

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“FORMACIÓN DE NANOCÚMULOS POR IMPLANTACIÓN DE METALES NOBLES EN SÍLICA”

T E S I S

Que para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

presenta:

M. en C. JANNIER MÁXIMO ROIZ WILSON

Directora de tesis: Dra. Alicia Oliver Gutiérrez

MÉXICO, D. F.

JUNIO DE 2003



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Primeramente quisiera agradecer a la Dra. Alicia Oliver por darme esta oportunidad de continuar mi superación. También le agradezco mucho todo su apoyo, su contribución, su diligencia y disposición para el trabajo. También pongo en alta estima y agradezco mucho el apoyo de su grupo.

Agradezco a mi familia por la formación, por alimentar mis inquietudes y haber hecho tanto y tan bueno por mí.

Agradezco a Alibech por marchar junto a mí y por todo el apoyo y el amor que me ha dado, que me ha facilitado avanzar por este camino.

Agradezco a mis amigos por compensar tan bien del otro lado de la balanza.

Me es grato reconocer la valiosa contribución de los doctores José Manuel Hernández, Jorge Rickards, Juan Carlos Cheang, Luis Rodríguez, Roberto Ortega y Enrique Camarillo.

Agradezco a los doctores Doroteo Mendoza, Rubén Barrera y Juan Carlos Alonso por sus valiosas sugerencias, comentarios y críticas durante la revisión de la tesis.

A los ingenieros Karim López y Francisco Jaimes por la dedicación y eficiencia.

Gracias a CONACyT por apoyarme con una beca completa durante el posgrado, dentro del proyecto G0010-E.

Agradezco mucho a México y a los mexicanos por abrirme tan cálida y generosamente las puertas y dejarme participar.

A todos los que lo han hecho posible

“Todos los caminos conducen a Roma”

Índice general

Introducción	i
Capítulo 1. Efectos de la implantación de iones en sílica	
1. Introducción	2
1.1. Implantación en SiO ₂	3
1.1.1. Descripción del SiO ₂	3
1.1.2. Defectos puntuales	5
? Centros E'	5
? Centros B ₂	6
? Centros Huecos asociados al oxígeno	6
1. NBOHC (Nonbridging-Oxygen Hole Centers)	6
2. Radical Peroxyl	7
3. Hueco auto atrapado (STH – Self-Trapped Hole)	7
? Otros	8
1.1.3. Cambios en el índice de refracción	8
1. Referencias	8
Capítulo 2. Propiedades ópticas	
2. Introducción	10
2.1. Propiedades ópticas de la sílica	10
2.1.1. Propiedades ópticas de los defectos de la sílica	10
2.2. Propiedades ópticas de los cúmulos metálicos	11
2.2.1 Respuesta quasi-estática de los cúmulos esféricos	13
2.2.2. Solución electrodinámica exacta (Teoría de Mie)	14
2.2.3. Función dieléctrica de cúmulos metálicos	16
? Respuesta óptica de electrones libres	16
? Transiciones interbanda y polarización del núcleo iónico	18
? Función dieléctrica a partir de resultados experimentales	18
? Efectos de tamaño sobre la función dieléctrica	18
2.3. No-linealidad óptica de tercer orden	18
2. Referencias	20
Capítulo 3. Formación y crecimiento de cúmulos	
3. Introducción	22
3.1. Efectos de tamaño	22
3.1.1. Temperatura de fusión dependiente del tamaño	23
3.1.2. Compresión adicional de los cúmulos debidas a la interacción con la matriz	23
3.2. Formación y crecimiento de cúmulos esféricos	25

3.3.	Difusión	26
3.	Referencias	27

Capítulo 4. Desarrollo experimental

4.	Introducción	29
4.1	Sistema de implantación iónica y RBS	29
4.2.	Método de obtención de las muestras	30
4.2.1.	Tratamientos térmicos	30
4.2.2	Preparación de muestras para TEM	32
4.3.	Técnicas experimentales de medición	33
?	RBS	33
?	EPR	33
?	Absorción óptica	33
?	IR	33
?	TEM	33

Capítulo 5. Resultados

I.	Implantación de iones	35
I.1	Profundidad y ancho de la distribución de penetración	35
?	Implantación de Cu	35
?	Implantación de Ag	36
?	Implantación de Au	38
I.	Referencias	38
II.	Propiedades ópticas	39
II.1.	Efectos de tamaño	39
II.1.1.	Estudio y análisis de otros efectos de tamaño	44
II.2.	Propiedades ópticas de muestras implantadas con Ag ⁺	49
?	Contribución de la atmósfera de calentamiento	60
?	Resumen de las explicaciones	61
?	Bandas en el ultravioleta	61
	Centros B ₂	62
	Centros E'	62
	Bandas nuevas en el ultravioleta	62
II.3.	Propiedades ópticas de muestras implantadas con Cu ⁺	63
?	Contribución de la atmósfera de calentamiento	66
II.4.	Propiedades ópticas de muestras implantadas con Au ⁺	68
II.5.	Otras propiedades ópticas asociadas a la sílica implantada	72
?	Banda ancha en el ultravioleta	72
?	Absorción óptica de la matriz en todo el espectro	73
II.	Referencias	75

III.	Formación y crecimiento de cúmulos	76
III.1.	Interacción de las especies implantadas con los defectos puntuales	76
III.2.	Cálculo de la difusividad	80
III.2.1.	Procedimiento para el cálculo de la difusividad	80
III.2.2.	Resultados del cálculo de la difusividad para Cu, Ag y Au en sílica	81
III.2.2.1.	Influencia de la atmósfera de calentamiento	85
	? Esquema general del efecto de los defectos sobre la formación de cúmulos	85
III.2.2.2	Pérdida de soluto a temperaturas superiores a 1000°C	89
III.3.	Distribución en profundidad	93
III.4.	Formación y crecimiento	99
	? Contribución de la atmósfera de calentamiento	100
	? Efecto de la atmósfera de calentamiento sobre la distribución en profundidad de Ag	103
III.	Referencias	105
	Conclusiones	106
Apéndice A.	Efecto de la compresión de la estructura sobre la frecuencia de plasma de los electrones de conducción	109
Apéndice B.	Método de cálculo de la difusividad lateral en una muestra implantada con Ag ⁺ después de calentar a 1075°C en AR	111
Apéndice C.	Descripción del método de Monte Carlo cinético en 3D	113

Introducción

Materiales compuestos, formados por metales de transición embebidos en matrices de vidrio exhiben propiedades ópticas peculiares que los han hecho famosos por más de dos milenios. Antiguamente eran valorados por los distintos colores que se lograban en vidrios. Los primeros vidrios de esta naturaleza fueron fabricados por los romanos en el siglo IV antes de Cristo. En la edad media europea estos materiales fueron muy comunes en ventanas de catedrales como hermosos vidrios coloreados.

El primer intento de explicar la naturaleza de los colores inducidos en vidrios por pequeños precipitados de metal se le atribuye a Michael Faraday, quien sugirió que se debían a las propiedades electromagnéticas de las partículas de metal. Al comienzo del siglo XX las ecuaciones de Maxwell fueron empleadas por Maxwell-Garnet (1904, 1906) en la aproximación dipolar y en ordenes superiores por Mie (1908), abriendo el camino para la comprensión de la dispersión y la absorción de la luz por partículas pequeñas.

Las propiedades ópticas no lineales han provisto motivación adicional para la fabricación y caracterización de estos materiales. Ésto se ha fortalecido por el interés general en sistemas electrónicos fuertemente confinados, con los peculiares efectos que se derivan del aumento en la densidad de estados electrónicos cerca del borde de la banda de conducción. La respuesta no-lineal de los vidrios es en general muy pequeña, pero ésta puede ser aumentada en varios órdenes de magnitud introduciéndole pequeños cúmulos metálicos.

En general, las propiedades físicas evolucionan en la transición de molécula a cúmulo y de éste a sólido. Existe un mayor estudio y entendimiento de la física en ambos extremos de esta cadena, mientras que la situación intermedia, la de los cúmulos pequeños, permanece aun poco explorada. A pesar de ello, el rango de aplicaciones de los materiales nanoestructurados es tan amplio que aun no se perciben sus límites y muchas propuestas promisorias de aplicaciones están en el foco de atención.

En el ámbito de las aplicaciones, los vidrios con propiedades ópticas no lineales se han estado estudiando crecientemente como materiales adecuados para dispositivos fotónicos, con aplicaciones en el campo de la comunicación óptica, en sensores y el cómputo. Especialmente se hacen esfuerzos en el campo de la conmutación no lineal para las comunicaciones, ya que precisamente en este campo, las propiedades peculiares de estos materiales pueden ser más explotadas. Por ejemplo, tiempos de respuesta característicos en el orden de los picosegundos le confieren ventaja sobre los sistemas electrónicos tradicionales.

Además de sus propiedades ópticas no lineales también se explotan y se exploran otras propiedades excepcionales las cuales encuentran aplicación en dispositivos de almacenamiento de información y en tecnologías de superficies. Otras características tales como su alta transparencia, fácil fabricación, durabilidad y estabilidad termomecánica los hacen intrínsecamente atractivos para las aplicaciones. La compatibilidad de estos

Introducción

materiales y los procesos de fabricación con los materiales electrónicos basados en silicio también genera perspectivas interesantes para la fabricación de dispositivos híbridos.

Implantación iónica

Existen varios métodos de obtener nanocúmulos metálicos en dieléctricos, tales como *evaporación de gas, sol-gel, métodos de fundido de vidrios, electrodeposición, implantación de iones, etc.* Entre estas, la implantación de iones destaca por sus numerosas ventajas.

El método de implantación iónica consiste en la introducción de iones en el interior de la capa superficial de un sustrato sólido mediante el bombardeo de éste con iones de energía en el intervalo de decenas de eV a varios MeVs. Este método es por lo tanto una alternativa para dopar un material fuera del equilibrio termodinámico. En lo referente a la física del estado sólido las implicaciones del uso de esta técnica son particularmente amplias debido al gran número de propiedades físicas que son sensibles a la presencia de elementos traza foráneos. Propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, magnéticas y superconductoras son todas afectadas y hasta pueden ser dominadas por la presencia de estos átomos. El uso de iones energéticos permite introducir en matrices sólidas un rango amplio de especies atómicas independientemente de factores termodinámicos. Eso hace posible la obtención de concentraciones y distribuciones de impurezas que en muchos casos no hubieran podido obtenerse por otros métodos. Resumidamente, entre las ventajas de este método destacan el procesamiento a bajas temperaturas, la alta pureza, la superación del límite de solubilidad de un elemento dopante en casi cualquier matriz sólida y la posibilidad de manufacturar estructuras a lo largo de patrones preestablecidos. Esta técnica es además compatible con los métodos que se emplean actualmente en las líneas de fabricación de dispositivos electrónicos, lo cual la hace muy atractiva para la industria.

Nuestro trabajo

El objetivo general del proyecto es la obtención de nanocúmulos de Cu, Ag y Au en una matriz de sílica de alta pureza, por el método de implantación iónica y subsecuentes tratamientos térmicos, y estudiar sus propiedades ópticas lineales y los procesos que intervienen en la formación del material.

El grupo de trabajo ya contaba con los antecedentes de haber obtenido por implantación de iones nanocúmulos de Si, Cu, Au y Ag en matriz de sílica. De esa experiencia surgieron interrogantes acerca de la contribución a las propiedades ópticas de los defectos creados por la implantación. Estos defectos poseen bandas ópticas de absorción y de emisión en el intervalo de frecuencias donde también se manifiestan las propiedades ópticas de los cúmulos. El problema de las propiedades ópticas de los defectos en sílica, a pesar de que se ha estado estudiando por décadas, es aún materia de discusión [1]. El contenido de impurezas y los defectos de fabricación presentes en la sílica previamente utilizada complicaban mucho el análisis de los resultados. Por tal motivo se compraron sustratos de sílica de muy alta pureza y de muy bajo contenido de defectos de fabricación para continuar

Introducción

con los experimentos, descartando así la mayor cantidad de variables posibles. De esa forma se esperaba obtener resultados donde se manifestaran de forma más limpia y analizable los fenómenos físicos predominantes en la obtención de estos materiales por el método de implantación de iones. Por eso a pesar de lo general que pudieran parecer nuestros objetivos de inicio, en realidad ya desde el comienzo estábamos enfocados al estudio de la influencia en las propiedades ópticas de los defectos creados por este método.

Los cúmulos de dimensiones nanométricas poseen efectos de confinamiento cuántico cuyo estudio es de gran interés teórico y tecnológico. Las dificultades que presenta el cálculo por primeros principios de estos fenómenos hacen que la evidencia experimental sea crucial para su estudio. Los experimentos de propiedades ópticas son precisamente una fuente muy valiosa de evidencias del confinamiento electrónico. Por tal motivo, la identificación de estos fenómenos cuánticos en los espectros de extinción era para nosotros un objetivo inherente al estudio de las propiedades ópticas de estos materiales.

Con el método de implantación iónica y tratamientos térmicos es habitual tener distribuciones de tamaño de cúmulos dentro de la matriz. Dado que las propiedades físicas de los cúmulos dependen de su tamaño [2], estas distribuciones dificultan la comprensión y el estudio de sus propiedades, a la vez que degradan características específicas que se desean obtener. En consecuencia, es una necesidad tanto para las aplicaciones como para el estudio de estos materiales lograr tamaños uniformes de los cúmulos. Por tal motivo es de especial interés comprender los procesos de formación de cúmulos en dieléctricos mediante el método de implantación, para incidir en el mejoramiento de la respuesta de estos materiales. En la actualidad pese a que cada vez se emplea más la implantación con fines tecnológicos, aun no se comprenden completamente los fenómenos que rigen los resultados que se obtienen [3]. Dado que los procesos de formación de cúmulos y las propiedades ópticas resultantes son inseparables se hacía obligatorio incluir en nuestros objetivos el estudio de los procesos de formación.

En los procesos de formación de cúmulos, la atmósfera de calentamiento afecta notablemente el resultado [3,4,5]. Actualmente se especula mucho acerca de la influencia de la atmósfera de calentamiento [3,4] por lo que el problema aun requiere de estudio. Nosotros en nuestro trabajo empleamos dos atmósferas de calentamiento diferentes. En un caso simplemente empleamos aire (atmósfera oxidante) y en el otro, una mezcla de H_2 y N_2 (atmósfera reductora). Con el empleo de varias técnicas de medición pretendíamos estudiar el proceso de formación y crecimiento de cúmulos para ambas atmósferas de calentamiento.

Para el estudio de las muestras contamos con las técnicas: RBS, EPR, Extinción óptica, Fotoluminiscencia, Espectroscopia IR y Microscopía Electrónica de Transmisión y de Barrido.

Estructura de la tesis

La tesis consta de cinco capítulos. En los tres primeros se mencionan brevemente aquellos aspectos de la teoría que hemos empleado en el desarrollo de nuestro trabajo. En el cuarto

Introducción

capítulo se exponen detalles experimentales relacionados con la obtención y el análisis de las muestras. El quinto capítulo es el de los resultados. Ese capítulo está dividido en tres secciones. La primera trata sobre los resultados de la implantación de iones en la sílica. La segunda sección agrupa la mayoría de los resultados relacionados con la evolución de las propiedades ópticas del material. La tercera y última sección es la que trata sobre los procesos de formación y crecimiento de cúmulos por el método de implantación y tratamientos térmicos. Cada capítulo o sección cuenta al final con sus propias referencias, pero eso no excluye que algunas se repitan en otros capítulos o secciones. Las referencias no fueron escritas siempre con el mismo formato, pero sus formatos son los que se encuentran comúnmente en la literatura. Al finalizar los capítulos se dan las conclusiones. La tesis incluye además tres apéndices que amplían la exposición de los resultados pero que fueron dejados al margen para no afectar la continuidad de la exposición.

Anotaciones

Las palabras *sílica* y *fluencia* que se emplean en la tesis fueron adaptadas del inglés y su traducción al español es *sílice* y *afluencia* respectivamente.

Referencias

- [1] R. A. B. Devine, J.-P. Duraud, E. Dooryhée, *Structure and imperfections in amorphous and crystalline silicon dioxide* (JOHN WILEY & SONS, 2000).
- [2] U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1995).
- [3] Francesco Gonella and Paolo Mazzoldi, *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Vol. 4: Optical properties, Chapter 2 “Metal nanocluster composite glasses” (Academic press 2000).
- [4] A. Motiello, G. De Marchi, G. Mattei, P. Mazzoldi and C. Sada, *Phys. Rev. B*, 63, 075409 (2001).
- [5] A. Oliver, J. C. Cheang-Wong, J. Roiz, J. M. Hernández, L. Rodríguez-Fernández, A. Crespo-Sosa, E. Muñoz, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 191, 333 (2002).

