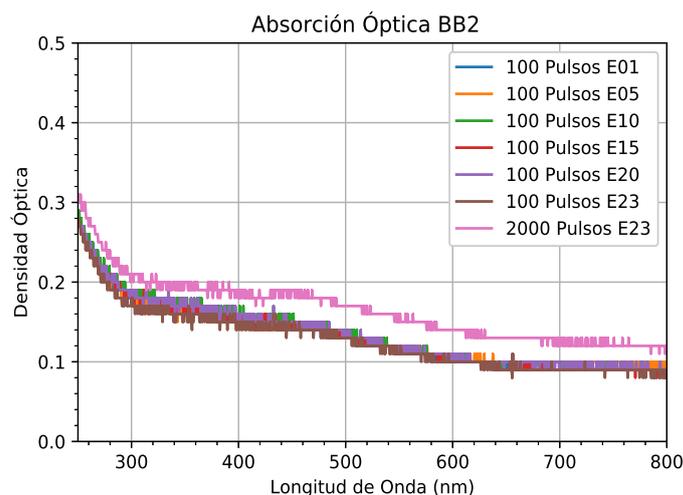


Figura 4.50: Espectro de absorción óptica de la muestra BB2 después de ser irradiada con distintas energías y distintos números de pulsos.

Como se puede apreciar en la gráfica, el espectro no se modifica al ir aumentando la energía de los pulsos. Sin embargo sí se modifica cuando es irradiada por primera vez, lo cual se debe a que las muestras salen con una película de carbón después de que son analizadas en el Pelletron. Algo que también se debe mencionar es que conforme se iba aumentando la energía del pulso la superficie se iba erosionando debido a la alta energía.

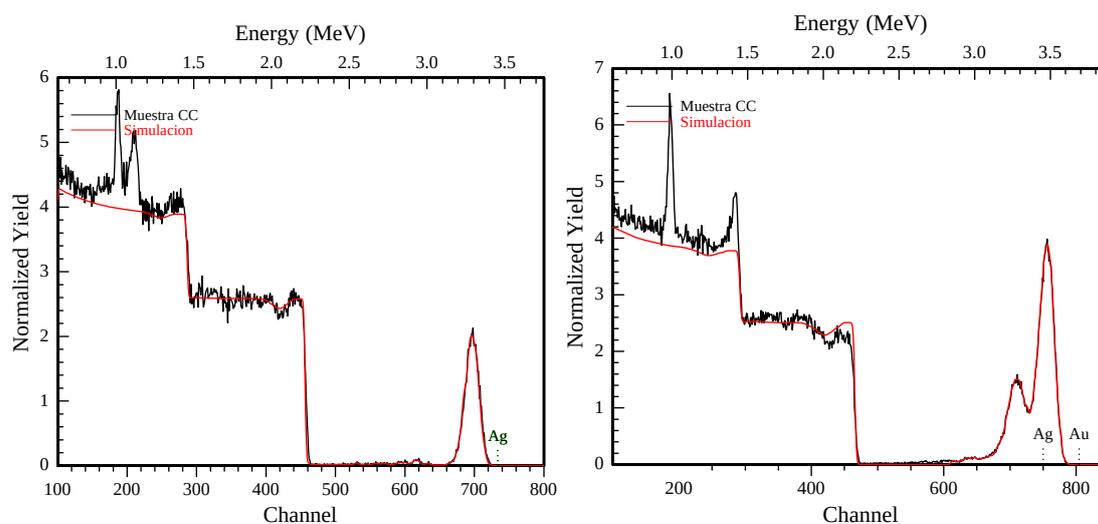
Capítulo 5

Resultados y análisis II: muestras de oro y plata.

Los experimentos realizados en el capítulo anterior consistieron en irradiar con dos longitudes de onda distintas sustratos de zafiro con plata implantada. En este capítulo los experimentos consistieron en irradiar, de nuevo con dos longitudes de onda distintas, un sustrato de zafiro que ahora tiene dos metales implantados: plata y oro. Análogamente a como se trabajaron las muestras AA y BB se trabajó esta muestra, solo que ahora la mitad de la muestra se trabajó con pulsos láser de 532 nm y la otra mitad con pulsos de 1064 nm. Después de cada proceso de irradiación se obtuvieron los respectivos espectros de absorción óptica y, una vez terminadas todas las irradiaciones para cada una de las zonas, también se obtuvo su espectro de RBS.

Se comenzó a trabajar con un sustrato de zafiro sintético el cual fue llamado CC que fue implantado con plata al principio. Ya implantada se obtuvo un espectro de RBS del sustrato, el cual se muestra en la figura 5.1. Ya que se tenía el sustrato implantado con plata se volvió a implantar pero ahora con oro. Después de la segunda implantación se obtuvo el espectro de RBS del sustrato.

Se observa que los espectros de RBS difieren solamente en el número de picos. Se tiene un pico cuando el sustrato contiene plata, y se tienen dos picos cuando el sustrato ya tiene oro y plata.



(a) RBS de la muestra CC con plata implanta- (b) RBS de la muestra CC con plata y oro im-
da. Afluencia: 5.1. plantados.

Figura 5.1: Espectros de RBS del sustrato CC en cada proceso de implantación.

A partir del primer espectro RBS se obtuvo el valor de la afluencia de átomos de plata en el sustrato. Se tiene así que

- La afluencia estimada del sustrato CC fue de 5.1×10^{16} at / cm². Este valor de la afluencia corresponde al sustrato CC con solo plata implantada.

Algo que ocurre ahora que hay dos elementos en la muestra, y que no ocurría en los experimentos anteriores, es que las contribuciones al espectro tienen una región en donde se superponen la plata y el oro, por lo que el cálculo de las afluencias ya no es directo. En este caso se obtuvieron tres espectros de RBS para la muestra CC con oro y plata. Los valores de la afluencia que se obtuvieron a partir de ellos son los mostrados en el cuadro 5.1.

Cuadro 5.1: Valor de la afluencia para el sustrato CC con plata y oro implantado.

Muestra	Afluencia de oro [$\times 10^{16}$ at / cm ²]	Afluencia de plata [$\times 10^{16}$ at / cm ²]
CC	3.6	5.3
	3.9	7.2
	3.7	7.6

Similar a los sustratos trabajados anteriormente, a este sustrato también se le midió su espectro de absorción óptica antes de ser sometido a algún proceso.

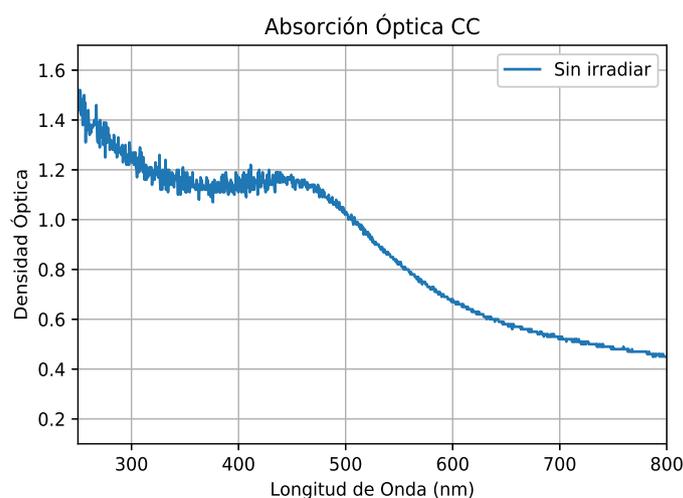


Figura 5.2: Espectro de absorción óptica del sustrato CC después de haber sido implantado con plata y oro. En este punto el sustrato aún no ha sido sometido a ningún proceso.

Ya obtenidos los espectros de RBS y de absorción del sustrato CC se procedió a partirlo en dos pedazos para ser sometidos a procesos distintos. Así se obtuvieron las muestras CC1 y CC2. Para cada muestra se tienen procesos distintos que serán descritos en las secciones siguientes.

5.1. Efectos de la irradiación a 1064 nm: muestra CC1.

En esta sección se describen los procesos realizados sobre la muestra CC1. La muestra fue irradiada con pulsos cortos de láser con longitud de 1064 nm. Recordemos que ahora la muestra tiene dos metales implantados: oro y plata. Veremos si este hecho es suficiente para diferir respecto a los resultados obtenidos con un solo metal implantado en el capítulo anterior. Como en todos los procesos anteriores, después de cada irradiación se obtuvieron los espectros de

absorción óptica y después de trabajar en cada una de las zonas se obtuvo un espectro de RBS para poder ver como cambió la distribución de los metales.

En este caso la muestra CC1 no fue sometida a ningún tratamiento térmico, sino que fue irradiada directamente. La muestra fue irradiada con pulsos láser de longitud 1064 nm. Se irradiaron dos zonas de la muestra CC1, los detalles de cada zona se muestran en el cuadro 5.2.

Cuadro 5.2: Procesos a los que fueron sometidas las zonas de la muestra CC1.

Zona	Energía máxima	Número máximo de pulsos	RBS
I	E23	4000	SI
II	E23	10000	SI

Detallemos cada uno de los procesos realizados en cada una de las zonas.

Zona I. La zona I de la muestra se irradió a distintas energías y a distintos números de pulsos. Estos procesos se pueden agrupar en tres etapas dado que solamente se usaron tres energías para los pulsos láser.

Se comienza mostrando el espectro de RBS de la zona I de la muestra CC, dicho espectro se muestra en la Figura 5.3.

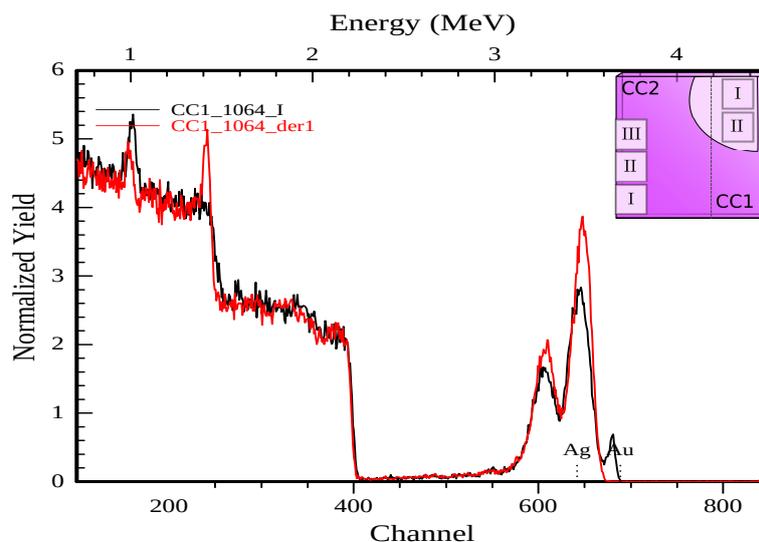


Figura 5.3: Espectro de RBS de la muestra CC1 en la zona I. La zona I fue irradiada con pulsos de distinta energía siendo 4000 pulsos a energía máxima el último proceso. Se muestran dos espectros, el negro corresponde al espectro RBS de la zona I, mientras que el espectro rojo corresponde a un espectro RBS de una zona cercana a la zona I de la muestra, recordemos que la irradiación provocó una mancha en zonas cercanas. En este caso como las contribuciones de los metales se encuentran superpuestas no se puede dar un valor a la afluencia. Se muestra además un diagrama de las zonas irradiadas en el sustrato CC.