Capítulo 1. Efectos de la implantación de iones en sílica

1.	Introducción	2
1.1.	Implantación en SiO ₂	3
1.1.1.	Descripción del SiO ₂	3
1.1.2.	Defectos puntuales	5
?	Centros E'	5
?	Centros B ₂	6
?	Centros Huecos asociados al oxígeno	6
	1. NBOHC (Nonbridging-Oxygen Hole Centers)	6
	2. Radical Peroxyl	7
	3. Hueco auto atrapado (STH – Self-Trapped Hole)	7
?	Otros	8
1.1.3.	Cambios en el índice de refracción	8
1.	Referencias	8

1. Introducción

Al hacer incidir iones con alta velocidad sobre materiales sólidos éstos penetran en el interior del material y quedan implantados a cierta profundidad, como consecuencia de una sucesión de procesos estocásticos de colisiones. Al penetrar en el material con alta energía, los iones pierden rápidamente los electrones que acompañan al núcleo, quedando una partícula fuertemente cargada. Esta partícula interacciona electrodinámicamente con las nubes electrónicas y con los núcleos del material. Por simple estadística, las interacciones con los electrones son mucho más frecuentes que con los núcleos. La energía del ion incidente se va depositando en el material principalmente a través de ionización y excitación de los electrones de la matriz. Esta pérdida de energía del ion ocurre de forma gradual, debido a la pequeña masa de los electrones comparada con la de los iones [1,2].

Ocasionalmente, el ion en su recorrido se dispersa en el campo eléctrico de un núcleo del material (interacción coulombiana) provocando un desplazamiento de éste que eventualmente se convierte en un proyectil secundario al absorber parte de la energía del ion. Si en las colisiones entre los proyectiles iónicos y los núcleos atómicos del material blanco la energía que se transfiere a éstos últimos no excede cierto valor de energía E_d , necesaria para desplazar un átomo o ion de su sitio, entonces estos núcleos atómicos sufrirán fuertes oscilaciones convirtiéndose en fuentes de calor al transferir esa energía a sus vecinos. Si la energía que recibe un núcleo atómico en una colisión es mayor que E_d pero no es suficiente para provocar desplazamientos adicionales, entonces se forma un par de Frenkel, que consiste en un par vacancia-átomo autointersticial (átomo intersticial perteneciente a la red). Realmente la energía de desplazamiento E_d depende de la dirección del momento del átomo blanco puesto que la barrera de potencial que tiene que vencer éste para quedar desplazado depende de la dirección del desplazamiento. Por tanto, realmente E_d varía en un cierto intervalo. En cuanto a la trayectoria de los iones, la interacción con los electrones provoca poco cambio en la dirección del recorrido de éstos a través del material pero los cambios pueden ser grandes al interaccionar con los núcleos [1,2].

Los electrones dispersados, a su vez, son frenados e igualmente producen procesos de ionización, excitación, térmicos y de desplazamientos. Hay que recordar que las energías necesarias para provocar desplazamientos de los núcleos iónicos dentro de un material son relativamente pequeñas, del orden de pocos eV, comparadas con las energías que pueden intervenir en los procesos de colisión debidos a la implantación. Finalmente, la energía del ion incidente es convertida parte en calor, parte en estrés y parte en defectos del material. La ionización, excitación y sección eficaz de dispersión con los núcleos atómicos dependen de la velocidad del ion, por lo que la distribución en profundidad de defectos va cambiando a medida que el ion se va frenando dentro del material. A su vez, debido a la naturaleza estocástica de las interacciones, la distribución en profundidad de los iones implantados tiene un comportamiento aproximadamente gaussiano. El valor medio del alcance de implantación y el ancho a la semialtura de la “gaussiana” es función de la masa, la carga nuclear, el material del sustrato y la energía de incidencia de los iones [1,2]. En la figura 1.1 se muestran el perfil de concentración de vacancias de oxígeno y de átomos de Ag, obtenidos mediante una simulación por Monte Carlo con el código TRIM [3] de implantación de iones de 2 MeV en SiO₂.

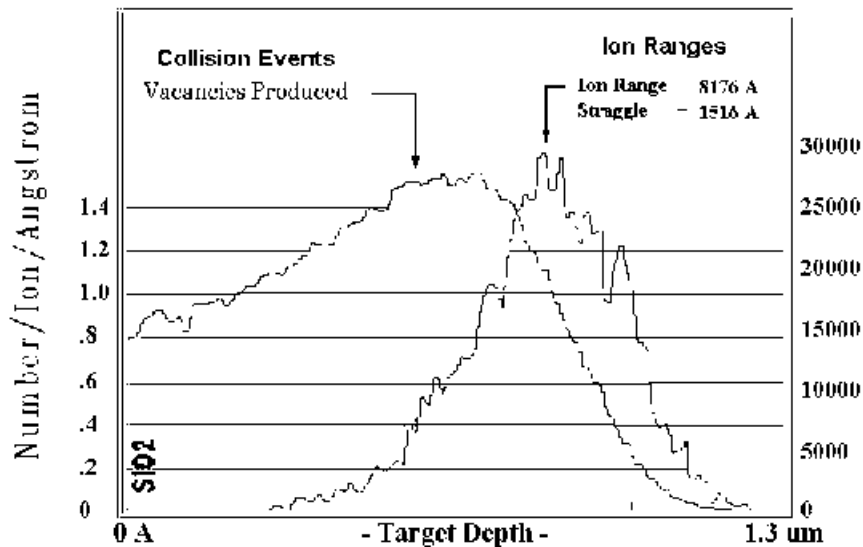


Figura 1.1. Simulación por Monte Carlo de la distribución en profundidad de iones y de vacancias producidos por de implantación de iones de Ag de 2 MeV en SiO₂ con el código TRIM.

Una característica importante que hay que notar en esta figura es que el máximo de concentración de vacancias y el alcance medio de los iones de Ag, no coinciden en profundidad. Tampoco la concentración de vacancias es simétrica respecto a su máximo. Esas características son inherentes a la implantación de iones en sólidos dieléctricos.

1.1. Implantación en SiO₂.

En el intervalo de energía que nos ocupa ($E_0=2$ MeV), los iones implantados al interactuar con los sólidos depositan energía mediante procesos electrónicos (ionización y excitación) y mediante eventos de colisiones atómicas. Aunque estas interacciones son comunes a todas las clases de materiales (metales, semiconductores, aislantes), el depósito de energía electrónica para la modificación de propiedades físicas es solamente significativo en los aislantes. El dióxido de silicio es precisamente un excelente aislante y para entender los fenómenos que tienen lugar durante su implantación con iones, es necesario hacer primero una breve descripción de su estructura.

1.1.1. Descripción del SiO₂

El dióxido de silicio puro, que puede ser cristalino (cuarzo) o amorfo (sílica), está formado por celdas básicas de SiO₄ en forma de tetraedro con el átomo de Si en el centro y cuatro átomos de O en los vértices. Estos tetraedros se unen en el espacio a través de puentes de oxígeno Si-O-Si, con enlaces covalentes, formando anillos. En la figura 1.2 a) se muestra la representación espacial de la unión de dos tetraedros SiO₄ y en la figura 1.2 b) se muestra esquemáticamente la estructura bidimensional de anillos. La cantidad de átomos de Si que

componen los anillos sigue una estadística que depende de la estructura del SiO_2 que se analice. En el cuarzo cristalino cada anillo contiene 6 átomos de Si, mientras que en el amorfo existen distribuciones de anillos generalmente de entre 3 y 8 miembros.

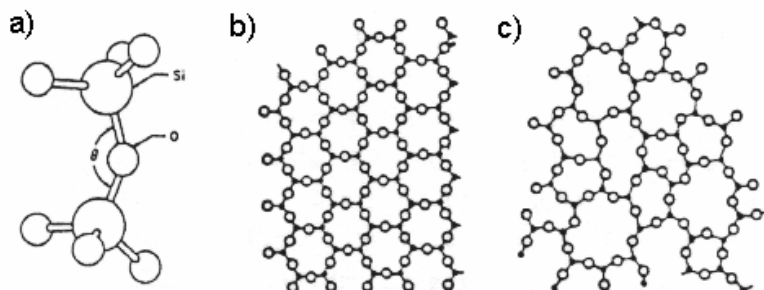


Figura 1.2. Estructura del SiO_2 . a) Enlace entre tetraedros. Esquema bidimensional de la estructura del SiO_2 b) cristalino, c) amorfo.

La estructura de la sílica amorfa suele ser más abierta que la cristalina [4,5], de manera similar a como se muestra en las figuras 1.2 b) y c), y por consiguiente, generalmente su densidad es menor. Mientras en $\alpha\text{-SiO}_2$ (cuarzo cristalino) el ángulo entre los tetraedros SiO_4 (Si-O-Si) está bien definido (144°), en sílica este ángulo toma valores entre 120° y 180° con un máximo alrededor de 150° [4]. Sin embargo, el ángulo O-Si-O permanece prácticamente invariable en 109.5° . La relativa invarianza del ángulo O-Si-O en SiO_2 amorfo fue demostrada por *estudios de centros de defectos* [6], los cuales mostraron variaciones aleatorias en este ángulo de $\sim \pm 0.7^\circ$, incluso en sitios de vacancias de oxígeno.

El arreglo atómico en SiO_2 amorfo depende en cierto grado del método de preparación. Las formas comunes de preparación de SiO_2 amorfo incluyen: precipitados que resultan de la reacción de SiCl_4 líquido con agua a temperatura ambiente, finas partículas producidas por *flame hydrolysis* de SiCl_4 , vidrios producidos a temperaturas relativamente bajas con *gel orgánicos*, películas amorfas resultantes de la oxidación térmica de silicio o por *sputtering*, bolas producidas por *plasma deposition*, y vidrios producidos por enfriamiento rápido de SiO_2 fundido. En principio se pueden construir *redes aleatorias continuas*, con varias estadísticas de anillos, sin necesidad de introducir defectos; tales como enlaces sueltos (*dangling bonds*) o vacancias. La formación de defectos en la matriz de SiO_2 sin embargo, es inherente al proceso de implantación y los defectos resultantes dependen de la estructura del material [7, pág. 195].

1.1.2. Defectos puntuales

La implantación a altas energías de iones en SiO_2 genera una variedad de defectos puntuales en el material, algunos de los cuales son precursores de otros. La formación de defectos implica un aumento en la energía del sistema implantado, el cual al buscar nuevamente el mínimo de energía en el equilibrio termodinámico tenderá a eliminarlos. La velocidad con que desaparecen los defectos es función de la temperatura del material y también de la presencia de otros defectos y de la composición. Algunos defectos son creados por procesos directos de colisión y otros por procesos radiolíticos y por eso la formación de cada tipo de defecto en particular depende mucho del tipo de radiación (fotones, e^- , n , partículas cargadas pesadas) que incida en el material.

Para que existan átomos desplazados por colisiones elásticas en un material, es necesario que la energía que se le suministre a ese átomo sea suficiente para romper todos los enlaces y quede en una posición tal que no sea recapturado por la vacancia que deja. En SiO_2 la energía del enlace Si-O es aproximadamente 4.5 eV, por lo que la energía para desplazar un átomo de oxígeno es de alrededor de 10 eV. En cambio, la energía para desplazar un átomo de silicio está entre 20 y 25 eV. Debido a esa diferencia, la mayoría de los desplazamientos que se producen por irradiación son de oxígeno. Las mismas consideraciones energéticas son válidas para los procesos radiolíticos.

Por su importancia para la industria electrónica en la fabricación de dispositivos, los defectos en SiO_2 han sido extensamente estudiados y a continuación mencionaremos algunos de los que son más relevantes para nuestro trabajo.

Centros E'

Entre los defectos creados por implantación en SiO_2 amorfo predominan por su cantidad los centros E', los cuales pueden ser descritos como vacancias de oxígeno opuestas a un orbital sp^3 colgante de Si, con un electrón desapareado. A consecuencia de este electrón, este centro es paramagnético y puede ser estudiado por ESR (Electron Spin Resonance), lo que lo ha hecho el más estudiado de todos los defectos. La energía requerida para formar un par electrón-hueco (9 eV en $\alpha\text{-SiO}_2$), si se convierte a movimientos atómicos a través de recombinaciones no radiativas, sería suficiente para vencer la energía de enlace Si-O que es de 4.5 eV, si se concentra solo en un sitio de la red.

En la figura 1.3 [8] se presentan tres variantes de formación de este centro por procesos radiolíticos. En la práctica existen diversidad de formas en las que este defecto puede producirse que depende del tipo de radiación incidente, del contenido de agua y de la historia térmica de la muestra [8]. Al formarse un defecto E' ocurre un reajuste de la red el cual provoca cambios de volumen.

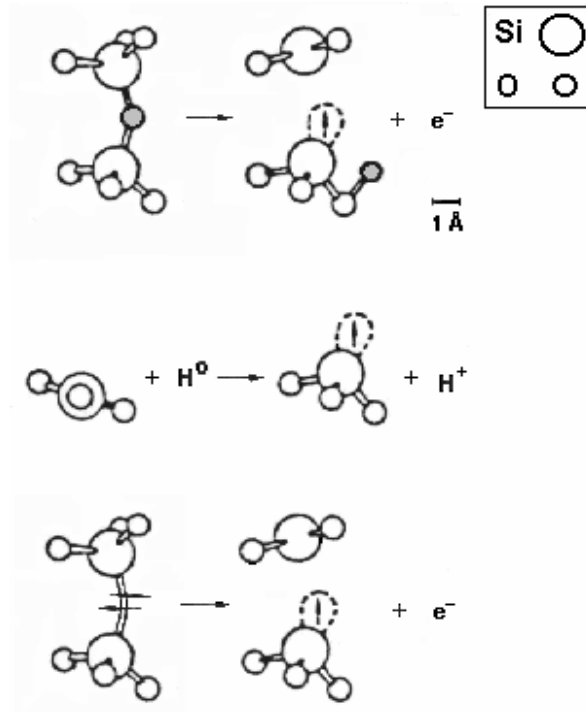


Figura 1.3. Formación de centros E' por procesos radiolíticos

Centros B₂

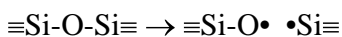
El modelo propuesto para los centros B₂ es el de una vacancia de oxígeno que ha atrapado dos electrones. Estos electrones están apareados por lo que el centro no es paramagnético y sólo puede ser estudiado mediante absorción y emisión óptica. Este centro se forma solo mediante procesos de desplazamientos provocados por iones o neutrones incidentes. En la actualidad aun persiste mucha controversia en cuanto a la estructura de este defecto [9].

Centros Huecos asociados a oxígeno

Existen tres tipos de defectos en α-SiO₂ formados por huecos atrapados en oxígeno, los cuales han sido identificados por ESR y se presentan a continuación.

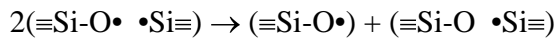
1. NBOHC (Nonbridging-Oxygen Hole Centers)

Este defecto, caracterizado por la estructura ≡SiO•, puede resultar de la fisión de enlaces Si-O-Si tensionados como sigue:

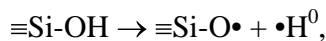


La segunda entidad del lado derecho de la ecuación es una especie adicional de centro E'. Esta pareja cercana de NBOHC-E' no se puede observar por ESR, pero procesos

subsecuentes de reacomodos de electrones pueden convertir a una fracción de estos enlaces rotos en centros aislados ESR-activos, ejemplo:



Estos procesos pueden ocurrir en sílicas compactadas por presión y en fibras de sílica producidas por enfriamiento rápido. En sílicas con alto contenido de OH ocurre una reacción radiolítica que produce NBOHC, ésta es:



donde ambas especies son paramagnéticas y pueden ser observadas por ESR [8].

2. Radical Peroxyl

Este defecto tiene la forma $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\cdot$ y puede ser creado en sílica de varias formas, dos de las cuales se muestran en la figura 1.4 [8].

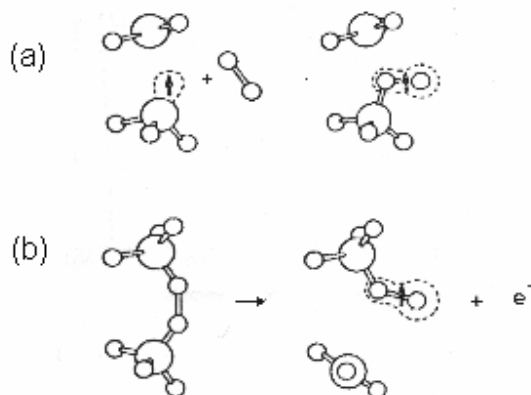


Figura 1.4. Modelo local de la formación del radical peroxyl. a) una molécula intersticial de oxígeno reacciona con un centro E', b) ruptura del enlace y atrapamiento de un hueco en el sitio de un enlace peróxido.

3. Hueco auto atrapado (STH – Self-Trapped Hole)

Dos variantes extremas de este defecto se han encontrado. Una consiste en un hueco atrapado en un puente normal de oxígeno ($\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot-\text{Si}\equiv$). La otra se sugiere que consiste en un hueco deslocalizado sobre dos oxígenos enlazados [8].

Otros

Existen otros defectos asociados a impurezas pero no serán mencionados en la tesis por no ser de importancia en nuestro estudio, debido a que empleamos una sílica de alta pureza.

1.1.3. Cambios en el índice de refracción

La implantación de vidrios, como en la mayoría de los materiales, genera cambios de volumen o de densidad inducidos por defectos. Simultáneamente, los cambios en la densidad conllevan a cambios en el índice de refracción, de dureza y de estrés. Para la mayoría de los vidrios silicatos, la implantación provoca compactación en la zona implantada. Los cambios en el índice de refracción medidos después de implantar sílica comúnmente están en el orden de aumentos del 1-2% y se han medido saturaciones alrededor de aumentos del 4%.

1. Referencias

- [1] Jorge Rickards Campbell, "La física de las radiaciones en materia" Dirección General de Divulgación de la Ciencia, UNAM, 2001.
- [2] M. Nastasi, J. W. Mayer, J. K. Hirnonen, "Ion-solid interactions: Fundamentals and applications", Cambridge University Press 1996.
- [3] J. F. Ziegler and J. P. Biersack, TRIM (the Transport of Ions in Matter) Version 2000.39, www.SRIM.org.
- [4] R.A.B. Devine, J.-P. Duraud, E. Dooryheé, "Structure and Imperfections in Amorphous and Crystalline Silicon Dioxide", John Wiley & Sons, 2000.
- [5] D. L. Griscom, E. J. Friebele and G. H. Sigel Jr, Sol. St. Commun. **15**, 479 (1974).
- [6] D. L. Griscom, J. Non-Cryst. Solids **73**, 51 (1985).
- [7] G. Arnold and P. Mazzoldi, Chapter 5 "Ion beam modification of insulators" Amsterdam: Elsevier (1987).
- [8] D. L. Griscom, Journal of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition, **99**, 916 (1991).
- [9] G. Pacchioni and G. Ierano, Phys. Rev. B **57** Num 2, 818 (1997).

Capítulo 2. Propiedades ópticas

2.	Introducción	10
2.1.	Propiedades ópticas de la sílica	10
2.1.1.	Propiedades ópticas de los defectos de la sílica	10
2.2.	Propiedades ópticas de los cúmulos metálicos	11
2.2.1	Respuesta quasi-estática de los cúmulos esféricos	13
2.2.2.	Solución electrodinámica exacta (Teoría de Mie)	14
2.2.3.	Función dieléctrica de cúmulos metálicos	16
	? Respuesta óptica de electrones libres	16
	? Transiciones interbanda y polarización del núcleo iónico	18
	? Función dieléctrica a partir de resultados experimentales	18
	? Efectos de tamaño sobre la función dieléctrica	18
2.3.	No-linealidad óptica de tercer orden	18
2.	Referencias	20

2. Introducción

En el campo de las aplicaciones, las propiedades ópticas de los materiales basados en nanocúmulos metálicos embebidos en dieléctricos son de especial interés. Las posibilidades que brindan de lograr cambios espaciales del índice de refracción los hace muy atractivos para la construcción de guías de onda. A su vez, la elevada susceptibilidad de tercer orden y la absorción resonante en el espectro de luz visible y cercano al visible hacen de estos materiales fuertes candidatos para la fabricación de dispositivos no lineales y filtros de luz. Entre las aplicaciones a futuro destaca la fabricación de dispositivos de cómputo óptico. Los tiempos de respuesta característicos de estos materiales, del orden de los picosegundos, los hace fuertes candidatos para emplearlos en dispositivos de conmutación óptica en las comunicaciones.

Otro aspecto de gran interés es el relacionado con la fotoluminiscencia. A pesar de la complejidad del estudio de los fenómenos de emisión de luz, en estos materiales se trabaja intensamente en ese aspecto debido a que se han detectado incrementos importantes de fotoluminiscencia [1,2]. Esa característica es de mucho interés para aplicaciones en amplificadores de luz y en láseres. En el proceso de fabricación de estos materiales se producen gran cantidad y variedad de defectos de la sílica. Es por eso que es crucial en estos materiales saber identificar las características de emisión asociadas a defectos de la sílica y las asociadas a los cúmulos formados en ella. Esto último es un problema que aun permanece abierto y merece especial atención.

En este capítulo se exponen brevemente algunos aspectos relevantes para nuestro trabajo de la absorción óptica de cúmulos metálicos embebidos en sílica.

2.1. Propiedades ópticas de la sílica

El dióxido de silicio es un excelente aislante que se utiliza ampliamente en dispositivos electrónicos. La enorme banda prohibida de 9 eV entre la banda de valencia y la banda de conducción es responsable de su alta transparencia en el visible y el ultravioleta, a la vez que le confiere su cualidad de aislante excepcional. Estas dos características junto con su alta compatibilidad con el silicio de los dispositivos electrónicos y excelentes propiedades mecánicas, son precisamente las que lo hacen tan atractivo para la industria microelectrónica actual.

2.1.1. Propiedades ópticas de los defectos de la sílica

La gran banda prohibida del SiO_2 permite que la mayoría de los defectos tengan una o más bandas de absorción y/o emisión. Estas bandas se deben a estados asociados a los defectos que se encuentran precisamente en la banda prohibida. Sin embargo, a pesar de haber sido estudiada intensamente, la estructura electrónica de los defectos en el SiO_2 tanto cristalino como amorfo es aun un problema abierto [Ref. 8 del Cap. 1]. Hoy en día se reconocen dos bandas de absorción asociadas a centros B_2 y E' . Dichas bandas se encuentran localizadas alrededor de 213 nm (5.81 eV) para los E' y 245 nm para los B_2 (5.0 eV) [Ref. 3-8 Cap. 1].

Estas bandas son las más visibles en el intervalo de longitudes de onda de 200 a 800 nm, que es el que nos interesa a nosotros. La absorción de muchos de los otros defectos aún permanece en discusión [Ref. 3-8 Cap. 1].

2.2. Propiedades Ópticas de los cúmulos metálicos

Las propiedades físicas de los cúmulos son intermedias entre las de los átomos y las de los sólidos. Evidentemente, estas propiedades van cambiando de un átomo a un dímero, a un trímero y así sucesivamente con el aumento del número de átomos hasta alcanzar las propiedades físicas del sólido, por lo que el rango de variación es amplio. En particular las propiedades ópticas varían con el tamaño y la geometría del cúmulo. Esta dependencia es conocida como *efectos cuánticos de tamaño*. En la figura 2.1 se muestra esquemáticamente como van cambiando los niveles para un electrón de un cúmulo de átomos metálicos en dependencia del número de átomos del cúmulo.

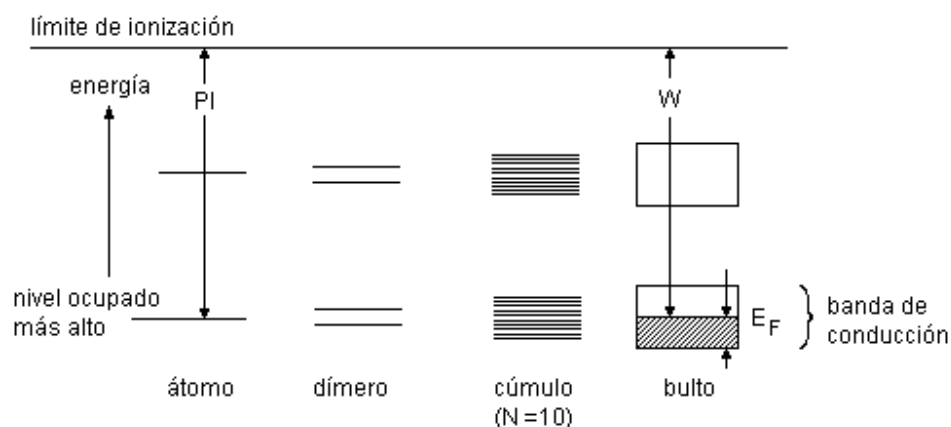


Figura 2.1. Representación esquemática de la distribución de los niveles electrónicos más externos a medida que aumenta el número de átomos en un cúmulo de átomos de un metal.

Precisamente los efectos cuánticos de tamaño se deben a la naturaleza discreta del espectro de niveles electrónicos en cúmulos pequeños. Al aumentar el número de átomos que componen el cúmulo los niveles tienden a conformar la banda quasicontinua del sólido, produciéndose una transición entre comportamiento covalente y metálico. En general el tamaño en el cual ocurre la transición de cúmulo molecular a sólido se desconoce. Sin embargo se ha comprobado que los cúmulos de metales nobles ya exhiben propiedades metálicas para tamaños muy pequeños, < 10 nm [3].

Las propiedades ópticas de los metales nobles se deben en mayor medida a los electrones d y $s-p$. Cuando se calcula la estructura de banda, los electrones d y s deben ser tratados conjuntamente, lo que conduce a 6 bandas, cinco de las cuales son aplanadas y están ubicadas a unos pocos eV por debajo del nivel de Fermi (bandas tipo d), y la otra es de tipo de electrones casi-libres (banda de conducción $s-p$). En la figura 2.2 se muestra esquemáticamente la densidad total de estados de los metales nobles y el ejemplo real del Cu.

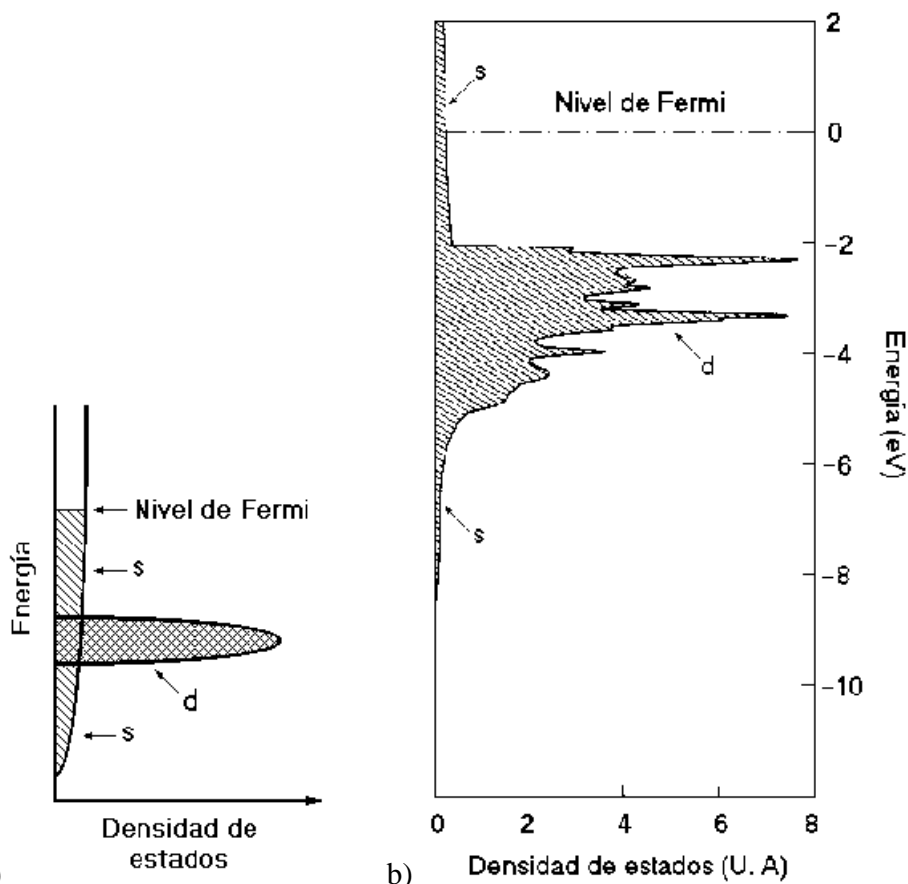


Figura 2.2. Densidad de estados de los metales nobles, a) representación esquemática, b) densidad total de estados para el Cu metálico.

En los metales nobles el umbral de las transiciones electrónicas interbanda se deben a transiciones de los estados *d* al nivel de Fermi en la banda *s-p*. Estas transiciones tienen un peso importante en las propiedades ópticas de estos materiales e interfieren con la absorción resonante de la luz de los electrones de la banda de conducción. Para el Cu y el Au esa interferencia es más importante que en Ag y puede entenderse en parte por la mayor energía necesaria para producir transiciones interbanda en Ag que en Cu y Au, como se muestra en la Tabla 2.I.

Tabla 2.I. Umbral para la absorción interbanda en los metales nobles en bulto.

Metal	Energía umbral [eV]
Cu	2.1
Ag	3.86
Au	2.38

Muchas de las propiedades ópticas de los nanocúmulos metálicos son convenientemente tratadas en términos de la electrodinámica clásica mediante la introducción del llamado régimen quasi-estático, el cual es válido para tamaños *R* tales que $R/\lambda \leq 0.01$. En este

régimen los efectos de retardo del campo electromagnético sobre el diámetro del cúmulo son despreciables. Ésto significa que la respuesta electrónica prácticamente se limita a la interacción dipolar eléctrica (ver figura 2.3). Para la luz visible el régimen quasi-estático se refiere a cúmulos con diámetros inferiores a 10 nm. Como se puede ver, el régimen quasi-estático se caracteriza por mantener la dependencia temporal, pero no espacial del campo electromagnético, es decir, las esferas sienten un campo que es espacialmente constante pero dependiente del tiempo.

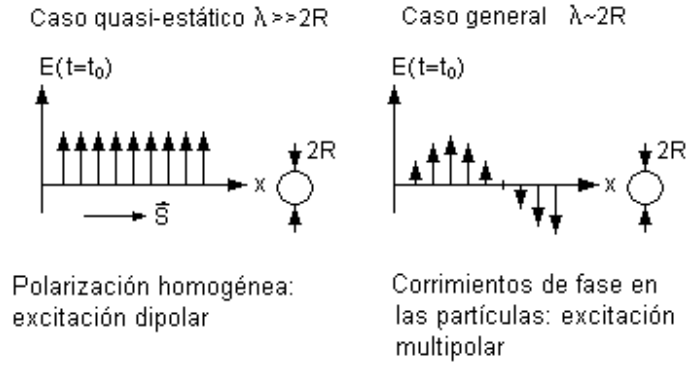


Figura 2.3. Esquema de la interacción de la luz con un cúmulo para dos casos, $\lambda \gg 2R$ y $\lambda \sim 2R$.

2.2.1. Respuesta quasi-estática de los cúmulos esféricos

En general, cuando una onda electromagnética se propaga en un medio compuesto por cúmulos y dieléctrico, en el régimen quasi-estático, ésta no resuelve los centros de dispersión individuales y el medio aparece como un medio homogéneo caracterizado por una función dieléctrica compleja. Su respuesta óptica se puede aproximar siguiendo dos clases de modelos: el de islas discretas, en el cual se considera cada centro de dispersión, y el modelo de medio efectivo, en el cual se considera un centro dispersor y el resto del medio circundante se promedia en un medio homogéneo. En cuanto a la segunda aproximación, de la electrodinámica se obtiene que la constante dieléctrica efectiva $\tilde{\epsilon}$ de tal medio está dada por

$$\frac{\tilde{\epsilon} - \epsilon_h}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_h} = p \frac{\epsilon_m - \epsilon_h}{\epsilon_m + 2\epsilon_h}, \quad [4] \quad (2.1)$$

donde p es la fracción de volumen que ocupan los cúmulos, ϵ_h es la constante dieléctrica del medio rodeando a los cúmulos y ϵ_m es la constante dieléctrica compleja de los cúmulos metálicos ($\epsilon_m = \epsilon_1 + i\epsilon_2$). Para pequeñas fracciones de volumen la ecuación 2.1 se puede expandir en términos de p hasta el primer orden y recordando que el coeficiente de absorción α está relacionado con la parte imaginaria de $\tilde{\epsilon}$, se obtiene

$$\alpha = 9p \frac{w \epsilon_h^{3/2}}{c} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_h)^2 + \epsilon_2^2}, \quad [4] \text{ donde } w \text{ es la frecuencia de la luz.}$$

Esta expresión tiene un máximo en w para la cual se cumple la condición $\epsilon_1 + 2\epsilon_2 = 0$. Ésta es la resonancia de absorción conocida como resonancia del plasmón de superficie (RPS). La posición, ancho y forma del RPS está determinado por la función dieléctrica del metal, el tamaño y la forma de las partículas, la concentración de partículas y por el dieléctrico circundante. Esta característica en el espectro óptico de los cúmulos de metal está fuertemente asociada a excitaciones colectivas de los electrones de conducción, en el cual los electrones alcanzan un alto acoplamiento entre ellos y se mueven sincronizadamente con la variación del campo eléctrico. En gran medida el fenómeno se puede entender como un dipolo oscilante formado por dos esferas, una compuesta de los electrones de conducción y la otra formada por los corazones iónicos, como se muestra en la figura 2.4.