Se puede observar en la figura anterior que parece que ambos elementos se empiezan a mover a la superficie debido a la irradiación con el láser. Similar a como ocurría en el espectro de RBS de la muestra con plata y oro, que era difícil estimar la afluencia debido a que existía una zona en donde los espectros se superponían, ahora ocurre lo mismo, y además se tiene un pico adicional. Este pico parece ser contribución de oro únicamente, aunque también se ve que la plata se desplaza hacia la superficie. Aunque no se puede

saber la cantidad de los elementos que suben a la superficie, el espectro de RBS nos arroja información valiosa aún así, como por ejemplo nos dice que la irradiación a 1064 nm provoca el movimiento a la superficie de ambos metales, además de que nos dice que aunque el proceso de irradiación provocó una mancha más grande que el tamaño de la zona irradiada, en la mancha afuera de la zona irradiada no parece haber movimiento de plata u oro, pues el espectro adicional que se muestra en la Figura 5.3 es similar al espectro inicial de la muestra implantada con oro y plata.

Finalmente se debe comentar que por los métodos utilizados no se puede saber que porcentaje de cada elemento es el que se movió en el espectro de RBS, por lo que no se pueden estimar los valores de la afluencia para esta zona.

Una vez discutido el espectro de RBS toca hablar sobre los espectros de absorción óptica. Para una mejor discusión de éstos se dividieron los espectros en tres etapas, cada una caracterizada por la energía del pulso al cual fue irradiada la muestra. Comenzamos describiendo la primera etapa.

Primera Etapa Para la primera etapa se irradió la muestra con la energía mínima del láser y se fue variando el número de pulsos hasta llegar a irradiar la zona de la muestra con 2000 pulsos de energía mínima. Igual que con las muestras anteriormente trabajadas, en cada paso se obtuvo el espectro de absorción óptica de la muestra. Los espectros de absorción óptica para esta etapa se muestran en la figura 5.4.

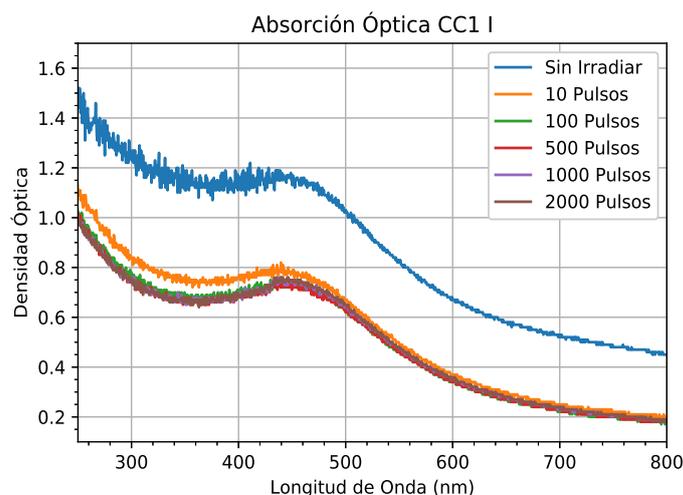


Figura 5.4: Absorción óptica de la muestra CC1 zona I irradiada con la energía mínima del láser, esto corresponde a la primera etapa. La zona fue irradiada con varios pulsos láser, siendo 2000 pulsos la cantidad máxima de pulsos. Se puede apreciar que el espectro de absorción solo cambia cuando es irradiado por primera vez. Después de eso tiene una forma similar.

De los espectros de absorción óptica se ve que la muestra se aclara cuando es irradiada por primera vez, su densidad óptica baja, y a partir de ahí el espectro no cambia demasiado.

Segunda Etapa La segunda etapa de la zona I se trabajó inmediatamente después de finalizar la primera etapa. En este caso se irradió la zona con pulsos láser de energía E10 y el número de pulsos máximo fue igual a 2000. Para esta zona se obtuvieron los espectros de absorción óptica que se muestran en la figura 5.5.

Nuevamente se puede ver que no hay cambio significativo en esta segunda etapa, por lo que se aumentó la energía del pulso.

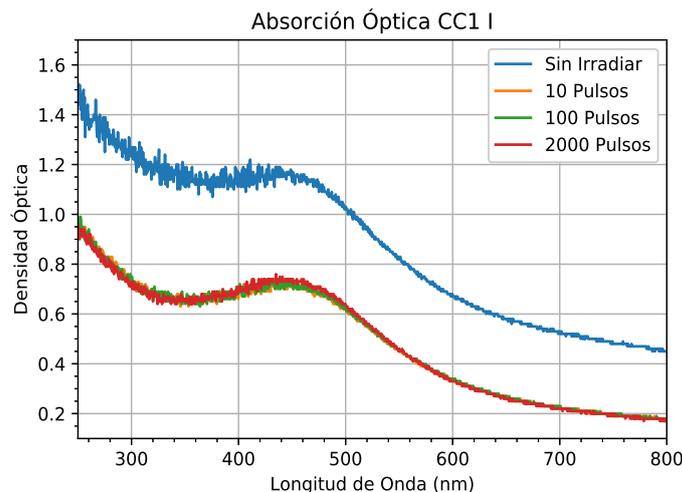


Figura 5.5: Absorción óptica de la muestra CC1 zona I irradiada con la energía E10 del láser, esto corresponde a la segunda etapa. La zona fue irradiada con varios pulsos láser, siendo 2000 pulsos la cantidad máxima de pulsos.

Tercera Etapa En esta última etapa de irradiación de la zona I se usó la energía máxima del láser, E23, y también se fue variando el número de pulsos, siendo 4000 pulsos la cantidad máxima a la cual fue irradiada la zona. Los espectros de absorción óptica obtenidos en esta última etapa se muestran en la figura 5.6.

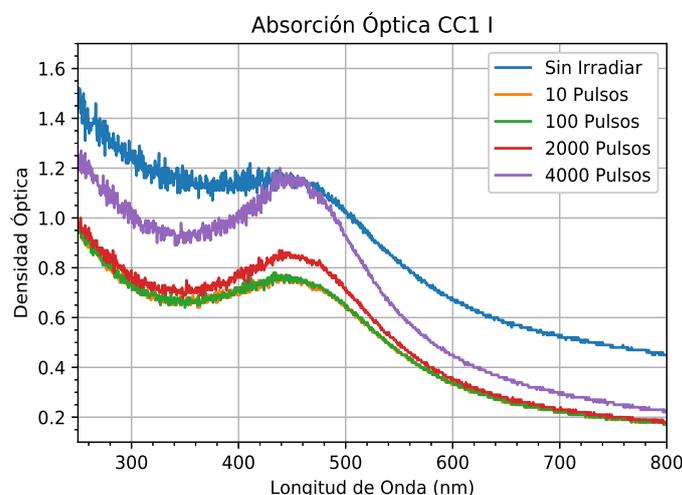


Figura 5.6: Absorción óptica de la muestra CC1 zona I irradiada con la energía máxima, E23, del láser, esto corresponde a la tercera y última etapa. La zona fue irradiada con varios pulsos láser, siendo ahora 4000 pulsos la cantidad máxima de pulsos. En este caso se puede apreciar que a partir de los 2000 pulsos el espectro empieza a cambiar de forma considerable. Ha aumentado el plasmón de la muestra.

Podemos observar que en esta última etapa si ocurre un cambio notable: al irradiarse a 4000 pulsos con la energía máxima aumenta el tamaño del plasmón de la muestra. Un detalle adicional que vale la pena mencionar es que aunque la zona que se irradió se aclaró lo mismo pasó para una superficie mayor a la zona irradiada, a pesar de que solo la zona I de la muestra CC1 estuvo expuesta directamente al pulso láser. Esta mancha es la que se presentó en el diagrama del sustrato CC en la figura 5.3.

Zona II Dados los resultados obtenidos en la primera zona de la muestra se empezó a irradiar la zona II con el objetivo de poder replicar la situación ocurrida en la zona anterior. Se tiene así que la zona II de la muestra se irradió con 10000 pulsos a la máxima energía del láser, es decir E23. La zona en la que se irradió fue una parte de la que se había aclarado debido al proceso de irradiación anterior. Se comienza mostrando el espectro de RBS de la zona después de ser irradiada, el cual corresponde a la figura 5.7.

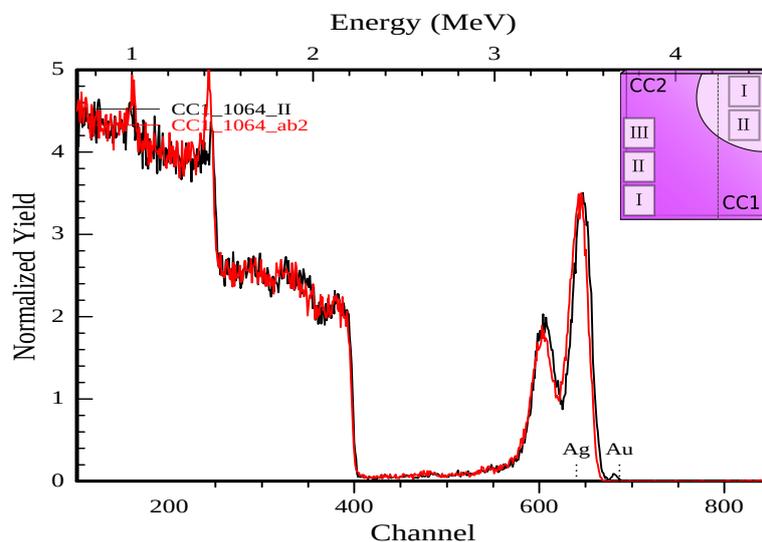


Figura 5.7: Espectro de RBS de la muestra CC1 en la zona II. La zona II fue irradiada solo una vez y fueron con 10000 pulsos con la energía máxima del láser. Se muestran dos espectros, el negro corresponde al espectro RBS de la zona II, mientras que el espectro rojo corresponde a un espectro RBS de una zona cercana a la zona II de la muestra, recordemos que la irradiación en la zona I provocó una mancha en zonas cercanas lo cual se ve en el diagrama del sustrato CC. En este caso como las contribuciones de los metales se encuentran superpuestos no se puede dar un valor a la afluencia.