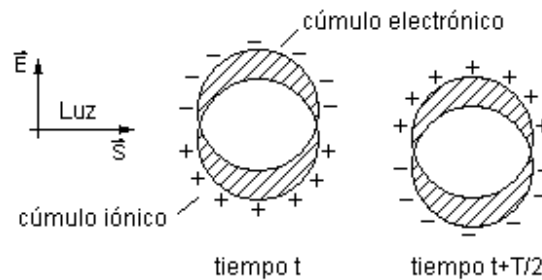


Figura 2.4. Resonancia del plasmón de superficie excitado por luz a la frecuencia $1/T$

En el caso de los metales nobles, la contribución de las transiciones intrabanda y la polarización de los electrones interiores (no conductores), no pueden ser despreciadas, por lo que también influyen significativamente en la resonancia del plasmón de superficie [3].

2.2.2. Solución electrodinámica exacta (Teoría de Mie).

La discusión sobre el régimen quasi-estático sirve como una primera aproximación gruesa al problema que sólo se cumple para partículas suficientemente pequeñas. Extender el problema a partículas más grandes y tratar los diferentes fenómenos que consecuentemente se presentan, requiere un tratamiento considerable.

En 1908 Gustav Mie [5] resolvió de forma exacta el problema electrodinámico de la absorción y la dispersión de la luz por un cúmulo metálico aislado. La solución de Mie dividió el problema en dos partes: la electromagnética, la cual es tratada desde primeros principios y el problema del material el cual es resuelto introduciendo funciones dieléctricas fenomenológicas, las cuales pueden ser tomadas tanto de los experimentos como de modelos teóricos. En un cúmulo metálico la función dieléctrica $\epsilon(w, R)$ se diferencia de ϵ_{bulk} puesto que tienen que ser considerados efectos como el desborde de los electrones más allá del radio de la esfera de las cargas positivas y efectos de tamaño. Es importante recalcar que la amplia aplicabilidad y reputación de la teoría de Mie justamente se deben a estas funciones dieléctricas introducidas, puesto que pueden incorporar todos los efectos importantes de cúmulos. Esta función $\epsilon(w, R)$ implica un promedio sobre todas las contribuciones electrónicas y atómicas que constituyen el cúmulo y sobre el volumen de éste. La teoría de Mie, sin embargo, como tal no trata el problema físico de las propiedades

del material. También es importante señalar que hasta el momento los cálculos por esta teoría están restringidos a cúmulos eléctricamente neutros.

Para resolver el problema, Mie aplicó las ecuaciones de Maxwell con condiciones de frontera apropiadas en coordenadas esféricas, usando expansiones en multipolos del campo eléctrico y magnético incidentes. Los parámetros de entrada son el tamaño de la partícula y las funciones ópticas tanto del material de la partícula como del medio circundante.

Hoy en día es común expresar las propiedades ópticas en términos de la sección eficaz de absorción (σ_{abs}) y de dispersión (σ_{dis}). Éstas están relacionadas con las pérdidas de intensidad $\Delta I(z)$ de un haz paralelo de luz incidiendo perpendicularmente sobre una muestra a través de la ley de Lambert-Beer como sigue:

$$\Delta I_{abs}(z) = I_0 \left(1 - e^{-n \cdot \sigma_{abs} z} \right)$$

$$\Delta I_{dis}(z) = I_0 \left(1 - e^{-n \cdot \sigma_{dis} z} \right)$$

para partículas puramente absorbedoras o puramente dispersivas, respectivamente; siendo n la densidad de partículas. En la práctica tanto la absorción como la dispersión contribuyen a la atenuación de la luz y la sección eficaz resultante (sección eficaz de extinción) está dada por

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{dis}$$

Las secciones eficaces de extinción, dispersión y absorción se calculan por la teoría de Mie mediante las series de expansión [3]

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|\vec{k}|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \text{Re}\{a_L + b_L\}$$

$$\sigma_{dis} = \frac{2\pi}{|\vec{k}|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{dis},$$

con

$$a_L = \frac{m \psi_L(mx) \psi'_L(x) - \psi'_L(mx) \psi_L(x)}{m \psi_L(mx) \eta'_L(x) - \psi'_L(mx) \eta_L(x)} \quad \text{y} \quad b_L = \frac{\psi_L(mx) \psi'_L(x) - m \psi'_L(mx) \psi_L(x)}{\psi_L(mx) \eta'_L(x) - m \psi'_L(mx) \eta_L(x)}$$

$m = n_p/n_m$, donde n_p denota el índice de refracción complejo de la partícula y n_m el del medio circundante. El vector \vec{k} es el vector de onda y $x = |\vec{k}|R$ es el parámetro de tamaño. $\psi_L(z)$ y $\eta_L(z)$ son las funciones cilíndricas de Riccati-Bessel y las primas indican diferenciación con respecto al argumento en paréntesis. El índice de la suma L es el orden de la excitación

multipolar en el cúmulo. $L=1$ corresponde a la excitación dipolar, $L=2$ a la cuadrupolar, $L=3$ a la octupolar y así sucesivamente.

En el régimen quasi-estático ($R \ll \lambda$) la fórmula de Mie se simplifica considerablemente al considerar solamente el término dipolar, quedando de la siguiente forma

$$\sigma_{ext}(w) = 9 \frac{w}{c} \varepsilon_m^{3/2} V_0 \frac{\varepsilon_2(w)}{[\varepsilon_1(w) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(w)^2}$$

$V_0 = (4\pi/3)R^3$ es el volumen de la partícula, ε_m es la función dieléctrica del medio circundante y $\varepsilon(w) = \varepsilon_1(w) + i\varepsilon_2(w)$, la función dieléctrica de la partícula, como se vio anteriormente. Por tanto la condición de resonancia es $\varepsilon_1(w) = -2\varepsilon_m$, siempre que $\varepsilon_2(w)$ sea pequeña o varíe muy poco en la vecindad de la resonancia. Esta condición se cumple bien para los metales alcalinos, pero no para el Au, por citar un ejemplo. En los metales nobles la parte imaginaria $\varepsilon_2(w)$, que está relacionada con absorción, también va a contribuir a la posición y la forma de la resonancia.

Igualmente, la teoría de Mie puede extenderse a otras formas de cúmulo, pero no las vamos a considerar en nuestro estudio, puesto que a juzgar por los resultados de otros autores y los nuestros, los cúmulos que hemos obtenido en nuestras muestras pueden considerarse esféricos.

2.2.3. Función dieléctrica de cúmulos metálicos.

Los metales se denominan metales de electrones libres si la mayor parte de las propiedades electrónicas y ópticas se deben solamente a los electrones de conducción. Ejemplos son los metales alcalinos, *Mg*, *Al* y en cierto grado los metales nobles. Estos metales tienen completamente llena la banda de valencia y parcialmente llena la banda de conducción.

La respuesta lineal a las ondas electromagnéticas se describe por la función dieléctrica $\varepsilon(w)$. Para los metales de electrones libres, como los alcalinos, $\varepsilon(w)$ está gobernada principalmente por transiciones dentro de la banda de conducción, mientras que en otros metales están presentes contribuciones sustanciales de transiciones intrabanda desde bandas inferiores hacia la banda de conducción o desde esta banda hacia niveles superiores no ocupados. Los metales nobles presentan ambos tipos de transiciones.

En general la parte real e imaginaria de la función dieléctrica, que describen la polarización y la disipación de energía, respectivamente, están mutuamente relacionadas por las relaciones de Kramers-Kronig, a veces llamadas integrales de dispersión [3].

Respuesta óptica de electrones libres

Una aproximación simple a este problema es la del modelo de Drude-Lorentz-Sommerfeld [3]. Este modelo asume que la respuesta del metal se puede hallar considerando

primeramente la influencia del campo externo sobre solamente un electrón de conducción y luego la respuesta macroscópica se determina multiplicando este efecto por el número de electrones. En ese respecto, el modelo de Drude-Lorentz-Sommerfeld se puede considerar que tiene el mayor acoplamiento posible entre los electrones puesto que éstos actúan en fase, coherentemente ante la perturbación. Las fuerzas externas se restringen a la parte eléctrica del campo electromagnético aplicado sin correcciones de campo local.

Considerando por simplicidad el medio isotrópico, se resuelve la ecuación de movimiento del electrón libre, para obtener el momento dipolar. A partir de ahí, empleando relaciones de la electrodinámica clásica, se obtiene la siguiente función dieléctrica de los electrones de conducción

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega}$$

donde $\omega_p = (ne^2/\varepsilon_0 m_{ef})^{1/2}$ es la frecuencia de plasma de Drude, n es densidad de electrones libres, m_{ef} es la masa efectiva del electrón. Γ es la constante de relajación que está relacionada con el camino libre medio del electrón l , mediante $\Gamma = v_F / l$, donde v_F es la velocidad de Fermi.

La constante de relajación Γ debe tener en cuenta todas las posibles interacciones de los electrones. En un metal bulto los electrones son dispersados por los defectos de la red y por fonones y todo eso establece un valor para Γ dependiente de la temperatura. A modo de ejemplo, para la plata el valor Γ (Γ_{bulto}) a temperatura ambiente es aproximadamente 50 nm. En el caso de los cúmulos, los electrones al oscilar en presencia del campo eléctrico, son dispersados adicionalmente por la frontera del cúmulo. Por tanto, la frecuencia de choque del electrón con las paredes del cúmulo es $\Gamma_R \sim v_F / R$, lo cual constituye un efecto de tamaño. Teniendo en cuenta ambos fenómenos, el valor de Γ se calcula como

$$\Gamma = \Gamma_{bulto} + \Gamma_R = \frac{v_F}{l} + \frac{v_F}{R}.$$

El efecto de tamaño sobre Γ provoca que la banda de extinción del plasmón se ensanche con la disminución de R . También provoca un ligero corrimiento de esta banda hacia el azul (hacia mayores energías o menores longitudes de onda). Este efecto de tamaño es muy importante no sólo para manipular las propiedades ópticas de materiales basados en cúmulos embebidos, sino también para monitorear el tamaño de las partículas a través de la expresión

$$R = \frac{v_F}{\Delta\omega_{FWHM}}$$

donde $\Delta\omega_{FWHM}$ es el ancho en frecuencia de la banda del plasmón a la semialtura, obtenido del espectro de extinción óptica.

Transiciones interbanda y polarización del núcleo iónico

Adicionalmente a la contribución de los electrones libres, los electrones en niveles más profundos también contribuyen con una función dieléctrica compleja. La parte imaginaria de ésta sólo es significativa a las frecuencias donde ocurren transiciones interbanda. La parte real sin embargo, es significativa incluso a frecuencias menores y es la que tiene en cuenta la polarización del núcleo iónico. Por lo tanto la función dieléctrica del material se puede escribir como

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{el}(\omega) + \varepsilon_{ib}(\omega)$$

donde $\varepsilon_{el}(\omega)$ es la contribución de los electrones libres y $\varepsilon_{ib}(\omega)$ es la contribución de las transiciones interbanda y la polarización del núcleo iónico.

Función dieléctrica a partir de resultados experimentales

En la práctica se emplean comúnmente funciones dieléctricas de metal bulto obtenidas experimentalmente por métodos ópticos. En ocasiones se emplean las relaciones de Kramers-Kronig [3] para derivar la parte real o imaginaria de la función dieléctrica. En el caso de los metales nobles con frecuencia se emplean los resultados de Johnson y Christy [6].

Efectos de tamaño sobre la función dieléctrica

Teniendo valores experimentales de $\varepsilon(\omega)$ del metal bulto, se puede estimar $\varepsilon(\omega, R)$ para cúmulos metálicos. Ésto se logra introduciendo la contribución de la dispersión de los electrones en la frontera del cúmulo como sigue

$$\varepsilon(\omega, R) = \varepsilon(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - i\Gamma_{bulto})} - \frac{\omega_p^2}{\omega\left(\omega - i\Gamma_{bulto} - i\frac{v_F}{R}\right)}.$$

Existen otros efectos de tamaño que también se pueden introducir en la función dieléctrica mediante esta expresión. Éstos son, la variación de la frecuencia de plasma y de la velocidad de Fermi con R y correcciones a la contribución de las transiciones interbanda.

2.3. No-linealidad óptica de tercer orden

Los efectos ópticos no lineales en estos materiales se originan por cambios inducidos en el medio por un campo óptico aplicado. Para bajas intensidades del campo incidente sólo la respuesta lineal del material es importante. Sin embargo, para altas intensidades los efectos

de ordenes mayores juegan un papel importante. La componente i -ésima del vector de polarización inducida en el medio por un campo óptico se puede expandir hasta el tercer orden en una serie de potencias del campo eléctrico aplicado como sigue,

$$P_i = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots$$

Donde los índices de la suma se refieren a las coordenadas cartesianas en el material y la dirección de polarización del campo óptico aplicado. Las susceptibilidades $\chi^{(q)}$ son tensores de rango $(q + 1)$, funciones de la frecuencia ω y pueden ser en principio calculados partiendo de las propiedades del medio. La susceptibilidad de segundo orden se anula en cualquier medio centrosimétrico, que es el caso que nos ocupa. El índice de refracción lineal n_0 y el coeficiente de absorción lineal α están relacionados con la parte real e imaginaria de la susceptibilidad de primer orden, respectivamente. Para un material sin un eje de simetría preferido, tal como clusters esféricos embebidos en una matriz amorfa, la susceptibilidad de tercer orden está relacionada con el índice de refracción no lineal n_2 y con el coeficiente de absorción no lineal β , como sigue,

$$n_2 = \frac{12\pi}{n_0} \text{Re}[\chi^{(3)}] \quad \beta = \frac{96\pi^2 \omega}{n_0^2 c^2} \text{Im}[\chi^{(3)}] \quad [4]$$

El cambio en el índice de refracción del material con la intensidad del campo óptico se denomina *efecto Kerr óptico*. La susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden $\chi^{(3)}$ es en general un tensor de cuarto rango con 81 componentes, sin embargo, por consideraciones de simetría, el número real de componentes es usualmente mucho menor en los materiales reales. La polarización no lineal de tercer orden es responsable de los fenómenos de autoenfoco, automodulación de fase, propagación de solitones y reflexiones de conjugación de fase [7].

La respuesta no lineal de los vidrios es en general muy pequeña, pero ésta puede ser aumentada en varios órdenes de magnitud introduciéndole pequeños cúmulos metálicos [8]. La no-linealidad de vidrios dopados con metales se debe mayormente a procesos de tercer orden descritos por la parte real de la susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$, que incluye diferentes procesos de mezcla de cuatro ondas. En particular para las aplicaciones de conmutación óptica es importante cuando todas las ondas involucradas tienen la misma frecuencia.

El origen de la respuesta no lineal en las partículas pequeñas de metal se puede adjudicar a las transiciones intrabanda, transiciones interbanda directas y a transiciones de electrones calientes. Eso hace que en general las propiedades no lineales sean dependientes del tamaño del cúmulo. Tiempos de respuesta no lineal en materiales de este tipo en el orden de 5 picosegundos han sido observados y descritos en términos de efectos cuánticos de tamaño [9]. Para ejemplificar, el efecto de confinamiento sobre los electrones de conducción da lugar a una expresión para $\chi^{(3)}$ que varía a grosso modo con R^{-3} (R es el radio de la esfera de metal).

2. Referencias

- [1] P. D. Townsend and D. E. Hole, *Vacuum* **63** (2001) 641-647.
- [2] P.W. Wang, R. F. Haglund Jr, L. Hudson, D. L. Kinser, N. H. Tolk and R. A. Weeks, *SPIE* **970** (1988) 158.
- [3] U. Kreibig and M. Vollmer, “*Optical Properties of Metal Clusters*”(Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1995).
- [4] F. Gonella and P. Mazzoldi, “*Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*”, Volume 4: Optical Properties, Chapter 2: Metal Nanocluster Composite Glasses, Academic Press, 2000.
- [5] G. Mie, *Ann. Phys. (Leipzig)* **25**, 377 (1908).
- [6] P. B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **6**, 4370 (1972).
- [7] R. W. Boyd, “*Nonlinear Optics*”, Academic Press, San Diego, 1992.
- [8] P. Mazzoldi, G. W. Arnold, G. Battaglin, R. Bertocello and F. Gonella, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **91** (1994) 478-492.
- [9] F. Hache, D. Ricard and C. Flytzanis, *J. Opt. Soc. Am. B* **3** (1986) 1647.

Capítulo 3. Formación y crecimiento de cúmulos

3.	Introducción	22
3.1.	Efectos de tamaño	22
3.1.1.	Temperatura de fusión dependiente del tamaño	23
3.1.2.	Compresión adicional de los cúmulos debidas a la interacción con la matriz	23
3.2.	Formación y crecimiento de cúmulos esféricos	25
3.3.	Difusión	26
3.	Referencias	27

3. Introducción

Para las distintas aplicaciones de los nanocúmulos implantados en sólidos, es de vital importancia poder controlar la distribución de tamaños de los cúmulos. Particularmente se busca obtener cúmulos de tamaño y forma lo más uniforme posible. Las propiedades físicas de estos materiales al depender del tamaño y la forma de las partículas, se degradan sensiblemente con el aumento de la dispersión en la distribución de estas características.

En el proceso de formación y crecimiento de los cúmulos en la matriz, durante y después de la implantación, participan numerosos fenómenos que añaden complejidad al problema e imposibilitan reducir el fenómeno a procesos simples. Particularmente, el estrés y los defectos creados en la matriz causados por el paso de los iones y los electrones dispersados, afectan el movimiento de los átomos en el material. Por tanto, cualquier estudio que se haga sobre la migración de las especies implantadas, debe tener en cuenta esos factores y su evolución en el tiempo.

Durante el proceso de crecimiento de los cúmulos también hay que tener en cuenta efectos que dependen del tamaño del cúmulo. Conjuntamente con esos efectos se deben considerar los fenómenos que acontecen en la interfaz cúmulo-matriz que además cambia en el tiempo.

Para el desarrollo de aplicaciones la implantación de iones tiene ventajas muy importantes sobre otras técnicas de obtención del material. Una muy importante es el control que permite sobre la distribución espacial de los átomos implantados que en principio pueden ser cualesquiera. El método de implantación es además especialmente valioso, porque permite exceder los límites de solubilidad del material implantado en la matriz. Sin embargo, es inherente al proceso simple de obtención del material por implantación iónica y tratamientos térmicos, la formación de una distribución de tamaños no uniforme. Por consiguiente, el estudio de la formación y crecimiento de los cúmulos producidos por implantación y especialmente como influyen los diferentes factores en el proceso, es de capital importancia para lograr el objetivo de controlar el tamaño de los cúmulos.

En este capítulo se describen de forma breve y separada algunos de los diferentes fenómenos que deben intervenir en la formación y crecimiento de los cúmulos en nuestras muestras.

3.1. Efectos de tamaño

Durante la formación y crecimiento de cúmulos varios fenómenos asociados a las pequeñas dimensiones de éstos son de extrema importancia en el proceso. Estos fenómenos van perdiendo importancia a medida que aumentan las dimensiones del cúmulo y nos acercamos a las propiedades físicas del material bulto.

3.1.1. Temperatura de fusión dependiente del tamaño

A pesar de que los detalles de cómo ocurre el proceso de fusión en un sólido no han sido completamente esclarecidos, el papel dominante de la superficie externa ha sido enfatizado [1]. Claramente, son de esperar efectos interesantes en materiales con razones superficie-volumen altas. A medida que disminuye el tamaño de los cúmulos, esta razón aumenta por lo que el papel que juega la superficie se debe acentuar. Varios autores han detectado disminución del punto de fusión en cúmulos de Au y Ag en el intervalo de tamaño de los nanómetros [2,3]. Castro et al [3] usaron con éxito un modelo termodinámico simple para explicar sus resultados experimentales. En este modelo la base para la disminución del punto de fusión en cúmulos pequeños es consecuencia directa del gran estrés interno que genera su superficie. La caída de presión a través de la superficie en un cúmulo esférico depende del radio r y de la tensión superficial γ como sigue:

$$P - P_{ext} = \frac{2\gamma}{r} \quad (3.1)$$

Aquí no se ha tenido en cuenta la interacción matriz-cúmulo que también influye en el estrés que actúa sobre el cúmulo.

Expandiendo el potencial químico, $\mu(T,P)$, alrededor del valor de bulto, $\mu_0(T_0,P_0)$, usando la diferencia de presión anteriormente mencionada, además de relaciones termodinámicas e igualando los potenciales químicos en las fases líquida y sólida, se obtiene una expresión que contiene la disminución del punto de fusión T_m con el radio, tal como sigue:

$$T_m = T_0 \left(1 - \frac{2}{\rho_s L r} \left[\gamma_s - \gamma_l \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right) \quad (3.2)$$

En esta expresión L es el calor latente de fusión en el material bulto, γ_s y γ_l son las tensiones superficiales del sólido y el líquido cerca del punto de fusión, respectivamente. ρ es la densidad de masa.

Usando esta expresión y a modo de ejemplo, si calculamos cuánto puede ser afectado el punto de fusión de un cúmulo de Ag de 1.6 nm de diámetro, obtenemos una disminución de ~50%.

3.1.2. Compresión de los cúmulos al interactuar con la matriz

La tensión superficial de un cúmulo esférico genera presión sobre éste (vea expresión 3.1) lo que a su vez en los cúmulos cristalinos conlleva a la disminución del parámetro de red. Para partículas esféricas con red cúbica esta disminución se puede expresar como:

$$\Delta a = -\frac{2}{3} \frac{a \kappa f}{r}, \quad (3.3)$$

donde a es el parámetro de red, r es el radio del cúmulo, κ es la compresibilidad y f es el estrés superficial [4], que se define como

$$f = \gamma + A \frac{d\gamma}{dA}, \quad (3.4)$$

donde γ es la tensión superficial y A es el área del cúmulo. En el coeficiente de tensión superficial, lógicamente interviene la interacción con los átomos internos y con los de la matriz. En estas condiciones si se grafica el parámetro de red contra el inverso del radio, obtendríamos una recta con pendiente negativa.

Dubiel *et al* [4] han encontrado que al obtener nanocúmulos de Ag en matriz de vidrio sodio silicato por implantación iónica, éstos quedan sometidos a un estrés adicional independiente del tamaño del cúmulo. Este estrés es eliminado cuando se somete la muestra a tratamientos térmicos a temperaturas cercanas a la de transición del vidrio. En la figura 3.1 se muestran los resultados de Dubiel et al. del parámetro de red contra el inverso del tamaño de cúmulo luego de implantada la muestra y después de calentada a 400°C. Los autores atribuyen el mayor estrés a la densificación de la matriz luego de la implantación, en cambio la disminución la atribuyen a la relajación de estrés en la matriz con el calentamiento.

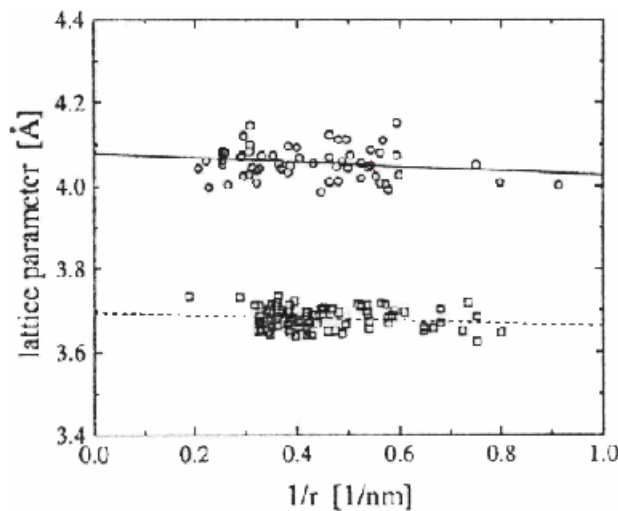


Figura 3.1. Figura tomada de ref. 4. Parámetro de red Vs. inverso del radio de cúmulo después de la implantación (abajo) y después de calentada a 400 °C (arriba).

Nótese como el parámetro de red contra el inverso del radio sigue en efecto una recta con pendiente negativa, lo que corrobora la expresión 3.3. Según la figura, la contracción del parámetro de red que sigue la ley $1/r$ puede ser de alrededor del 2%. En cambio la contracción que es independiente de r puede ser de alrededor del 10%.

Mediante las pendientes, Dubiel et al, calcularon el valor de f para nanocúmulos de Ag en vidrios de sodio silicato producidos por varios métodos y obtuvieron los resultados de la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Valor de estrés superficial para cúmulos de Ag sobre un sustrato de carbón y embebidos en sílica (tomado de la referencia 4) por diferentes métodos de obtención.

Procedimiento de preparación	Estrés superficial f
Partículas aisladas sobre sustrato de carbón	(6.3 ± 1.3) N/m
Intercambio iónico + calentamiento a 635°C	(4.5 ± 1.3) N/m
Intercambio iónico + irradiación con e^{-}	(4.0 ± 1.5) N/m
Implantación iónica	(1.3 ± 0.9) N/m
Implantación iónica + calentamiento a 400°C	(1.9 ± 1.2) N/m

Es evidente en estos resultados que existe una interacción cúmulo-matriz en la interfaz entre ambos medios que lógicamente depende del entorno que rodea al cúmulo. A su vez los resultados indican que ese entorno depende del método de obtención del material a pesar de que la composición es la misma. Como las propiedades termodinámicas del cúmulo dependen de las fuerzas que actúan sobre él, evidentemente dependen del tamaño y del entorno que rodea al cúmulo.

3.2. Formación y crecimiento de cúmulos esféricos

En un sistema a cierta temperatura, donde se encuentre concentraciones de soluto superiores al límite de solubilidad en la matriz, ocurrirá de forma espontánea la condensación de soluto. En condiciones en las que se puede descartar la coalescencia, esta condensación ocurre generalmente a través de la formación de cúmulos esféricos. La teoría del crecimiento de cúmulos esféricos ha sido desarrollada y empleada por numerosos autores [5,6]. Según estas teorías, inicialmente a temperaturas relativamente bajas comparadas con la temperatura de fusión del material bulto, los cúmulos pasan por una etapa predominantemente de nucleación y crecimiento.

La solución analítica exacta del proceso de crecimiento de un cúmulo esférico es muy difícil de obtener. Por tal motivo se han empleado diversas aproximaciones que en mayor o menor medida se acercan a la solución real.

Particularmente se quiere resolver la ecuación de campo

$$D\nabla^2 C = \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (3.5)$$

donde D es el coeficiente volumétrico de difusión (se asume que es independiente de la posición) y $C=C(r,t)$ es el campo de concentración en la matriz alrededor del precipitado. También se debe satisfacer la ecuación independiente de balance de flujo

$$(C_p - C_l) \frac{dR}{dt} = D \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R}, \quad (3.6)$$

C_p es la composición del precipitado (constante), C_l es la concentración de soluto en la matriz en la interfaz precipitado-matriz y R es el valor de r en esa interfaz.

Un modo de simplificar la ecuación de campo (3.6) es usando la aproximación de campo invariante (aproximación de Laplace) que asume $\partial C / \partial t = 0$, quedando así la simple ecuación de Laplace $\nabla^2 C = 0$. Resolviendo para el crecimiento del cúmulo se obtiene

$$R = \lambda (Dt)^{1/2}, \text{ donde } \lambda = \left(2 \frac{C_M - C_l}{C_p - C_l} \right)^{1/2} \quad (3.7)$$

C_M es la concentración de soluto, lejos del precipitado. Un problema casi idéntico es la disolución del cúmulo. En este caso $R(t=0) = R_0 > 0$, y se obtiene la expresión

$$R^2 = R_0^2 - gDt, \text{ en este caso } g = \left(2 \frac{C_M - C_l}{C_p - C_l} \right). \quad (3.8)$$

Notar que g es positivo en la disolución y negativo en el crecimiento.

Estas expresiones de $R(t)$ nos servirán para hacer estimaciones del coeficiente de difusión D en sílica.

3.3. Difusión

La difusión en sólidos es uno de los problemas teóricos más complejos de la física del estado sólido y la ciencia de materiales. La solución teórica del problema requiere de la difícil determinación de los modos localizados y resonantes en la configuración de equilibrio y en la configuración del punto de ensilladura. Varios son los factores que intervienen en la difusividad en sólidos. Sin embargo, en cuanto a la dependencia con la temperatura, experimentalmente se ha determinado que la difusividad se comporta en un amplio intervalo de temperatura según la expresión

$$D = D_0 e^{-E_a/kT},$$

donde E_a es la energía de activación para que la partícula venza la barrera de potencial y pase de un sitio a otro. D_0 es la constante de difusión que es independiente de la temperatura. k es la constante de Boltzman y T la temperatura. A esa forma funcional de D se le denomina relación de Arrhenius. En este enfoque de energías de activación, una fuerza de arrastre sobre los átomos que difunden actúa a través de la modificación direccional de la energía de activación [7, pág. 45]. Si por ejemplo, tenemos un potencial que favorece el desplazamiento hacia la derecha de los átomos que difunden, entonces en ese sentido la

energía de activación se reduce y en cambio aumenta en el sentido inverso, es decir, hacia la izquierda. La fuerza de arrastre como tal no modifica la difusibilidad en el material [7, pág. 45]. Una fuerza de arrastre puede tener varios orígenes, entre los que se encuentran: gradiente de potencial eléctrico, gradiente de temperatura, gradiente de potencial químico, fuerza centrífuga y gradiente de estrés.

La difusión de los metales nobles en el SiO₂ ocurre mayormente a través del mecanismo intersticial [8,9]. En este mecanismo los átomos de soluto, que se encuentran ocupando sitios intersticiales de la matriz, difunden por medio de saltos de un sitio intersticial a otro vecino. Este mecanismo predomina debido a la poca o ninguna interacción química de estos metales con el SiO₂ [10]. Eso evita que los átomos de metal se conviertan en defectos sustitucionales en la red, que es una condición necesaria para que existan otros mecanismos de difusión.

3. Referencias

- [1] R. W. Cahn, Nature **323**, 668 (1986).
- [2] Ph. Buffat and J. P. Borel, Phys. Rev. A **13**, 2287 (1976).
- [3] T. Castro, R. Reifengerger, E. Choi and R. P. Andres, Phys. Rev. B, **42**, 13 (1990) 8548-8556.
- [4] M. Dubiel, H. Hofmeister, E. Schurig, E. Wendler, W. Wesch, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **166-167** (2000) 871-876.
- [5] I. M. Lifshitz and V. V. Slezov, Soviet Physics JETP **35** (8) Number 2, (1959) 331-339.
- [6] B. A. Howard, D. Fainstein and G. R. Kotler, J. Appl. Phys. **41**, 11 (1970) 4404-4410.
- [7] Jean Philibert, “*Atom movements-Diffusion and mass transport in solids*” (Les Éditions de Physique 1991).
- [8] J. C. Pivin, M. Sendova-Vassileva, M. Nikolaeva, D. Dimova-Malinovska, A. Martucci, Appl. Phys. A **75**, 401-410 (2002).
- [9] G. Battaglin, E. Cattaruzza, F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, C. Sada, X. Zhang, Nuc. Instr. and Meth in Phys. Res. B **166-167** (2000) 857-863.
- [10] H. Hosono, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 3892-3894.

Capítulo 4. Desarrollo experimental

4.	Introducción	29
4.1	Sistema de implantación iónica y RBS	29
4.2.	Método de obtención de las muestras	30
4.2.1.	Tratamientos térmicos	30
4.2.2	Preparación de muestras para TEM	32
4.3.	Técnicas experimentales de medición	33
	? RBS	33
	? EPR	33
	? Absorción óptica	33
	? IR	33
	? TEM	33

4. Introducción

El objetivo de nuestro trabajo es obtener nanocúmulos de metales nobles embebidos en sílica por el método de implantación iónica y tratamientos térmicos. La sílica que empleamos fue comprada teniendo en cuenta que fuera de alta pureza y bajo contenido de defectos en general. De esa forma se trataba de reducir lo más que se pudiera las complicaciones en el análisis asociadas a impurezas y se buscaba partir de la menor cantidad de defectos posibles, para así estudiar sólo los defectos creados por la implantación.

Los procedimientos empleados en todos los casos fueron similares y se usó siempre el mismo equipamiento. En este capítulo sólo se expone de manera breve y general la metodología empleada en la obtención de las muestras y se describen brevemente los sistemas de implantación, de calentamiento y de medición. Detalles más específicos de la preparación de muestras se mencionan convenientemente en la exposición de los resultados.