Se observa que aunque en el espectro de absorción óptica no hay cambio considerable, en el espectro de RBS se puede ver que se empieza a formar un pico que es más pequeño que el de la zona anterior, aunque esta zona fue irradiada con más pulsos que la zona anterior. Recordemos que la zona anterior fue irradiada con hasta 4000 pulsos a la energía máxima del láser. En la figura 5.7 se muestran dos espectros de RBS, uno que corresponde a la zona que se trabajó, y otro que corresponde a una región cercana a la zona II de la muestra que estaba dentro de la mancha provocada por la irradiación de la muestra pasada; podemos apreciar nuevamente que el espectro de RBS solo cambia en la zona que se expone a los pulsos láser.

Como solamente se irradió esta zona una vez, entonces se tiene solamente un espectro de absorción óptica adicional al espectro de la muestra sin irradiar, los cuales se muestran en la figura 5.8. De la figura podemos comentar un par de cosas. La primera es que el número de pulsos fue mayor al máximo número de pulsos a la que se irradió la zona I, pues en la primera zona se le dio un máximo de 4000 pulsos; aquí fueron 10000 pulsos. Por último se ve que el espectro no cambia radicalmente de forma como en la primera zona en la que la transición de 2000 a 4000 pulsos en la última etapa se nota demasiado en el espectro que aumenta el plasmón. Finalmente se observa la diferencia entre los espectros sin irradiar de las zonas I y II, esto se debe a que la zona II fue una zona aclarada producto de la irradiación de la zona I.

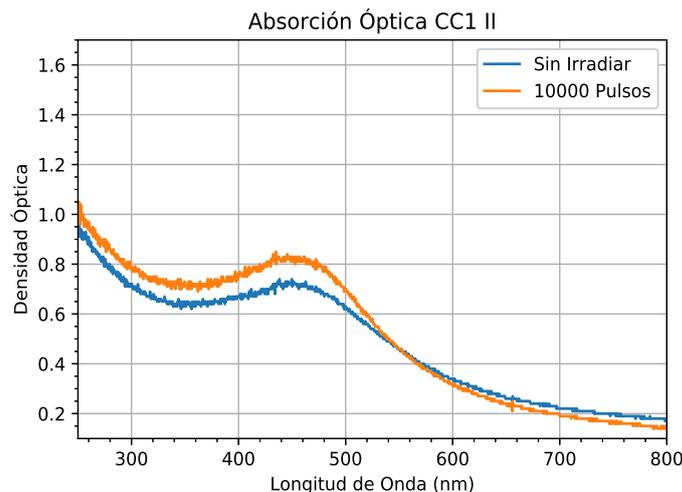


Figura 5.8: Absorción óptica de la muestra CC1 zona II irradiada con 10000 pulsos a la energía máxima del láser. Se puede observar que el espectro de absorción óptica de la zona antes de ser irradiada es similar a los últimos mostrados en la figura 5.6, esto se debe a que la zona II se encuentra abajo de la zona I y los procesos de irradiación en la zona I dejaron una mancha alrededor.

Se puede apreciar que el aumento del plasmón se logró solamente en la zona I aunque esta zona fue irradiada a menos pulsos que la zona II, sin embargo el tiempo que se le dedicó en la irradiación fue mayor pues consistió en tres etapas, mientras que la zona II solo fue una irradiación y ya. Por otro lado se tiene que ahora los espectros de RBS no nos pueden ayudar mucho a cuantificar la afluencia de los metales en el zafiro, sin embargo sí nos dan información de importancia como por ejemplo el hecho de que la irradiación también provoca en esta muestra que los metales se desplacen a la superficie y, eventualmente, sean expulsadas del zafiro.

5.2. Efectos de la irradiación a 532 nm: muestra CC2.

En esta parte del experimento se irradió la muestra CC2 con pulsos cortos de láser de longitud 532 nm. Similar a como se trabajó la muestra AA1 se repitieron los procedimientos, se obtuvieron los espectros de absorción óptica después de cada irradiación y se obtuvieron los espectros de RBS una vez que se terminó de irradiar cada zona.

La otra mitad de la muestra CC se llevó al Laboratorio de Preparación de Muestras para ser calentada. Es importante mencionar que la muestra CC1 que se trabajó en la sección anterior en realidad correspondía a la muestra CC que, una vez terminados todos los experimentos, fue cortada en dos pedazos teniéndose así las muestras CC1 y CC2. La muestra fue cortada de forma que parte de la mancha provocada en la irradiación de la muestra CC1 en la zona I estuviera en la muestra CC2. Así, la muestra CC2 fue sometida a un tratamiento térmico cuyas características son las siguientes:

- La muestra CC2 fue calentada a una temperatura de 950°C durante 60 minutos, todo esto se desarrolló en una atmósfera reductora.

Para esta muestra se trabajaron 3 zonas las cuales fueron irradiadas con pulsos láser de 532 nm. Las principales características de cada una de las zonas se resumen en el Cuadro 5.3.

Cuadro 5.3: Procesos a los que fueron sometidas las zonas de la muestra CC2.

Zona	Energía	Longitud de onda (nm)	Número de pulsos	RBS
I	E01	532	10	SI
II	E01	532	200	SI
III	E01	532	500	SI

Nuevamente, en cada proceso de irradiación se tomaron los espectros de absorción óptica. Las siguientes secciones detallan cada una de las zonas de la muestra CC2.

Zona I La primera zona de la muestra CC2 se irradió solamente con 10 pulsos a la energía mínima del láser. Se comienza mostrando el espectro de RBS el cual fue obtenido una vez que se terminó de irradiar esta zona. Es así como se obtuvo el espectro de RBS de la zona I el cual se muestra en la Figura 5.9.

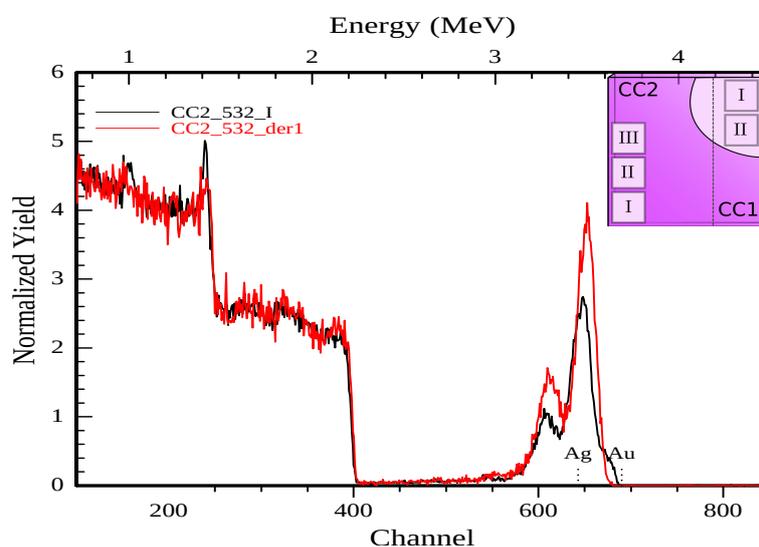


Figura 5.9: Espectro de RBS de la muestra CC2 en la zona I. La zona I fue irradiada solo una vez y fueron con 10 pulsos con la energía mínima del láser. Se muestran dos espectros, el negro corresponde al espectro RBS de la zona I, mientras que el espectro rojo corresponde a un espectro RBS de una zona cercana a la zona I de la muestra. En este caso como las contribuciones de los metales se encuentran superpuestas no se puede dar un valor a la afluencia usando RUMP.

Se puede observar en la figura anterior lo mismo que ocurría en las muestras de plata: los metales se empiezan a mover a la superficie aún cuando la cantidad de pulsos es pequeña y parte de ellos son expulsados del zafiro. Se puede apreciar en la figura 5.9 dos espectros RBS, el oscuro corresponde a la zona irradiada, mientras que el segundo corresponde a una región cercana a la zona irradiada. Nuevamente los efectos de la irradiación solo ocurren en las zonas que se exponen directamente al láser.

Como en la muestra anterior, al no poder determinar cual es el metal que está siendo expulsado de la muestra no es posible estimar la afluencia de los metales de la muestra.

Adicionalmente los espectros de absorción óptica obtenidos se muestran en la figura 5.10. Cabe mencionar que además se le tomó su espectro de absorción a una zona que quedó con una mancha producto de la irradiación a 1064 nm. Aunque al principio la mancha presentaba una absorbancia menor que una zona cualquiera de la muestra, como podemos apreciar en los espectros de absorción óptica mostrados en la sección anterior, cuando la

muestra fue horneada dicha zona se oscureció más que el resto, lo cual provocó que su absorbancia fuera mayor que cualquier otra zona de la muestra CC2.

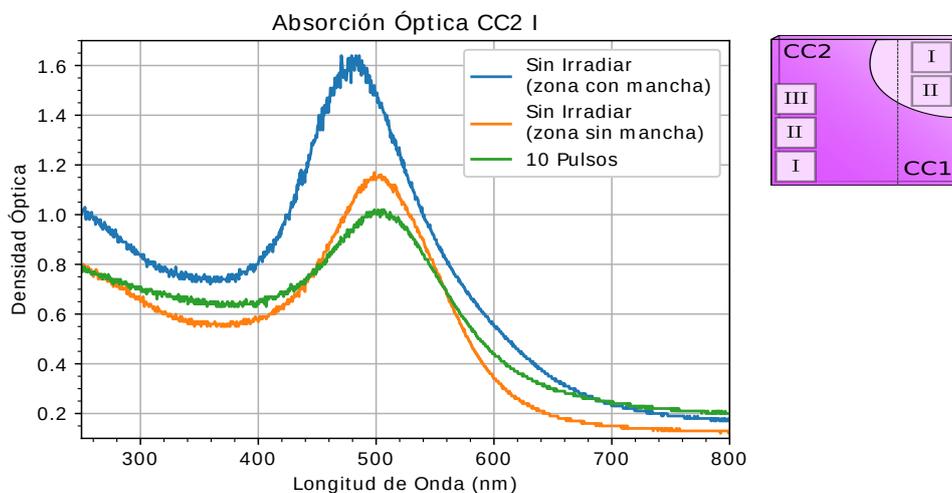


Figura 5.10: Absorción óptica de la Muestra CC2 zona I. La zona I fue irradiada solamente con 10 pulsos a la energía mínima del láser. Se muestran tres espectros, dos corresponden a la zona que se trabajó y el restante “zona con mancha” corresponde al espectro de absorción óptica de la mancha que se quedó en la muestra CC2 producto de las irradiaciones en la muestra CC1, se puede apreciar que esa región es más oscura que la zona I de la muestra CC2. Se muestra el diagrama del sustrato CC y las zonas trabajadas.

Se puede observar en la figura 5.10 el mismo comportamiento que ocurría en las muestras anteriores irradiadas a 532 nm: el espectro de absorción óptica cambia incluso cuando la muestra es irradiada con un número pequeño de pulsos y a la mínima energía, sin embargo la forma de evolucionar de este espectro es distinta a la de los espectros de las muestras con plata solamente. Mientras que en los espectros de las muestras de plata se observa que el espectro se mueve hacia longitudes de onda más pequeñas mientras las alturas del pico van disminuyendo, en esta muestra se ve que el espectro no se desplaza sino que solamente la altura del pico va disminuyendo.

En este caso ya no se puede aproximar un espectro de absorción teórico debido a que los datos del programa MieLab para sustratos con oro y plata no abarcan las longitudes de onda que nos interesan, éstas son las longitudes cercanas al plasmón. Como se mencionó en el capítulo de desarrollo experimental estos programas usan tablas de la función dieléctrica de los metales.

Zona II Para la segunda zona se hizo una irradiación con la misma energía que la zona anterior, solamente que en este caso el número de pulsos fue más grande llegando hasta 200 pulsos. Posterior a la irradiación se obtuvo el espectro RBS de la muestra el cual se muestra en la figura 5.11.

Se ve en el espectro de RBS de esta zona que se ha perdido bastante material y que los metales tienden a la superficie también, además de que las zonas correspondientes a oro y plata son menos definidas ya. Una vez más, no es posible estimar la afluencia de los metales en el zafiro.

Discutido el espectro de RBS es momento de hablar de los espectros de absorción óptica. Los espectros de absorción en esta zona se muestran en la figura 5.12. Se observa nuevamente que el plasmón va desapareciendo conforme el número de pulsos aumenta. En el

último espectro tomado en esta zona se aprecia que el plasmón casi ha desaparecido. Ahora que se tienen más espectros de absorción se puede ver mejor como es que evolucionan los espectros, teniéndose que éstos no tienden a moverse a longitudes de onda menores sino que el máximo de los espectros tiende a desplazarse a la derecha y volverse más pequeño.

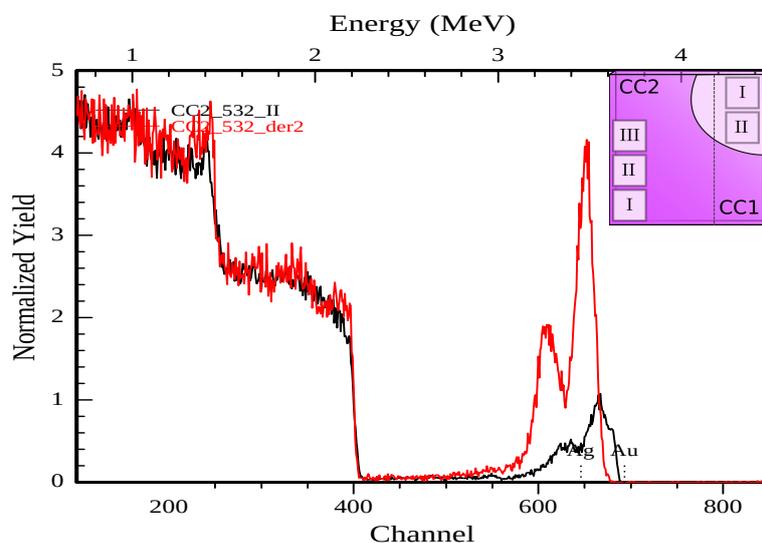


Figura 5.11: Espectro de RBS de la muestra CC2 en la zona II. La zona II fue irradiada muchas veces, siendo 200 pulsos a la energía mínima del láser la cantidad más alta. Se muestran dos espectros, el negro corresponde al espectro RBS de la zona II, mientras que el espectro rojo corresponde a un espectro RBS de una zona cercana a la zona II de la muestra. En este caso como las contribuciones de los metales se encuentran superpuestos no se puede dar un valor a la afluencia usando RUMP.

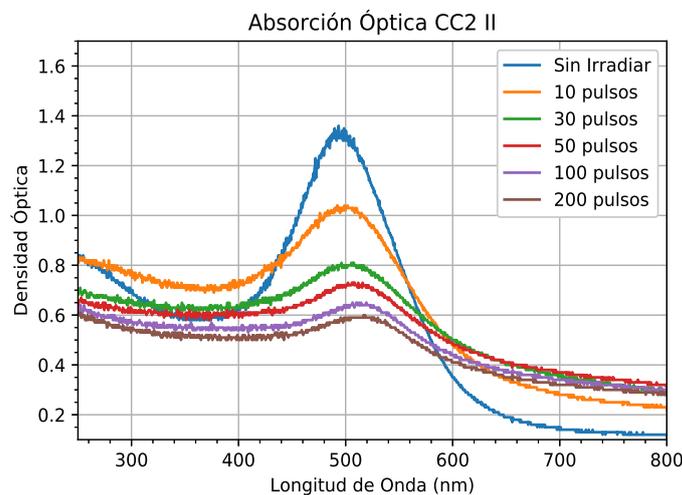


Figura 5.12: Absorción óptica de la muestra CC2 zona II. La zona II fue irradiada muchas veces siendo 200 pulsos con la energía mínima del láser la cantidad más alta. Se aprecia que la evolución de los espectros es distinta a las muestras que solamente tienen plata.

Zona III La última zona irradiada a 532 nm es similar a las zonas anteriores solamente que en esta zona se irradió con hasta 500 pulsos. Igual que las zonas anteriores, después de cada irradiación se midió el espectro de absorción óptica. Una vez terminada la irradiación, y tomados los espectros de absorción óptica, la muestra fue llevada al Pelletron para obtener

el espectro de RBS de esta zona. El espectro de RBS de esta zona se muestra en la figura 5.13. Se observa un espectro de RBS similar a la de la zona anterior, los metales tienden a la superficie para después desprenderse del zafiro lo cual se traduce en una pérdida de material en el espectro de RBS.

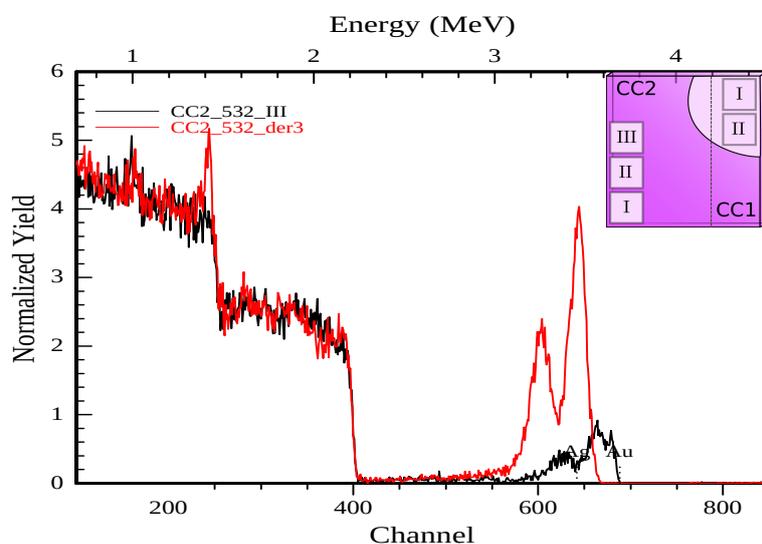


Figura 5.13: Espectro de RBS de la muestra CC2 en la zona III. La zona III fue irradiada muchas veces, siendo 500 pulsos a la energía mínima del láser la cantidad más alta. Se muestran dos espectros, el negro corresponde al espectro RBS de la zona III, mientras que el espectro rojo corresponde a un espectro RBS de una zona cercana a la zona III de la muestra. En este caso como las contribuciones de los metales se encuentran superpuestos no se puede dar un valor a la afluencia usando RUMP.

Los espectros de absorción de esta zona se muestran en la figura 5.14. Se puede apreciar un comportamiento similar a la zona anterior, además de que el espectro parece ya no cambiar después de los 200 pulsos.

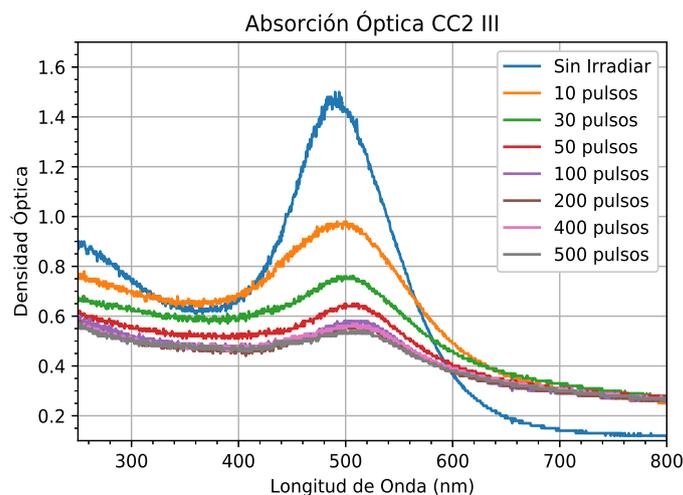


Figura 5.14: Absorción óptica de la muestra CC2 zona III. La zona III fue irradiada muchas veces siendo 500 pulsos con la energía mínima del láser la cantidad más alta.

En esta muestra se trabajó con pulsos láser de 532 nm de mínima energía y se observó un comportamiento similar al observado con las muestras de plata. Los espectros de absorción

óptica se modifican con pocos pulsos láser y además el plasmón tiende a disminuir conforme se aumenta el número de pulsos. Por la parte del espectro de RBS se puede observar el mismo comportamiento, esto es que los metales tienden a subir a la superficie para después desprenderse de la muestra conforme el número de pulsos aumenta. Finalmente se debe mencionar que aunque no se pudieron hacer estimaciones con MieLab ni con RUMP los espectros obtenidos sirven para mostrar el comportamiento cualitativo de las muestras.