4.1. Sistema de implantación iónica y RBS (Retrodispersión de Rutherford)

Para realizar nuestras implantaciones empleamos el acelerador Tandem de 3 MV (NEC 9SDH-2 Pelletron) del Instituto de Física de la UNAM. En la figura 4.1 se presenta esquemáticamente el acelerador y la línea de implantación.

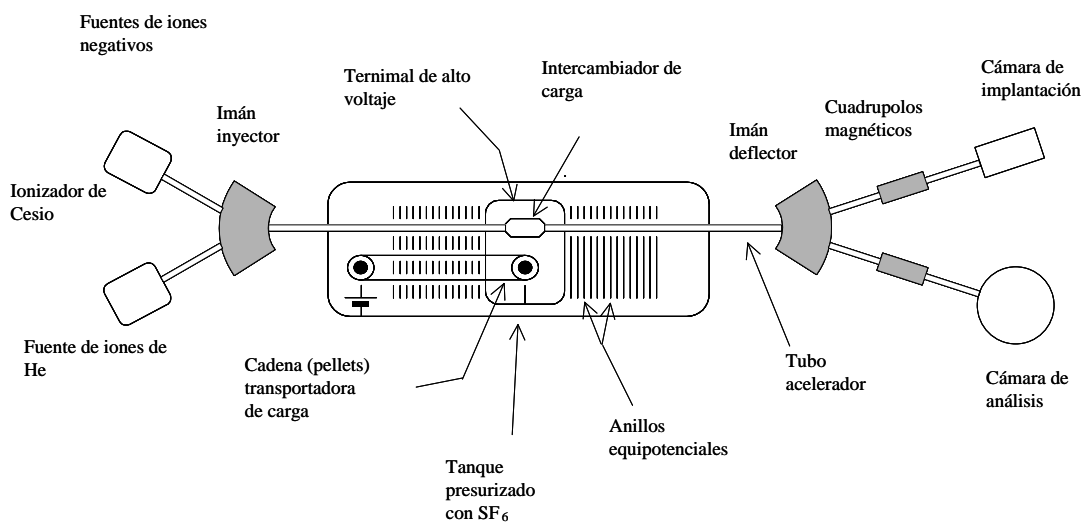


Figura 4.1. Esquema del acelerador Pelletron, de la línea de implantación y la línea de análisis de muestras por RBS.

La línea de implantación cuenta con un sistema de barrido controlable, que permite obtener implantaciones homogéneas de las muestras que generalmente superan en dimensión al diámetro del haz. La dispersión en energía de los iones incidentes no supera los 15 keV, lo

que significa que para iones que se implantan a 2 MeV la variación en la energía es inferior al 0.75 %. Gracias al imán deflector sólo llegan a la cámara de implantación iones de un solo elemento, incluso de un solo isótopo del elemento.

Cuando se realizan mediciones por RBS, se emplea la línea de la cámara de análisis. En este caso el haz permanece fijo en el espacio y sus dimensiones se controlan con el colimador que se encuentra a la entrada de la cámara. En nuestros análisis empleamos He^+ o partículas alfa (núcleos de He) con energías entre 2 y 4 MeV, en dependencia del ion implantado. Para la técnica RBS la dispersión en energía de las partículas incidentes es igual de pequeña que para la implantación.

4.2. Método de obtención de las muestras

Piezas de SiO_2 amorfo de alta pureza (concentración total e individual de impurezas inferiores a 20 y a 1 ppm, respectivamente) con dimensiones $1.6 \times 1.6 \times 0.1$ cm fueron implantadas separadamente con iones de metales nobles (Cu, Ag y Au) a 2 MeV de energía. Las fluencias estuvieron en el intervalo $0.6-6 \times 10^{16}$ iones/cm². Las corrientes de implantación variaron según el ion que se implantaba y según el objetivo que se perseguía, sus magnitudes estuvieron en el intervalo de 150 a 1300 nA. En todos los casos se cuidó la uniformidad de la implantación. Las variaciones máximas de concentración fueron del 20% pero generalmente eran inferiores al 10%. El alcance máximo y la dispersión de los iones implantados sólo dependen de la masa, la carga nuclear del ion, de la energía y de la naturaleza del sustrato.

Después de la implantación las muestras fueron cortadas en varias piezas rectangulares de igual tamaño, cuyo número dependía de los experimentos a realizar. A su vez, en ciertos casos se cortaron pequeñas secciones de las piezas previamente cortadas, de aproximadamente $5 \times 1 \times 1$ mm para estudios por EPR. Estas secciones eran sometidas a los mismos tratamientos que las muestras de donde fueron extraídas.

4.2.1. Tratamientos térmicos

Las muestras fueron calentadas en dos diferentes atmósferas, en un caso aire (**atmósfera oxidante**) y en el otro una combinación de $\text{H}_2 + \text{N}_2$ (**atmósfera reductora**). Las cantidades relativas de $\text{H}_2:\text{N}_2$ fueron 30%:70% en unos casos y 50%:50% en otros. El intervalo de temperaturas fue 160°C-1100°C. El flujo de gas fue constante y no sobrepasó los 100 cm³/min. Los tiempos de calentamiento estuvieron en el intervalo de 30 min a 1 hora, medidos a partir de que se alcanza la temperatura hasta que se apaga el suministro de calor. Los detalles de cada experimento en particular serán mencionados a medida que se vayan exponiendo los resultados correspondientes. En la figura 4.2 se muestra esquemáticamente el sistema de calentamiento.

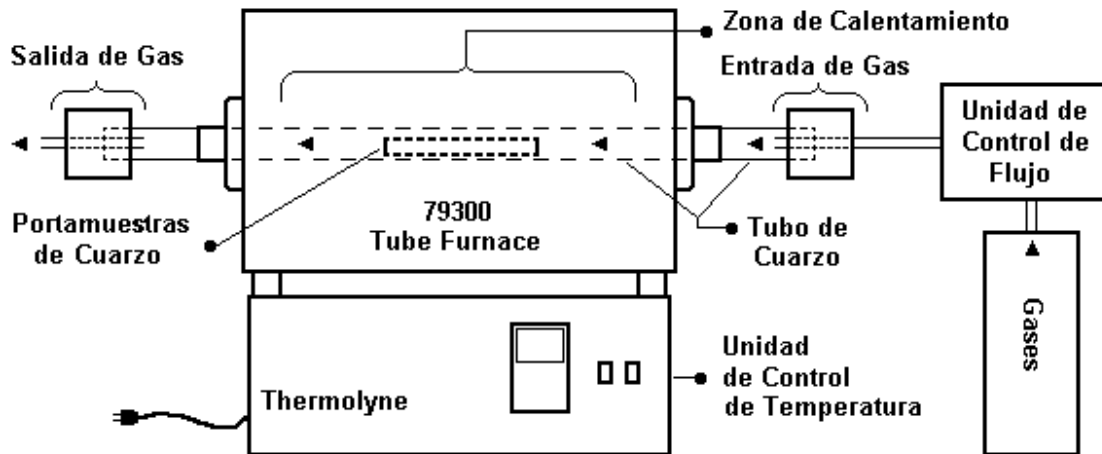


Figura 4.2. Esquema del sistema de calentamiento.

Para lograr la atmósfera reductora dentro del tubo, el sistema se mantenía a temperatura ambiente a flujo abierto por 1 hora, después de la cual se iniciaba el calentamiento. El tratamiento térmico incluye tres períodos que son: una rampa inicial de calentamiento de unos pocos minutos, seguida por un período de temperatura constante durante el cual se toma el tiempo y finalmente un largo período de enfriamiento de varias horas. Las duraciones de estos períodos dependen de la temperatura que se quiere alcanzar. Para que se tenga un estimado de los tiempos, en la figura 4.3 se muestran varias gráficas de temperatura contra tiempo del sistema de calentamiento. La temperatura fue medida en el interior del tubo de cuarzo, justamente en el centro de la zona de calentamiento.

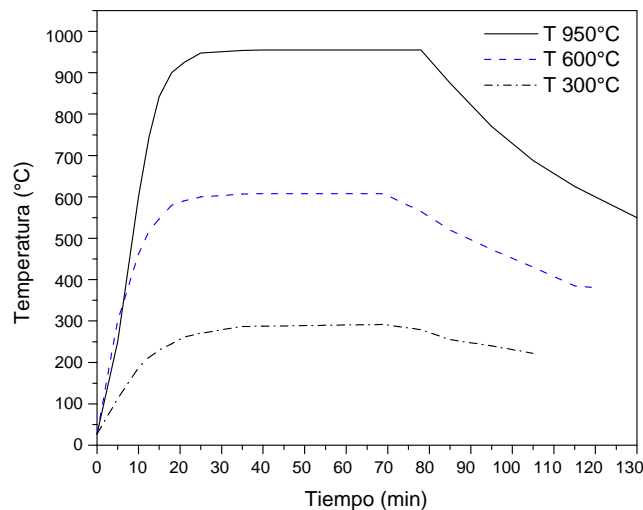


Figura 4.3. Gráficas de temperatura contra tiempo del sistema de calentamiento para tres temperaturas finales (950, 600 y 300 °C)..

Después de cada tratamiento térmico, las muestras eran analizadas por absorción óptica y en algunos casos se les tomaban espectros de RBS. Paralelamente, en ciertos casos, se analizaban por EPR los fragmentos correspondientes que a propósito fueron cortados.

Después de realizados todos los experimentos de calentamiento sobre las muestras y después de haberlas analizado por RBS y Absorción óptica, algunas fueron preparadas para microscopía electrónica de transmisión (TEM).

4.2.2. Preparación de muestras para TEM

Para microscopía de transmisión primero se cortó la muestra a la mitad, luego fueron pegados los fragmentos con resina epóxica juntando las caras por donde fueron implantadas y ensandwichadas con vidrio portaobjetos. A continuación el sándwich era cortado, desbastado hasta 100 micras y luego se le hacía el *grinding* o se desbastaba directamente hasta 20 micras y finalmente se desbastaba hasta abrirle un agujero en el centro con el *ion milling*, ver figura 4.4.

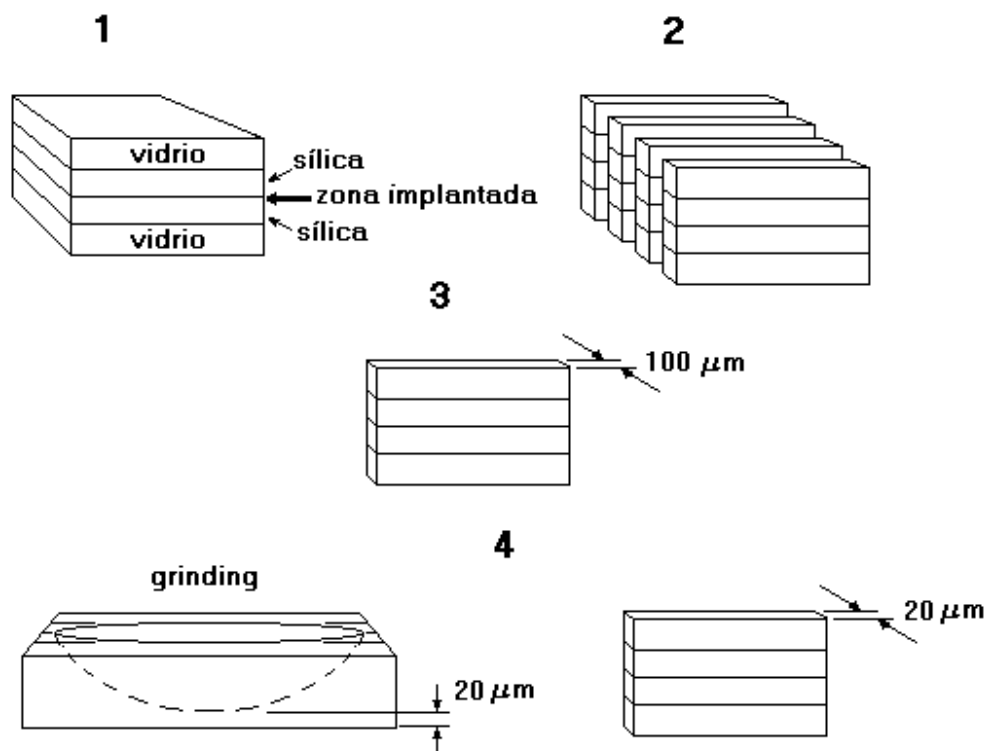


Figura 4.4. Esquema de la preparación de muestras para TEM

De esta forma preparada la muestra, en principio se pueden observar los cúmulos en profundidad.

4.3. Técnicas experimentales de medición

RBS: Empleamos la técnica RBS (Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford o *Rutherford Backscattering Spectrometry*) para determinar los perfiles de concentración en profundidad de los diferentes elementos presentes en las muestras, en especial, los metales implantados y para determinar las fluencias de implantación de estos metales. Los espectros RBS se obtuvieron en el acelerador Pelletron del Instituto de Física de la UNAM. Para analizar las muestras implantadas con iones de Cu a 2 MeV, se emplearon haces de He⁺ a 4 MeV de energía. Para las muestras implantadas con Ag⁺ a 2 MeV se emplearon He⁺ a 3 MeV y para las implantadas con Au⁺ a 2 MeV, se usaron He⁺ a 2 MeV. Las mediciones se realizaron con el haz incidiendo perpendicularmente sobre las muestras con un ángulo de detección de 165° respecto al haz incidente. La resolución en energía del sistema de detección fue de 30 keV. El haz abarcaba un área de aproximadamente 1.5 mm².

EPR: La técnica EPR (Resonancia Paramagnética de Electrones o *Electron Paramagnetic Resonance*) fue empleada para determinar la concentración de defectos paramagnéticos en las diferentes etapas de la preparación de las muestras. Estos experimentos fueron llevados a cabo en el Espectrómetro JEOL JES-RE3X (en el Inst. de Física, UNAM), usando una cavidad cilíndrica (modo TE₀₁₁) operando a las frecuencias X-band (cerca de 9.15 GHz), con un campo de modulación de 100 kHz. Las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente y a 77K.

Absorción óptica: Se obtuvieron espectros de absorción óptica a cada paso del proceso de preparación de muestras. Para ello se empleó el equipo Perkin-Elmer 330 double-beam spectrophotometer (en el Inst. de Física, UNAM), en el rango de longitudes de onda de 190 a 800 nm. El ancho en longitud de onda del haz de luz (*slit*) fue de 2 nm y la velocidad de colección de 120 nm/min. Los espectros de absorción eran tomados siempre antes de las mediciones por RBS, puesto que éstas afectan las propiedades ópticas en la zona donde inciden los iones de He.

IR: Empleamos la Espectroscopia Infrarrojo para determinar la presencia de grupos Si-OH y Si-H, además del estado de *strain* de los ángulos Si-O-Si de la sílica. Estas mediciones fueron realizadas en un aparato Nicolet 205 de Fourier Transform IR (FTIR) en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Se tomaron espectros de Reflectancia y de Transmisión a temperatura ambiente en el intervalo de k de 400 a 4000 cm⁻¹.

TEM: La microscopía electrónica de transmisión se realizó en el microscopio FEG 2010 marca Jeol de 200 keV, del Instituto de Física de la UNAM. La resolución del equipo es de 1.9 Å punto a punto. El sistema cuenta con unidad STEM con detectores de brightfield y contraste z.

Capítulo 5. Resultados

I.	Implantación de iones	35
I.1	Profundidad y ancho de la distribución de penetración	35
	? Implantación de Cu	35
	? Implantación de Ag	36
	? Implantación de Au	38
I.	Referencias	38
II.	Propiedades ópticas	39
II.1.	Efectos de tamaño	39
II.1.1.	Estudio y análisis de otros efectos de tamaño	44
II.2.	Propiedades ópticas de muestras implantadas con Ag ⁺	49
	? Contribución de la atmósfera de calentamiento	60
	? Resumen de las explicaciones	61
	? Bandas en el ultravioleta	61
	Centros B ₂	62
	Centros E'	62
	Bandas nuevas en el ultravioleta	62
II.3.	Propiedades ópticas de muestras implantadas con Cu ⁺	63
	? Contribución de la atmósfera de calentamiento	66
II.4.	Propiedades ópticas de muestras implantadas con Au ⁺	68
II.5.	Otras propiedades ópticas asociadas a la sílica implantada	72
	? Banda ancha en el ultravioleta	72
	? Absorción óptica de la matriz en todo el espectro	73
II.	Referencias	75
III.	Formación y crecimiento de cúmulos	76
III.1.	Interacción de las especies implantadas con los defectos puntuales	76
III.2.	Cálculo de la difusividad	80
III.2.1.	Procedimiento para el cálculo de la difusividad	80
III.2.2.	Resultados del cálculo de la difusividad para Cu, Ag y Au en sílica	81
III.2.2.1.	Influencia de la atmósfera de calentamiento	85
	? Esquema general del efecto de los defectos sobre la formación de cúmulos	85
III.2.2.2	Pérdida de soluto a temperaturas superiores a 1000°C	89
III.3.	Distribución en profundidad	93
III.4.	Formación y crecimiento	99
	? Contribución de la atmósfera de calentamiento	100
	? Efecto de la atmósfera de calentamiento sobre la distribución en profundidad de Ag	103
III.	Referencias	105

I. Implantación de iones

En nuestro trabajo, muestras de sílica de alta pureza fueron implantadas con iones Cu^+ , Ag^+ y Au^+ a 2 MeV a distintas fluencias dentro del rango 10^{15} - 10^{17} iones/ cm^2 . La cámara de implantación y el portamuestras siempre se mantuvieron a la temperatura ambiente.