Capítulo 6

Conclusiones

Como se ha mencionado en la introducción, la importancia del estudio de nanopartículas metálicas en zafiro se debe a que las propiedades ópticas del material se modifican cuando éstas nanopartículas cambian de radio y cuando cambian su distribución en el zafiro. Lo que se realizó en este trabajo fue ver cómo, por medio de distintos procesos, las propiedades ópticas del zafiro se iban modificando conforme el radio de las nanopartículas y su distribución en el zafiro iban cambiando.

Los experimentos realizados durante este trabajo consistieron en irradiar sustratos de zafiro sintético con iones de plata implantados e irradiar sustratos de zafiro sintético con iones de plata y iones de oro implantados y ver como modificaban los tratamientos térmicos y la irradiación las propiedades de éstos sustratos. Los resultados obtenidos se pueden agrupar en dos conjuntos: los resultados obtenidos de la irradiación a 532 nm y los resultados obtenidos en la irradiación a 1064 nm.

Para las muestras irradiadas a 532 nm todas las pruebas realizadas muestran como es que ocurre la formación del plasmón y su consecuente disminución. Las muestras irradiadas a 532 nm fueron horneadas con el fin de propiciar la formación de un plasmón. Este plasmón se modificó fácilmente cuando las muestras fueron irradiadas resultando en una disminución. La forma en que disminuye el plasmón fue distinta cuando la muestras solo tenían plata a cuando tenían plata y oro. En el primer caso la disminución del plasmón viene acompañada de un desplazamiento del espectro de absorción óptica hacia el azul, lo cual obligó a que en las simulaciones el índice de refracción fuera variable también, mientras que en el segundo el plasmón disminuía sin desplazarse. Al analizar por medio de RBS se pudo observar un desplazamiento de los elementos hacia la superficie en ambos casos, siendo más fácil de ver cuando las muestras solo tenían implantado un metal ya que cuando las muestras tenían dos metales implantados había una zona donde la contribución de ambos metales se superponían, sin embargo también se observó el desplazamiento de plata y oro hacia la superficie cuando la muestra tenía implantada ambos metales. Conforme aumentaba el número de pulsos este desplazamiento de material era cada vez mayor hasta que el material se desprendía de la muestra, todo esto se observó cuando se irradió a las muestras con la energía mínima del láser, aunque también se trabajó una muestra en la que se fue variando la energía del pulso láser obteniéndose lo mismo solo que de una manera más rápida y que ofrece poco control sobre los procesos. Para confirmar las observaciones hechas a través de los espectros de RBS se obtuvieron imágenes de microscopía de algunas muestras lo cual nos ayudó a entender mejor este desplazamiento conforme se va aumentando el número de pulsos las nanopartículas tienden a desplazarse a la superficie. Si el número de pulsos sigue aumentando las nanopartículas son desprendidas y posteriormente la muestra empieza a ablacionarse. Esta ablación se da en forma de escalones que se desprenden conforme el número de pulsos aumenta. Finalmente, se usaron dos métodos para estimar el radio de las nanopartículas: el primero consistió en usar el programa MieLab y el segundo fue medir a través de las imágenes de microscopía los radios de las nanopartículas. Se obtuvieron valores similares en el sentido de

que el intervalo de dispersión de uno contenía al valor medio del otro método, siendo MieLab el método que arrojaba valores de dispersión más altos.

Las muestras irradiadas a 1064 nm no mostraron en las muestras con plata que fuera posible la formación de un plasmón ya que los espectros de absorción óptica solo presentan un cambio cuando la muestra es irradiada por primera vez; este cambio es debido a la película de carbón que se desprende de las muestras cuando son irradiadas. Para las muestras con plata y oro se observa que sí ocurre la formación de un plasmón. Se cree que la razón de esto es la diferencia en la afluencia de los metales en las muestras, pues las muestras que solo tenían plata y fueron irradiadas a 1064 nm eran las muestras con la afluencia más pequeña, comparado con las muestras de plata y oro que son las muestras con afluencias más grandes.

Se debe comentar que para las muestras con plata y oro implantados no se obtuvieron imágenes de microscopía quedando éstas para un trabajo posterior.

Es interesante resaltar que los resultados obtenidos mediante la irradiación con luz infrarroja son las que presentan mayor diferencia entre los distintos tipos de muestras logrando la formación de un plasmón solamente en las muestras con plata y oro implantado, mientras que para las muestras con plata la formación de un plasmón no es notable. Por otro lado se debe destacar que el comportamiento de la absorción óptica cambia también cuando las muestras son irradiadas a 532 nm pues para las muestras con plata la altura del espectro disminuía y además se notaba un corrimiento hacia zonas de menor longitud de onda, mientras que para las muestras con plata y oro ocurría también la reducción del espectro pero el corrimiento al azul es casi nulo. Se cree que esto podría deberse a que en las muestras con plata y oro no se provoca demasiada ablación al zafiro en comparación a las muestras con plata pues el corrimiento de los espectros está relacionado con el valor del índice de refracción de la matriz de zafiro.

En un trabajo futuro se recomienda hacer una combinación de ambos métodos de la siguiente manera: someter a una muestra a un tratamiento térmico breve que induzca la formación de un plasmón y ver si eso facilita su crecimiento cuando la muestra es irradiada a 1064 nm. Por otra parte sería deseable ver si el orden de la implantación de metales contribuye de alguna manera a obtener resultados distintos. Finalmente se propone irradiar las muestras con longitudes distintas a las hechas en este trabajo, por ejemplo ultravioleta, y ver si esta longitud contribuye a la formación de plasmones, aún cuando la longitud de onda donde se presenta la resonancia está en el espectro de luz visible, sin embargo la irradiación en otras longitudes de onda distintas a las trabajadas podrían aumentar o reducir la ablación provocada a las muestras.

Apéndice A

La teoría de Mie.

Como se mencionó en el capítulo 2, el desarrollo de la teoría de Mie se presenta en éste apéndice pues con todas las herramientas y resultados expuestos en dicho capítulo se puede desarrollar la teoría de Mie.

A.1. Soluciones a las ecuaciones de onda vectoriales.

En el capítulo 2 se obtuvo que un campo electromagnético (\mathbf{E} , \mathbf{H}) armónico en un medio que es lineal, isotrópico y homogéneo debe satisfacer la ecuación de onda

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0 \qquad \nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0$$

en donde $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$, además los campos deben tener divergencia cero

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \qquad \nabla \cdot \mathbf{H} = 0$$

estos campos no son independientes, pues están relacionados a través de las dos ecuaciones de Maxwell restantes

$$\nabla \times \mathbf{E} = i\omega\mu\mathbf{H} \qquad \nabla \times \mathbf{H} = -i\omega\epsilon\mathbf{E}$$

Dada una función escalar ψ y un vector constante \mathbf{c} se define una función vectorial \mathbf{M} de la siguiente manera:

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{c}\psi)$$

por construcción de \mathbf{M} la divergencia de este campo es nula. Usando identidades vectoriales se obtiene que

$$\nabla^2 \mathbf{M} + k^2 \mathbf{M} = \nabla \times [\mathbf{c}(\nabla^2 \psi + k^2 \psi)]$$

de todo lo anterior se puede deducir que \mathbf{M} *satisface la ecuación vectorial de onda si ψ es una solución de la ecuación de onda escalar*

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0$$

Se define ahora, a partir de \mathbf{M} , otra función vectorial

$$\mathbf{N} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}}{k}$$

por construcción nuevamente, el campo \mathbf{N} tiene divergencia nula y además satisface la ecuación vectorial de onda

$$\nabla^2 \mathbf{N} + k^2 \mathbf{N} = 0$$

y además

$$\nabla \times \mathbf{N} = k\mathbf{M}$$

La construcción anterior permite identificar a los campos \mathbf{M} , \mathbf{N} con campos electromagnéticos ya que, por construcción, satisfacen la ecuación vectorial de onda, su divergencia es nula, el rotacional de \mathbf{M} es proporcional a \mathbf{N} y viceversa. Por lo tanto, en general, el problema de encontrar soluciones a las ecuaciones de campo se reduce a al problema de encontrar soluciones a la ecuación escalar de onda. Se le suele llamar a la función ψ una *función generadora para los armónicos vectoriales* \mathbf{M} y \mathbf{N} [11] [12]. Al vector constante \mathbf{c} se le suele llamar *vector piloto*. Como el problema a resolver tiene simetría esférica se debe resolver la ecuación de onda en coordenadas esféricas. La elección del vector piloto es arbitraria, aunque tomando

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi) \quad (\text{A.1})$$

con \mathbf{r} el radio vector, entonces \mathbf{M} es una solución a la ecuación vectorial de onda escrita en coordenadas esféricas. La elección del vector piloto como en A.1 es la adecuada para problemas que tienen simetría esférica. La ecuación de onda escalar escrita en coordenadas esféricas es

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0 \quad (\text{A.2})$$

Esta ecuación puede resolverse usando el método de separación de variables, esto es, proponemos una solución de la forma:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

esta solución, al ser sustituida en A.2 nos separa la ecuación de onda en tres ecuaciones:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi = 0 \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0 \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [k^2 r^2 - n(n+1)] R = 0 \quad (\text{A.5})$$

en donde m, n son las llamadas constantes de separación, cuyos valores están determinados por las condiciones a la frontera que ψ debe satisfacer¹. Se tiene que las soluciones a A.3 están dadas por

$$\Phi_e = \cos m\phi \quad \Phi_o = \sin m\phi$$

en donde los subíndices e y o hacen referencia a si la solución es una función par o impar. Se requiere que la solución sea una función univaluada del ángulo azimutal esto implica que m sea un entero positivo. La ecuación A.4 es la ecuación cuya solución son los *polinomios asociados de Legendre* $P_n^m(\cos \theta)$. Finalmente, haciendo un cambio de variable $\rho = kr$ y definiendo la función $Z = r\sqrt{\rho}$ se tiene que A.5 se convierte en la ecuación

$$\rho \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{dZ}{d\rho} \right) + \left[\rho^2 - \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] Z = 0 \quad (\text{A.6})$$

las soluciones a A.6 son las *funciones de Bessel de primer y segundo tipo* J_ν y Y_ν en donde el orden $\nu = n + \frac{1}{2}$ es semientero. Por lo tanto, las soluciones a A.5 son las *funciones esféricas de Bessel* [12]

$$j_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{n+\frac{1}{2}}(\rho) \quad (\text{A.7})$$

$$y_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} Y_{n+\frac{1}{2}}(\rho) \quad (\text{A.8})$$

¹ Ver [12] para una discusión mas detallada sobre estas ecuaciones. También puede consultarse [22] para ver métodos adicionales para resolver la ecuación de Laplace.

Juntando todo lo anterior se tiene finalmente las funciones generadoras que satisfacen la ecuación escalar de onda en coordenadas esféricas:

$$\psi_{emn} = \cos m\phi \cdot P_n^m(\cos \theta) \cdot z_n(kr) \quad (\text{A.9})$$

$$\psi_{omn} = \sin m\phi \cdot P_n^m(\cos \theta) \cdot z_n(kr) \quad (\text{A.10})$$

donde z_n es una de las funciones esféricas de Bessel.² Dada la completez de las funciones solución resulta que cualquier función que satisfaga la ecuación escalar de onda puede ser desarrollada como una serie infinita de las funciones A.9 y A.10 [12]. Los armónicos esféricos vectoriales generados por ψ_{emn} y ψ_{omn} son

$$\mathbf{M}_{emn} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi_{emn}) \quad \mathbf{M}_{omn} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi_{omn})$$

$$\mathbf{N}_{emn} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}_{emn}}{k} \quad \mathbf{N}_{omn} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}_{omn}}{k}$$

los cuales pueden ser escritas por componentes resultando

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{emn} = & -\frac{m}{\sin \theta} \sin m\phi P_n^m(\cos \theta) z_n(\rho) \hat{\mathbf{e}}_\theta \\ & - \cos m\phi \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} z_n(\rho) \hat{\mathbf{e}}_\phi \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{omn} = & \frac{m}{\sin \theta} \cos m\phi P_n^m(\cos \theta) z_n(\rho) \hat{\mathbf{e}}_\theta \\ & - \sin m\phi \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} z_n(\rho) \hat{\mathbf{e}}_\phi \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{emn} = & n(n+1) \frac{z_n(\rho)}{\rho} \cos m\phi P_n^m(\cos \theta) \hat{\mathbf{e}}_r \\ & + \frac{1}{\rho} \cos m\phi \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \hat{\mathbf{e}}_\theta \\ & - \frac{m}{\rho} \sin m\phi \frac{P_n^m(\cos \theta)}{\sin \theta} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \hat{\mathbf{e}}_\phi \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{omn} = & n(n+1) \frac{z_n(\rho)}{\rho} \sin m\phi P_n^m(\cos \theta) \hat{\mathbf{e}}_r \\ & + \frac{1}{\rho} \sin m\phi \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \hat{\mathbf{e}}_\theta \\ & + \frac{m}{\rho} \cos m\phi \frac{P_n^m(\cos \theta)}{\sin \theta} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \hat{\mathbf{e}}_\phi \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Análogamente, cualquier solución a las ecuaciones de campo puede ser expresada como una serie infinita de las funciones (A.11) - (A.14) [12].

A.2. Expansión de una onda plana en armónicos esféricos vectoriales.

Una vez obtenidos los armónicos esféricos vectoriales se puede expandir cualquier solución en función de estos, especialmente se puede expandir una onda plana en función de armónicos

² Además de las funciones de Bessel de primer y segundo tipo existen las funciones de Bessel de tercer tipo, las cuales se definen como

$$h_n^{(1)}(\rho) = j_n(\rho) + iy_n(\rho)$$

$$h_n^{(2)}(\rho) = j_n(\rho) - iy_n(\rho)$$

esféricos vectoriales. Una onda plana polarizada en el eje x se expresa en coordenadas esféricas como

$$\mathbf{E}_i = E_0 e^{ikr \cos \theta} \hat{\mathbf{e}}_x \quad (\text{A.15})$$

en donde

$$\hat{\mathbf{e}}_x = \sin \theta \cos \phi \hat{\mathbf{e}}_r + \cos \theta \cos \phi \hat{\mathbf{e}}_\theta - \sin \phi \hat{\mathbf{e}}_\phi \quad (\text{A.16})$$

Expandiendo A.15 en armónicos esféricos vectoriales

$$\mathbf{E}_i = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=m}^{\infty} (B_{emn} \mathbf{M}_{\mathbf{e}mn} + B_{omn} \mathbf{M}_{\mathbf{o}mn} + A_{emn} \mathbf{N}_{\mathbf{e}mn} + A_{omn} \mathbf{N}_{\mathbf{o}mn}) \quad (\text{A.17})$$

dada las propiedades de ortogonalidad de las soluciones de la parte angular se tiene que el coeficiente B_{emn} se puede calcular como

$$B_{emn} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \mathbf{E}_i \cdot \mathbf{M}_{\mathbf{e}mn} \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\mathbf{M}_{\mathbf{e}mn}|^2 \sin \theta d\theta d\phi}$$

esto es análogo para el resto de coeficientes. Se sigue de A.11, A.14, A.16 y de la ortogonalidad de las funciones seno y coseno que

$$B_{emn} = A_{omn} = 0 \quad \forall m, n$$

además de que los coeficientes restantes se anulan en todos los casos exceptuando cuando $m = 1$. Para la parte radial de la solución la función esférica de Bessel de primer tipo es la indicada, puesto que el campo incidente es finito en el origen y la función de segundo tipo diverge en el origen. Todas las consideraciones anteriores reducen la expresión de \mathbf{E}_i a la forma

$$\mathbf{E}_i = \sum_{n=1}^{\infty} (B_{o1n} \mathbf{M}_{\mathbf{o}1n} + A_{e1n} \mathbf{N}_{\mathbf{e}1n}) \quad (\text{A.18})$$

los coeficientes restantes en la expansión tienen la forma:

$$B_{o1n} = \frac{2n+1}{n(n+1)} E_0 i^n \quad A_{e1n} = -\frac{2n+1}{n(n+1)} E_0 i^{n+1} \quad (\text{A.19})$$

Finalmente la expresión de una onda plana como una serie de armónicos esféricos vectoriales toma la forma:

$$\mathbf{E}_i = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\mathbf{M}_{\mathbf{o}1n} - i \mathbf{N}_{\mathbf{e}1n}) \quad (\text{A.20})$$

A.3. El campo interno y el campo dispersado.

Regresando al problema de esta sección, se tiene una onda plana polarizada en el eje x que incide sobre una esfera homogénea, isotrópica y de radio $r = a$. La fórmula A.20 nos muestra que el campo eléctrico incidente puede ser expandido como una serie de armónicos esféricos vectoriales, el correspondiente campo magnético incidente se obtiene calculando el rotacional de A.20:

$$\mathbf{H}_i = -\frac{kE_0}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\mathbf{M}_{\mathbf{e}1n} + i \mathbf{N}_{\mathbf{o}1n}) \quad (\text{A.21})$$

Se puede expandir en armónicos esféricos vectoriales el campo electromagnético dispersado también ($\mathbf{E}_s, \mathbf{H}_s$) y el campo ($\mathbf{E}_I, \mathbf{H}_I$) que corresponde al interior de la esfera. En la frontera imponemos las condiciones de frontera

$$(\mathbf{E}_i + \mathbf{E}_s - \mathbf{E}_I) \times \hat{\mathbf{e}}_r = (\mathbf{H}_i + \mathbf{H}_s - \mathbf{H}_I) \times \hat{\mathbf{e}}_r = 0 \quad (\text{A.22})$$

Las condiciones de frontera A.22, la ortogonalidad de las funciones que componen a los armónicos esféricos vectoriales y la forma del campo eléctrico incidente dictan la forma que debe tener el campo dispersado y el campo interior. Al igual que en el campo eléctrico incidente, los coeficientes m se anulan, excepto en el caso donde $m = 1$, por otra parte, los valores finitos en el origen requieren que tomemos $j_n(k_1 r)$, donde k_1 es el número de onda en la esfera, como la función esférica de Bessel apropiada para las funciones generadoras de los armónicos esféricos vectoriales dentro de la esfera. Por lo tanto se tiene que los campos ($\mathbf{E}_I, \mathbf{H}_I$) son:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_I &= \sum_{n=1}^{\infty} E_n (c_n \mathbf{M}_{o1n} - i d_n \mathbf{N}_{e1n}) \\ \mathbf{H}_I &= -\frac{k_1}{\omega \mu_1} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (d_n \mathbf{M}_{e1n} - i c_n \mathbf{N}_{o1n})\end{aligned}\tag{A.23}$$

donde μ_1 es la permeabilidad de la esfera, también hemos definido

$$E_n = \frac{2n+1}{n(n+1)} E_0 i^n$$

En la región exterior de la esfera resulta ser que las dos funciones de Bessel se comportan bien, por lo que es necesario considerarlas a las dos³. Se puede mostrar que, debido a consideraciones del comportamiento asintótico [11], la función que nos es útil es $h_n^{(1)}$, por lo que la expansión de los campos dispersados son:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_s &= \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i a_n \mathbf{N}_{e1n}^{(1)} - b_n \mathbf{M}_{o1n}^{(1)}) \\ \mathbf{H}_s &= \frac{k}{\omega \mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i b_n \mathbf{N}_{o1n}^{(1)} + a_n \mathbf{M}_{e1n}^{(1)})\end{aligned}\tag{A.24}$$

donde el superíndice indica que se están usando las funciones $h_n^{(1)}$.

A.4. Coeficientes de dispersión.