Por tener diferente masa y diferente carga nuclear, los iones Cu^+ , Ag^+ y Au^+ penetran a diferente profundidad y con diferente dispersión, pese a incidir en la sílica con la misma energía (ver cap. 1).

La energía con que son dispersados los electrones y los iones de la matriz producto de su interacción con el ion metálico incidente depende fuertemente de la masa, la carga y la velocidad de éste. Consecuentemente es de esperar que la formación de defectos en la matriz por unidad de longitud, difiera para los diferentes iones de metales nobles que implantamos.

Las especies implantadas al agotar dentro de la matriz el impulso inicial proporcionado por el acelerador, pueden seguir su recorrido gracias a procesos de activación térmica. Una parte de la energía de los iones que se implantan se convierte en calor y la otra parte se convierte en estrés y defectos de la matriz y en radiación electromagnética. Estos factores contribuyen al movimiento de las especies previamente implantadas y en consecuencia pueden afectar sensiblemente su distribución en profundidad. Localmente la temperatura que alcanza la muestra depende directamente de la afluencia de iones que se implantan. Esta dependencia se debe principalmente al balance entre la rapidez con que se difunde el calor en la matriz y la afluencia de calor debida a la energía depositada por los iones. Por tanto se puede predecir que a mayor corriente de implantación mayores serán los efectos del movimiento de las especies implantadas dentro de la matriz.

I.1. Profundidad y ancho de la distribución de penetración

Implantación de Cu

El cobre es el más ligero de los metales nobles, su masa es 63.5 u.m.a y su carga nuclear es 29. Es por tanto, de los tres, el que más profundo penetra dentro de la sílica para una energía de implantación determinada. Debido a que está relativamente cerca del Si en la tabla periódica y por quedar implantado relativamente profundo, para poder analizar su perfil de concentración en profundidad por RBS, fue necesario emplear iones He^+ a 4 MeV. En la figura I.1 se muestra el espectro RBS de Cu recién implantado. Según los resultados de RBS, la distribución de especies de Cu dentro de la sílica sigue aproximadamente una gaussiana con el centro en 1.31 micras de profundidad y 0.46 micras de dispersión.

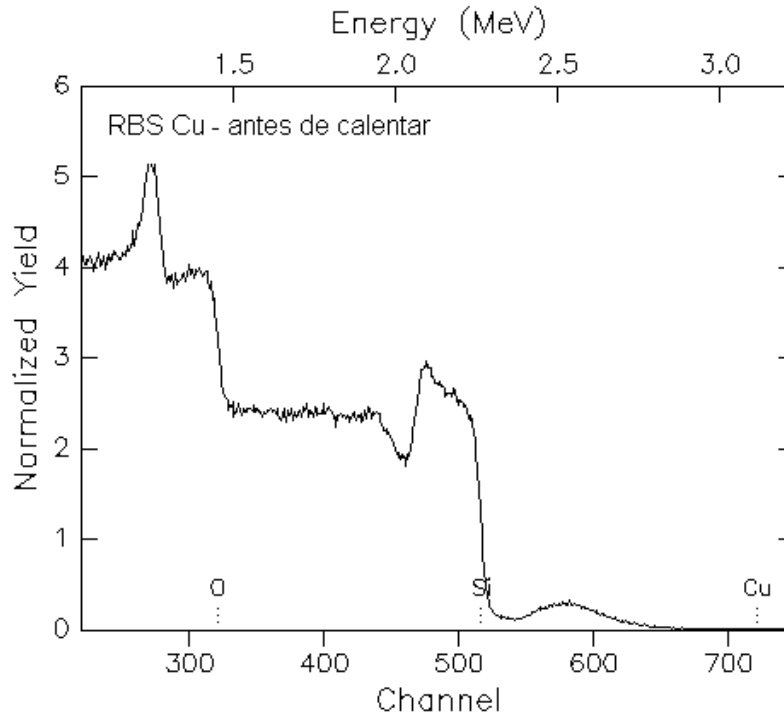


Figura I.1. Espectro RBS de sílica implantada con Cu^+ a 2 MeV, tomado con iones He^+ a 4 MeV.

A 4 MeV de energía de los iones He^+ no se pueden evitar las reacciones nucleares $\alpha+\text{O}$ que se produce alrededor de 3 MeV [1] ni las $\alpha+\text{Si}$ que se producen alrededor de 3.88 MeV [2]. Esa resonancia ($^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$) aparece en el espectro RBS sobre la señal del oxígeno, como se puede ver en la figura I.1.

Implantación de Ag

La plata es según su masa (107.8 u.m.a), el elemento intermedio, su carga nuclear es 47. La plata tiene alta movilidad dentro de la sílica y durante su implantación puede haber fuertes procesos difusivos. La difusión de la plata va a estar en dependencia de la temperatura que alcanza el material durante la implantación. Aunque no se puede hablar como tal del concepto termodinámico de temperatura durante la implantación, por no ser un proceso en equilibrio termodinámico, si se puede hablar de temperatura de forma local o de excitación térmica. En la figura I.2, se muestra un espectro RBS de una muestra recién implantada con iones Ag^+ a 2 MeV de energía. Los espectros RBS de las muestras implantadas con Ag^+ , a diferencia de los implantados con Cu^+ , pudieron ser colectados con iones He^+ de 3 MeV. Aproximadamente el alcance medio de la plata dentro de la sílica medido por RBS es 0.8 micras, y la dispersión 0.4 micras.

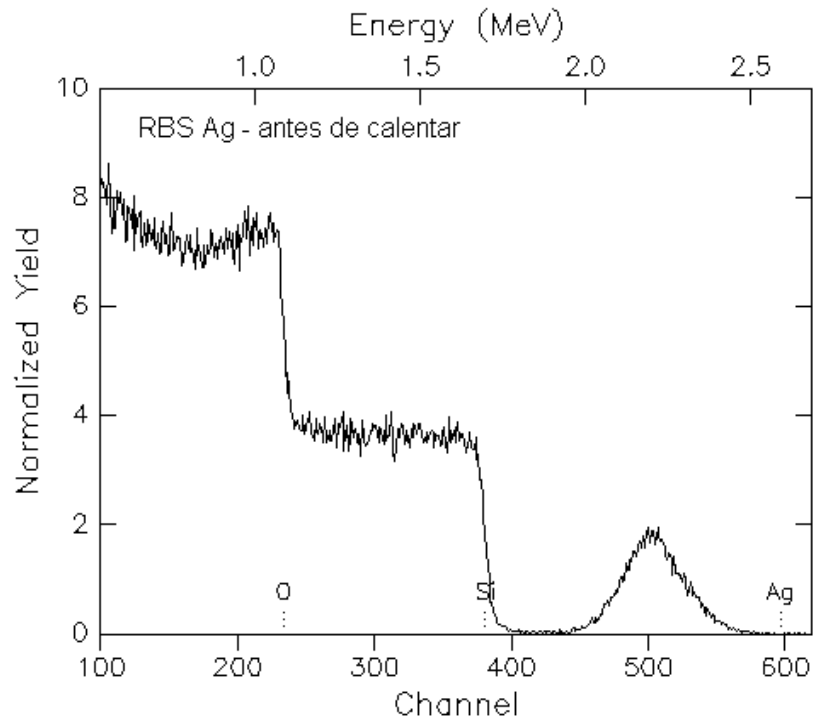


Figura I.2. Espectro RBS de sílica implantada con Ag^+ a 2 MeV, tomado con iones He^+ a 3 MeV.

Algunas muestras muestran claramente en los espectros RBS consecuencias de la difusión durante la implantación. Se puede ver en la figura I.3 cómo el perfil de concentración de Ag se puede desviar de la distribución gaussiana. En ese caso los espectros se tomaron con He^+ a 3.7 MeV y a un ángulo de inclinación entre la dirección del haz incidente y la normal a la muestra de 60° , para aumentar la resolución en profundidad.

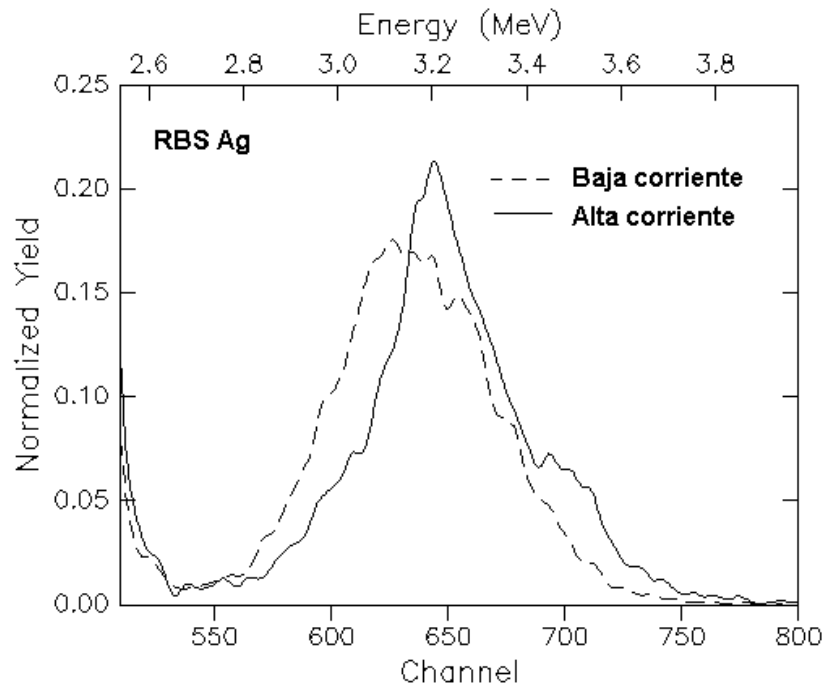


Figura I.3. Espectro RBS de sílica implantada con Ag^+ a 2 MeV, tomado con iones He^+ a 3.7 MeV y con un ángulo de inclinación entre la dirección del haz incidente y la normal a la muestra de 60° .

Como la temperatura que alcanza la muestra depende de la corriente de implantación, si se quieren evitar en lo más posible estos procesos difusivos, se tiene que bajar la corriente por debajo de cierto valor. Lógicamente ese valor de corriente depende del material a implantar, del ion incidente, de las dimensiones de la muestra y del montaje experimental por donde la muestra disipa calor.

Implantación de Au

El oro es el más pesado de los metales nobles, por tanto es el que menos alcance tiene en sílica. Su masa es 196.9 u.m.a. y su carga nuclear es 79. En nuestras implantaciones no notamos fuertes procesos difusivos en el caso del Au, y los perfiles siempre resultaron gaussianos en las muestras recién implantadas. En la figura I.4 se muestra un espectro RBS de una muestra implantada con Au⁺.

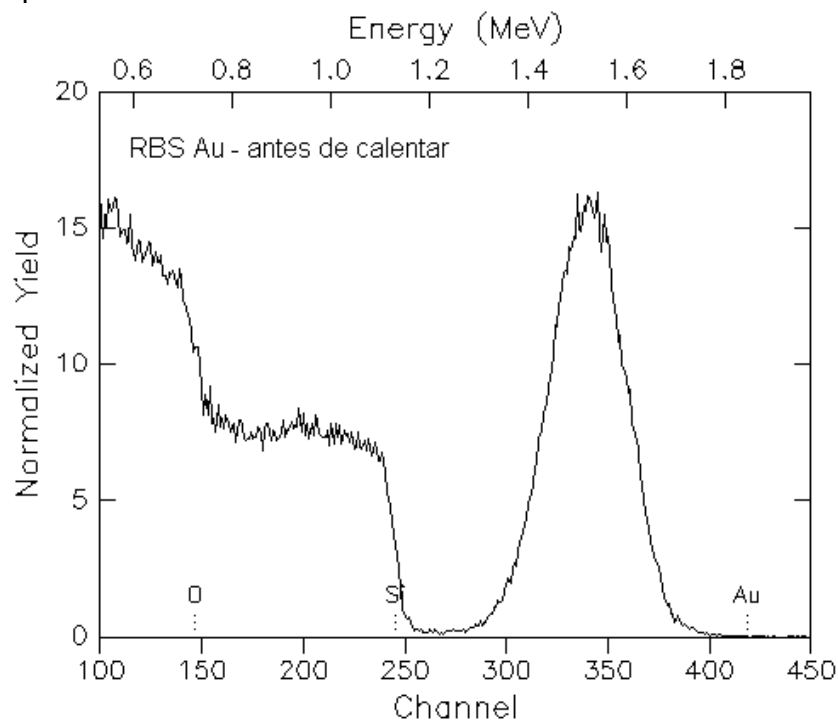


Figura I.4. Espectro RBS de sílica implantada con Au⁺ a 2 MeV, tomado con iones He⁺ a 2 MeV.

Debido a su relativa poca profundidad de implantación y a su elevado peso atómico, solo requirió iones He⁺ a 2 MeV para su análisis por RBS. El alcance medio de los iones medido por RBS fue 0.47 micras y la dispersión de 0.27 micras.

A 2 MeV de energía los iones de He y las partículas alfa se encuentran por debajo de la energía umbral para producir reacciones nucleares con el oxígeno. Es por eso que en los espectros RBS no se aprecia ninguna resonancia.

I. Referencias

- [1] M. Watamori, K. Oura, T. Hirao, K. Sasabe, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B 118 (1996) 228-232.
- [2] Calculado con el SIMNRA, Matej Mayer, Max-Plank-Institut für Plasmaphysik, (1997, 1998).

II. Propiedades Ópticas

En general las propiedades ópticas de los vidrios con nanocúmulos metálicos embebidos varían con el tamaño, número, forma y distribución de las partículas y varían además con la matriz que las circunda [1]. Entender cómo dependen de estos parámetros es tema de investigación. Lógicamente, las propiedades ópticas están estrechamente ligadas al resultado de los procesos de formación y crecimiento de los cúmulos, pero, ese tema lo trataremos más adelante conjuntamente con el análisis de resultados de propiedades ópticas.

Los defectos creados en la matriz durante la implantación y la evolución de éstos con los tratamientos térmicos juegan un papel muy importante en los procesos de formación y crecimiento de los cúmulos y por tanto en las propiedades ópticas asociadas a éstos. Pero la respuesta óptica de los defectos también pesa en el comportamiento óptico y electrónico del material y además aporta pistas importantes para darles seguimiento.

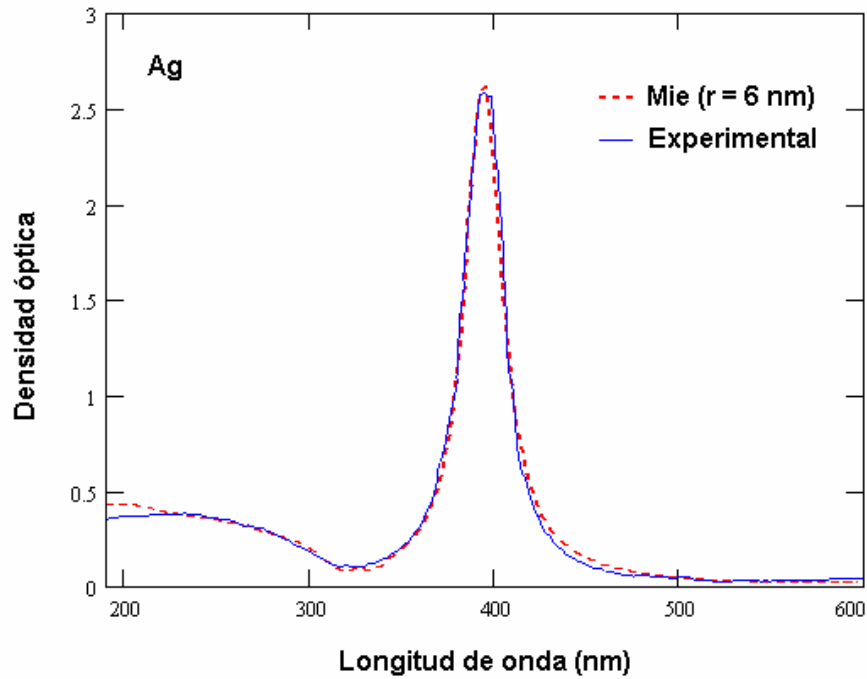
Pese a que las propiedades ópticas de cúmulos metálicos embebidos en dieléctricos han sido extensamente estudiadas, aun permanecen numerosas interrogantes principalmente en el intervalo de tamaños menores a 10 nm. A medida que disminuye la dimensión de los cúmulos, deben manifestarse con mayor intensidad efectos cuánticos que modifican las propiedades ópticas y termodinámicas de estos materiales. Debido a la relativamente alta cantidad de átomos que componen un cúmulo de dimensiones nanométricas (varios cientos de átomos) y a su forma, los métodos de cálculo existentes para calcular sus propiedades físicas por primeros principios son poco efectivos. En general las propiedades de los nanocúmulos ocupan la ancha zona intermedia entre las de las moléculas por un extremo y las de los sólidos por el otro. Las consideraciones simplificadoras aplicables a ambos extremos, en general, no son aplicables a los nanocúmulos. Por tanto, obtener evidencia experimental de los fenómenos cuánticos que se manifiestan en dependencia del tamaño y la forma de los cúmulos es de gran valor para el desarrollo de la ciencia de estos materiales.