En la sección anterior se encontraron expresiones para los campos internos y dispersados en función de los armónicos esféricos vectoriales. El propósito de esta sección es obtener expresiones explícitas de los *coeficientes de dispersión* a_n y b_n . Tenemos que, dada una n , existen cuatro coeficientes desconocidos a_n, b_n, c_n y d_n por lo que se necesitan cuatro ecuaciones independientes; estas ecuaciones se obtienen a partir de las condiciones a la frontera A.22 que en componentes toman la forma:

$$\begin{aligned}E_{i\theta} + E_{s\theta} &= E_{I\theta} & E_{i\phi} + E_{s\phi} &= E_{I\phi} \\ H_{i\theta} + H_{s\theta} &= H_{I\theta} & H_{i\phi} + H_{s\phi} &= H_{I\phi}\end{aligned}$$

todo esto en $r = a$. A partir de las relaciones de ortogonalidad de las funciones seno y coseno, de las condiciones de frontera escritas arriba, de A.20, A.21, A.23, A.24 se obtienen cuatro ecuaciones lineales

$$\begin{aligned}j_n(mx)c_n + h_n^{(1)}(x)b_n &= j_n(x) \\ \mu [mxj_n(mx)]' c_n + \mu_1 [xh_n^{(1)}(x)]' b_n &= \mu_1 [xj_n(x)]' \\ \mu mj_n(mx)d_n + \mu_1 h_n^{(1)}(x)a_n &= \mu_1 j_n(x) \\ [mxj_n(mx)]' d_n + m [xh_n^{(1)}(x)]' a_n &= m [xj_n(x)]'\end{aligned}\tag{A.25}$$

³ Usaremos las funciones esféricas de Bessel de tercer tipo

donde los elementos primados indican diferenciación, además se ha definido el *parámetro de tamaño* x y el *índice de refracción relativo* m como

$$x = ka = \frac{2\pi Na}{\lambda} \quad m = \frac{k_1}{k} = \frac{N_1}{N}$$

donde N_1 corresponde al índice de refracción de la partícula y N al índice de refracción del medio. El sistema de ecuaciones A.25 puede ser resuelto fácilmente para los coeficientes de los campos dentro de la partícula

$$\begin{aligned} c_n &= \frac{\mu_1 j_n(x) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [x j_n(x)]'}{\mu_1 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x) [mx j_n(mx)]'} \\ d_n &= \frac{\mu_1 m j_n(x) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 m h_n^{(1)}(x) [x j_n(x)]'}{\mu m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [mx j_n(mx)]'} \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

y los coeficientes de dispersión

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{\mu m^2 j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu_1 j_n(x) [mx j_n(mx)]'}{\mu m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [mx j_n(mx)]'} \\ b_n &= \frac{\mu_1 j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu j_n(x) [mx j_n(mx)]'}{\mu_1 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x) [mx j_n(mx)]'} \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

A.5. Secciones eficaces.

La deducción de las secciones eficaces se hace exactamente igual a como se hizo en la sección correspondiente. Como se hizo antes, escribimos W_a como la diferencia $W_{ext} - W_s$ en donde

$$\begin{aligned} W_{ext} &= \frac{1}{2} \operatorname{Re} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (E_{i\phi} H_{s\theta}^* - E_{i\theta} H_{s\phi}^* - E_{s\theta} H_{i\phi}^* + E_{s\phi} H_{i\theta}^*) r^2 \sin \theta d\theta d\phi \\ W_s &= \frac{1}{2} \operatorname{Re} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (E_{s\theta} H_{s\phi}^* - E_{s\phi} H_{s\theta}^*) r^2 \sin \theta d\theta d\phi \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

al igual que en la sección correspondiente, el radio de la esfera es arbitrario pero debe cumplir $r \neq a$. Se sabe que W_{ext} y W_s son independientes del estado de polarización de la luz incidente, por lo que podemos suponer que la luz está polarizada en el eje x para poder evaluar las integrales A.28 obteniendo

$$\begin{aligned} E_{i\theta} &= \frac{\cos \phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (\psi_n \pi_n - i \psi_n' \tau_n) & H_{i\theta} &= \frac{k}{\omega \mu} \tan \phi E_{i\theta} \\ E_{i\phi} &= \frac{\sin \phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i \psi_n' \pi_n - \psi_n \tau_n) & H_{i\phi} &= -\frac{k}{\omega \mu} \cot \phi E_{i\phi} \end{aligned}$$

en donde $\rho = kr$ y además

$$\pi_n = \frac{P_n^1}{\sin \theta} \quad \tau_n = \frac{dP_n^1}{d\theta} \quad \psi_n = \rho j_n(\rho)$$

son expresiones que ayudan a simplificar los términos de las componentes de los campos. Las componentes correspondientes para el campo dispersado son

$$\begin{aligned}
E_{s\theta} &= \frac{\cos \phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i a_n \xi_n' \tau_n - b_n \xi_n \pi_n) \\
E_{s\phi} &= \frac{\sin \phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (b_n \xi_n \tau_n - i a_n \xi_n' \pi_n) \\
H_{s\theta} &= \frac{k}{\omega \mu} \frac{\sin \phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i b_n \xi_n' \tau_n - a_n \xi_n \pi_n) \\
H_{s\phi} &= \frac{k}{\omega \mu} \frac{\cos \phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i b_n \xi_n' \pi_n - a_n \xi_n \tau_n)
\end{aligned} \tag{A.29}$$

donde

$$\xi_n(\rho) = \rho h_n^{(1)}(\rho)$$

Si sustituimos las expansiones en serie de A.29 en la integral de W_s y se asume que la serie producto puede ser integrada término a término se obtiene finalmente

$$W_s = \frac{\pi |E_0|^2}{k \omega \mu} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2)$$

de la cual se sigue que la sección eficaz de dispersión es:

$$C_{sca} = \frac{W_s}{I_i} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \tag{A.30}$$

Siguiendo un proceso similar [11] se obtiene la sección eficaz de extinción

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_i} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}\{a_n + b_n\} \tag{A.31}$$

Apéndice B

Resúmenes de procesos de las muestras trabajadas.

En este apéndice se presentan un par de diagramas en forma de resumen para condensar todos los procesos a los que fueron sometidas las muestras de este experimento. Se muestra primero el diagrama para la muestra con plata y oro porque es más breve, al final se presenta el diagrama correspondiente a las muestras con plata implantada únicamente.

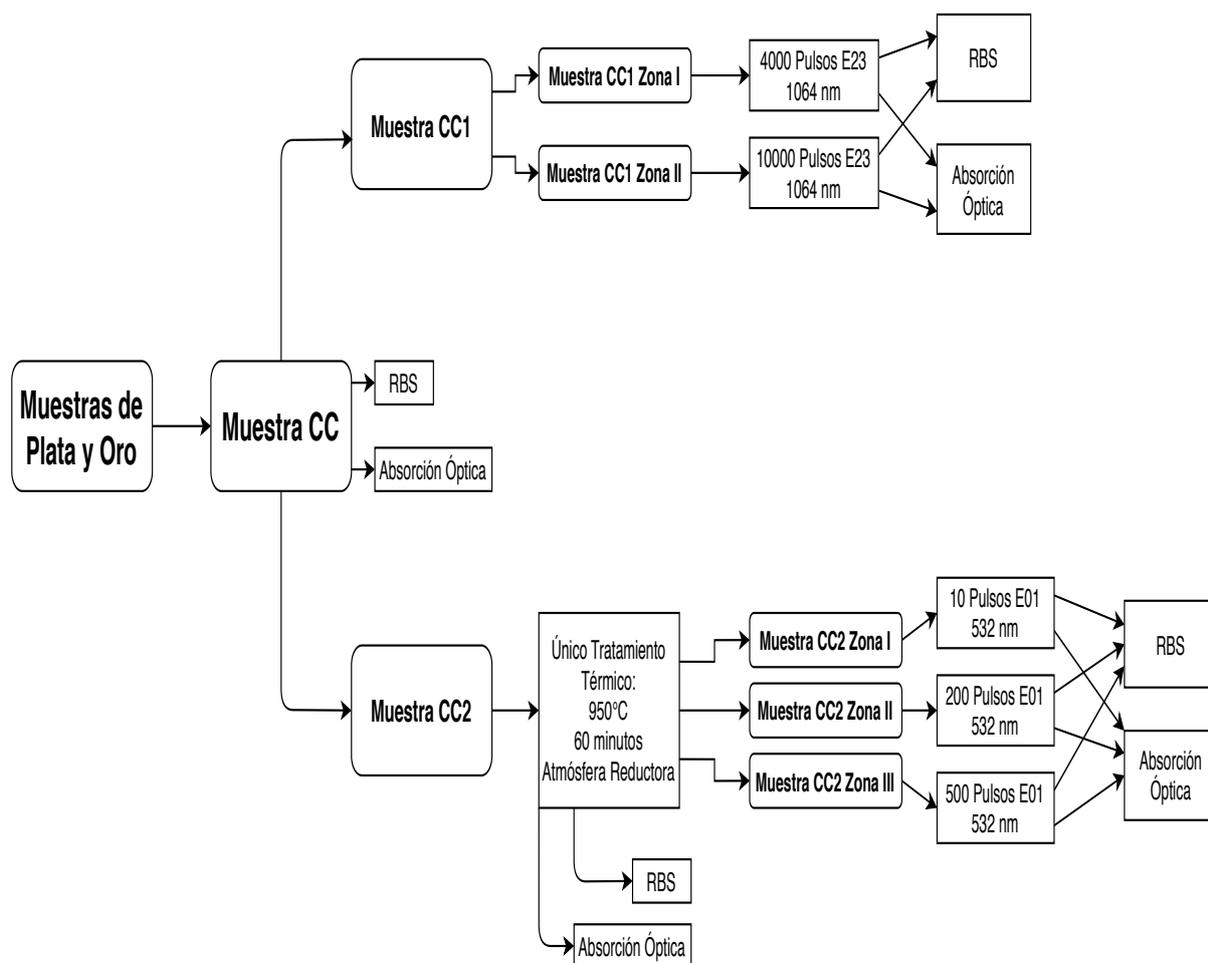


Figura B.1: Resumen de los procesos a los cuales fue Sometido el sustrato CC y todas las muestras obtenidas a partir de ésta.

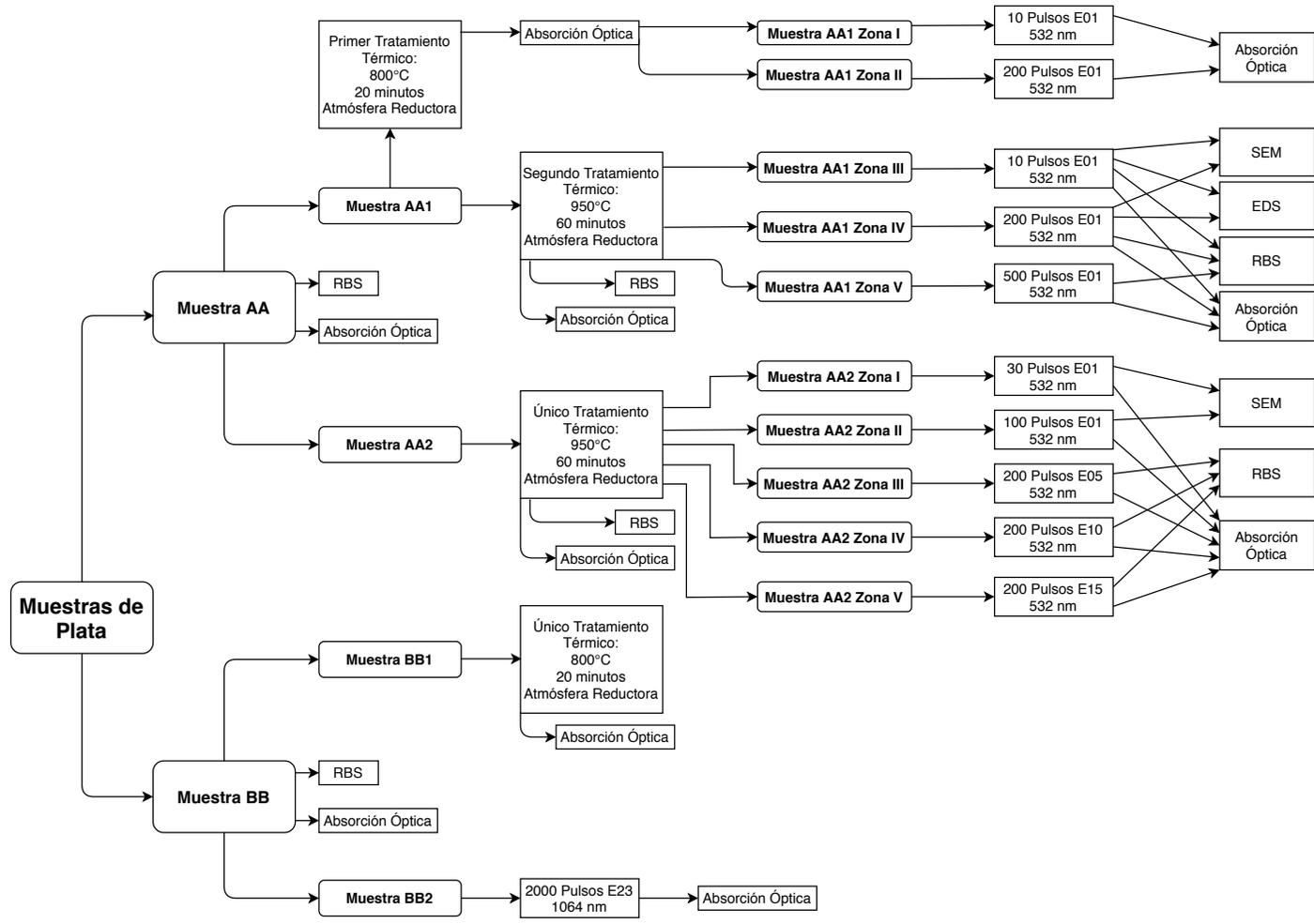


Figura B.2: Resumen de los procesos a los cuales fueron sometidos los sustratos AA y BB y todas las muestras obtenidas a partir de éstas.

Apéndice C

Espectros de absorción óptica teóricos de plata y oro.

Se presentan en este apéndice un par de imágenes que corresponden a simulaciones hechas con MieLab para el espectro de absorción óptica de zafiro con nanopartículas de plata y nanopartículas de oro. Para el espectro de zafiro con nanopartículas de plata se mantuvo fijo el valor del índice de refracción, $n = 1.76$, y el valor de la afluencia, $Afluencia = 4.1 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$. El valor de la afluencia se tomo de forma que correspondiera con algunas de las muestras irradiadas.

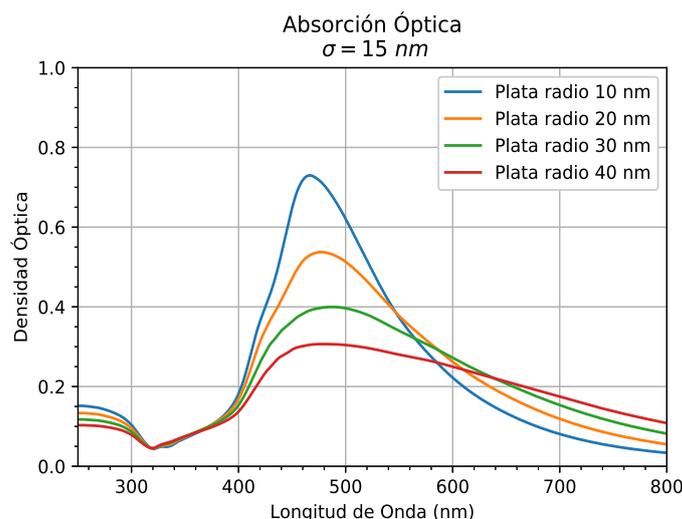


Figura C.1: Espectros de absorción óptica para zafiro con nanopartículas de plata y variando el valor promedio del radio de las nanopartículas. Para todos los espectros se mantuvo fijo el índice de refracción, la afluencia y el valor de la desviación estándar del radio.

Los valores correspondientes de la longitud de onda para los máximos de la absorción de cada uno de los espectros en orden creciente son 466 nm, 477 nm, 487 nm y 479 nm. Se observa que la concavidad del espectro pasando el valor máximo también cambia conforme aumenta el valor del radio.

Para los espectros de absorción óptica de zafiro con nanopartículas de oro se cambió el valor de la afluencia a $3.6 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ y se mantuvo fijo el índice de refracción y la desviación estándar.

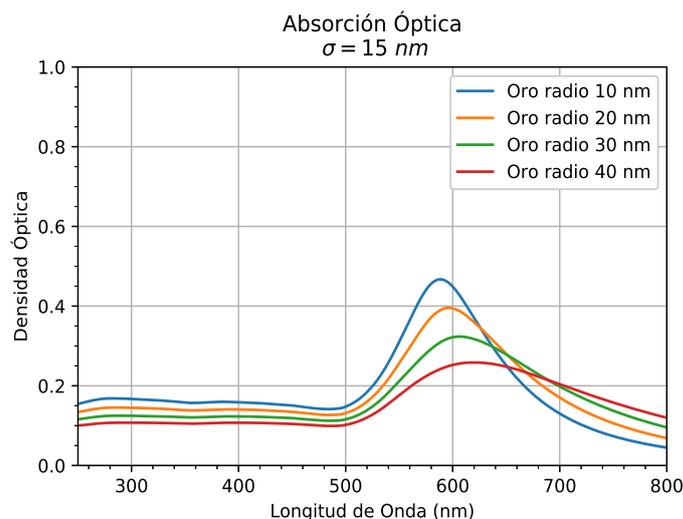


Figura C.2: Espectros de absorción óptica para zafiro con nanopartículas de oro y variando el valor promedio del radio de las nanopartículas. Para todos los espectros se mantuvo fijo el índice de refracción, la afluencia y el valor de la desviación estándar del radio.

Para estos espectros los valores correspondientes de la longitud de onda en el máximo de la absorción son 588 nm, 596 nm, 606 nm y 621 nm. Claramente el pico se desplaza hacia longitudes de onda mayores conforme aumenta el radio.

Referencias

- [1] Paras N. Prasad. *Nanophotonics*. John Wiley and Sons, 2004. 7
- [2] Mark L. Brongersma and Pieter G. Kik. *Surface Plasmon Nanophotonics*. Springer, 2007. 7
- [3] Prasanta Misra. *Handbook of Metal Physics*. Elsevier, 2009. 7
- [4] Leonard C. Feldman and James W. Meyer. *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*. North-Holland, 1986. 7, 9, 15, 19, 38
- [5] Terry L. Alford, Leonard C. Feldman, and James W. Meyer. *Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*. Springer, 2007. 9, 19, 39
- [6] Hebert Goldstein, Charles Poole, and John Safko. *Classical Mechanics*. Adisson Wesley, 2000. 12, 14
- [7] Florian Scheck. *Mechanics*. Springer, 2004. 12
- [8] William. R. Leo. *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*. Springer-Verlag, 1987. 17
- [9] M. Natashi and James W. Meyer. *Ion Implantation and Synthesis of Materials*. Springer, 2006. 19, 20, 38
- [10] David J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*. Prentice Hall, 1999. 21, 24, 26
- [11] Craig F. Bohren and Donald R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley and Sons, 1983. 22, 23, 26, 28, 29, 31, 102, 105, 107
- [12] George B. Arfken and Hans. J. Weber. *Mathematical Methods for Physicist*. Elsevier Academic Press, 2005. 22, 26, 102, 103
- [13] Daniel Malacara. *Óptica Básica*. Fondo de Cultura Económica, 2015. 24, 31
- [14] John David Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley and Sons, 1999. 27, 28
- [15] Donald C. O'Shea, W. Russell. Callen, and William T. Rhodes. *Introduction to Lasers and Their Applications*. Addison- Wesley, 1978. 31
- [16] <http://www.fisica.unam.mx//peletron/>. Consultado el 20 de Diciembre de 2018. 37, 38
- [17] <https://www.pelletron.com/products/pelletron-tutorial/>. Consultado el 20 de Diciembre de 2018. 37
- [18] <http://www.genplot.com/doc/RUMP/intro.htm>. Consultado el 20 de Diciembre de 2018. 39, 40, 49

- [19] Thermolyne. *Manual de operación del horno*. 40
- [20] Pablo-Ernesto Mota-Santiago, Alejandro Crespo-Sosa, José-Luis Jiménez-Hernández, Héctor-Gabriel Silva-Pereyra, Jorge-Alejandro Reyes-Esqueda, and Alicia Oliver. Size characterisation of noble-metal nano-crystals formed in sapphire by ion irradiation and subsequent thermal annealing. *Applied Surface Science*, 259:574–581, oct 2012. 40
- [21] EKSPLA. *NL310 Series Laser Technical description and user's manual*. 41
- [22] Sandro Salsa. *Partial Differential Equations in Action*. Springer, 2008. 43, 102
- [23] <https://www.guildoptics.com/sapphire-properties/sapphire-properties/>. Propiedades del zafiro sintético. 43
- [24] A Crespo-Sosa, P Schaaf, J A Reyes-Esqueda, J A Seman-Harutinian, and A Oliver. Excimer laser absorption by metallic nano-particles embedded in silica. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(7):1890–1895, mar 2007. 43, 73
- [25] Ocean Optics, Inc. *HR2000+ Spectrometer Installation and Operation Manual*. 43, 44
- [26] Ovidio Peña-Rodríguez, Pedro Pablo González Pérez, and Umapada Pal. Mielab: A software tool to perform calculations on the scattering of electromagnetic waves by multilayered spheres. *International Journal of Spectroscopy*, 2011. 45, 46
- [27] <https://sourceforge.net/projects/scattering/files/MieLab/>. Consultado el 12 de Septiembre de 2020. 45
- [28] R. F. Egerton. *Physical Principles of Electron Microscopy*. Springer, 2016. 46, 47
- [29] et al Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003. 46, 47
- [30] <https://imagej.nih.gov/ij/docs/index.html>. Consultado el 12 de Septiembre de 2020. 47