Debido a la elevada razón de átomos en la superficie a átomos interiores (superficie / volumen), las propiedades físicas de los nanocúmulos son notablemente sensibles a los fenómenos superficiales. Las pequeñas dimensiones y el número relativamente pequeño de átomos que componen el cúmulo acentúan los efectos superficiales. Obtener comprobación directa de la física que acontece en la superficie de los cúmulos es una tarea experimentalmente muy difícil y por eso se ha avanzado poco en esa materia. Sin embargo, estos fenómenos le confieren un gran valor a estos materiales desde el punto de vista tecnológico. El dominio de estas características superficiales únicas de los nanocúmulos, a pesar de que se emplean extensamente en la actualidad, avizora una amplia gama de aplicaciones. Precisamente, en el rango de variación de las propiedades físicas desde los cúmulos moleculares al sólido bulto, radica la potencialidad de estos materiales para su uso tecnológico.

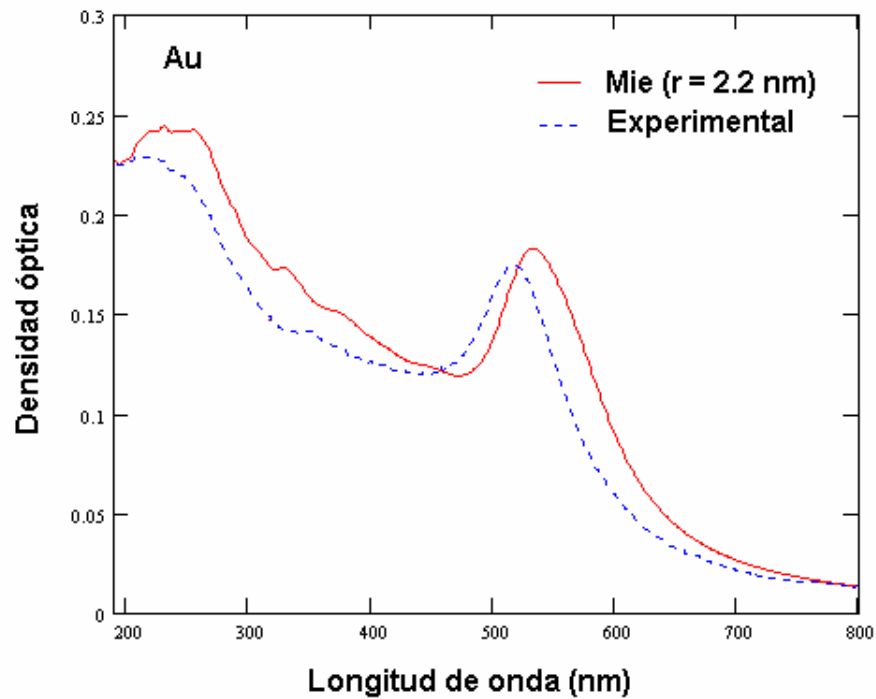
II.1. Efectos de tamaño

Para pequeñas dimensiones de los cúmulos metálicos (del orden de los nanómetros) y particularmente para los de metales nobles, ya se establece la estructura de bandas característica de un metal [2]. Esta estructura de bandas tiende rápidamente a la del metal bulto con el aumento del tamaño del cúmulo [2]. Esto se constata en la figura II.1 donde se

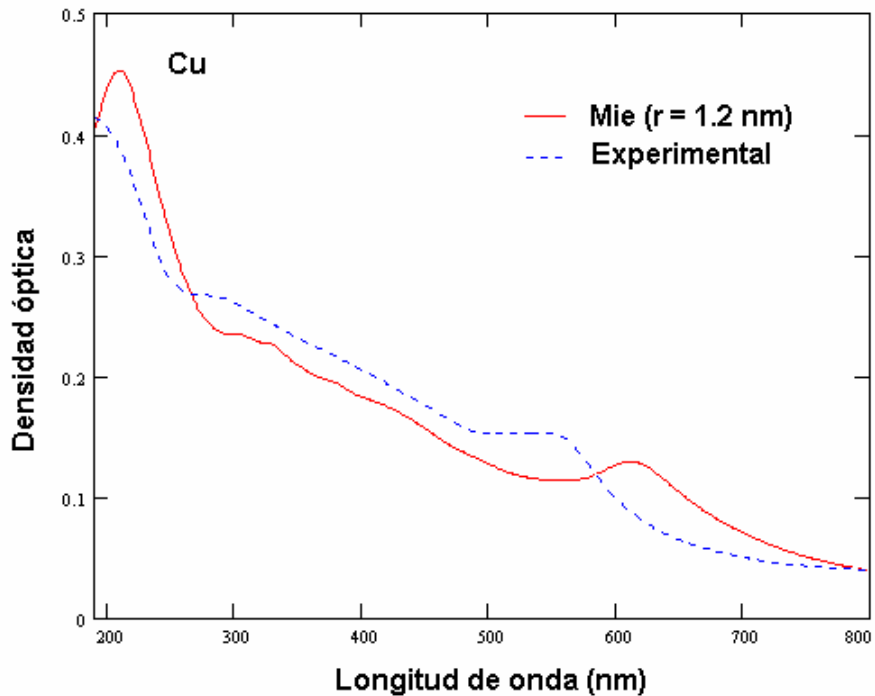
muestran espectros de extinción tomados de nuestras muestras comparados con cálculos por Mie. Las muestras fueron implantadas con Au^+ , Ag^+ o Cu^+ y tratadas térmicamente. Para realizar estos cálculos se tomó la función dieléctrica de los correspondientes metales en bulto debida a los electrones no libres y se aplicó la corrección por tamaño del cúmulo a los electrones libres (epígrafe 2.2.3). La función dieléctrica de la sílica se tomó constante e igual a 1.5. Nótese el parecido, a pesar de que los resultados experimentales corresponden a una distribución de tamaños de partículas y los cálculos corresponden a partículas de igual tamaño. Los corrimientos que se aprecian pueden ser debidos a efectos de tamaño en la función dieléctrica del metal, como se verá más adelante.



a)



b)



c)

Figura II.1. Espectros de extinción óptica (densidad óptica $\equiv \ln \frac{I_0}{I}$, I_0 e I son las intensidades de la luz antes y después de atravesar la muestra) experimentales y calculados por teoría de Mie, tomando como función dieléctrica de los metales la reportada por Johnson y Christy y corregidas por camino libre medio de los electrones de conducción, para cúmulos de a) Ag, b) Au y c) Cu.

A pesar de que la estructura de bandas de los cúmulos se aproxima rápidamente a la del metal bulto se obtienen evidencias experimentales de los efectos de confinamiento cuántico y de tamaño en general. El más conocido y estudiado es el de ensanchamiento de la banda del plasmón de resonancia (Epígrafe 2.2.3). En la figura II.2 se muestra el efecto de ensanchamiento en muestras con cúmulos de plata con diferente distribución de tamaños. Estas muestras fueron sometidas a los mismos tratamientos experimentales.

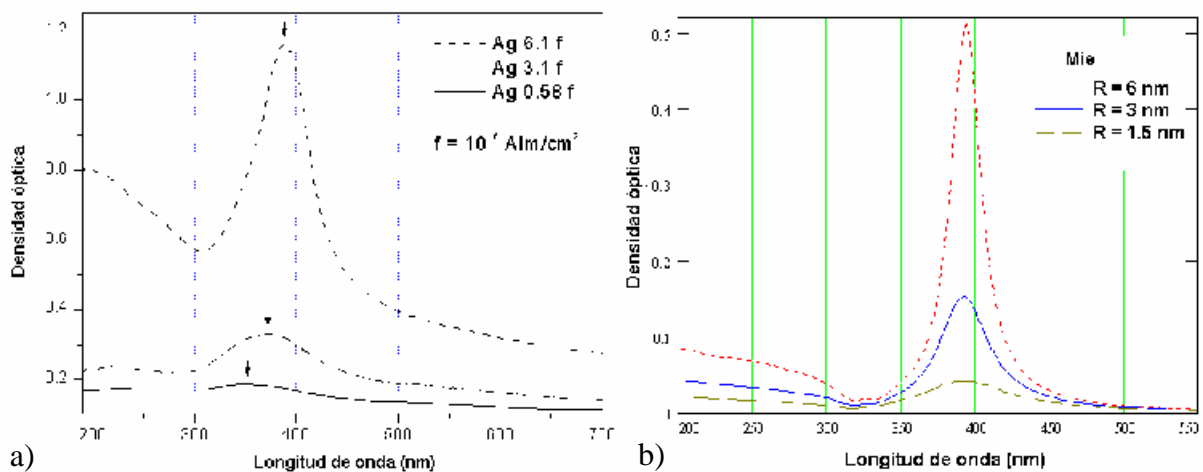


Figura II.2. a) Se muestra el efecto de ensanchamiento en la absorción óptica en muestras con cúmulos de plata de diferentes distribución de tamaños. b) Cálculos realizados por teoría de Mie de la absorción óptica de cúmulos de Ag para tres tamaños diferentes.

En la figura II.2 a) existe una correlación entre la fluencia de implantación y el tamaño medio de los cúmulos. Por el ancho a la semialtura del pico de la banda del plasmón se determina claramente que a mayor fluencia, mayor es el tamaño medio de los cúmulos. Esto es un resultado esperado puesto que mayor concentración inicial de átomos de plata debe conllevar lógicamente a un mayor crecimiento de los cúmulos en un tiempo determinado, cuando las muestras son calentadas. Sin embargo hay que notar en la figura II.2 a) un corrimiento muy notable hacia el azul del máximo de la banda del plasmón con la disminución del tamaño de los cúmulos. Los cálculos mostrados en la figura II.2 b) en cambio solo muestran pequeños corrimientos al azul. Ahondemos un poco más en esos corrimientos.

Como vimos anteriormente el efecto de tamaño provocado por la dispersión de los electrones de conducción en la frontera del cúmulo se introduce en la función dieléctrica a través de la expresión:

$$\varepsilon(\omega, R) = \varepsilon(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - i\Gamma_{bulto})} - \frac{\omega_p^2}{\omega\left(\omega - i\Gamma_{bulto} - i\frac{v_F}{R}\right)} \quad (\text{ver epígrafe 2.2}), \quad (\text{II.1})$$

donde R es el radio del cúmulo. Este efecto sólo actúa como un factor de amortiguamiento del movimiento de los electrones o visto de otra forma como el aumento de la frecuencia de choque de los electrones, en este caso por el choque con la frontera del cúmulo. La introducción de este efecto de tamaño en los cálculos, según la expresión II.1, sólo ocasiona un ligero corrimiento hacia el azul que puede ser muy superado por los resultados experimentales como se muestra en la figura II.2 y que se constata claramente en la figura II.3.

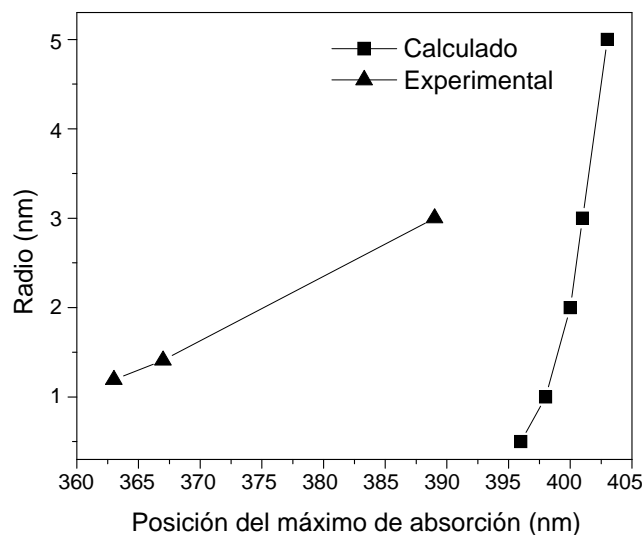


Figura II.3. Relación entre el radio del cúmulo de Ag y la posición del máximo de la banda del plasmón, calculado por teoría de Mie con efecto de tamaño según la expresión (1) y de acuerdo a resultados experimentales de muestras con diferente fluencia pero sometidas a los mismos tratamientos térmicos.

Sin embargo existe otro efecto de tamaño que debe ser incluido en los cálculos, este efecto es el de reducción del parámetro de red por la fuerza de tensión superficial en el cúmulo (ver epígrafe 3.1.2). Como vimos anteriormente, la disminución del parámetro de red según el tamaño de la partícula obedece a la expresión:

$$\Delta a = -\frac{2}{3} \frac{a \kappa f}{r} \tag{II.2}$$

La disminución del parámetro de red conlleva al aumento de la densidad de electrones de conducción en el cúmulo. Como esa densidad depende del inverso del parámetro de red al cubo, el factor de aumento fa de la densidad de electrones libres se comporta como

$$fa = \left(1 - \frac{\Delta a}{a}\right)^{-3} = \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\kappa f}{r}\right)^{-3} \tag{II.3}$$

Para tener una idea de la magnitud del aumento de la densidad de electrones de conducción, en la tabla II.1 que se muestra a continuación se dan algunos valores.

Tabla II.1.

Radio (nm)	$\Delta a/a$	fa **
0.5	0.025	1.079
1	0.012	1.038
2	0.006	1.019
3	0.004	1.012
5	0.002	1.007

** Para estos cálculos se tomó de la referencia 5 los valores. $k = 9.93 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ y $f = 1.9 \text{ N/m}$.

La densidad de electrones de conducción interviene en la función dieléctrica del cúmulo a través de la frecuencia de plasma, según la expresión

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m_{ef}}, \text{ donde } n \text{ es la densidad de electrones de conducción (ver epígrafe 2.2.3).}$$

Si introducimos el efecto de reducción del parámetro de red en los cálculos de posición del máximo de la banda del plasmón obtenemos un corrimiento adicional hacia el azul, como se muestra en la figura II.4.

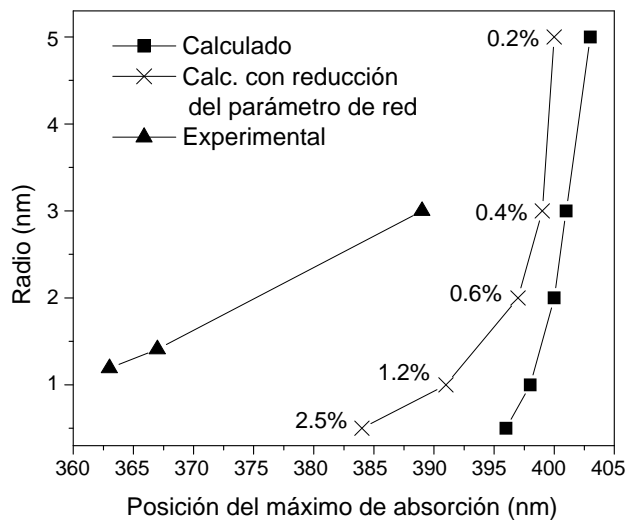


Figura II.4. Resultados de la figura II.3 con la inclusión de la posición calculada del máximo de la banda del plasmón de superficie, después de corregir la función dieléctrica de los cúmulos con el aumento de la densidad de electrones de conducción a consecuencia de la reducción del parámetro de red según el radio del cúmulo. En la figura se incluyó el porcentaje de reducción del parámetro de red para los radios del cúmulo en cuestión, tal y como se muestran en la tabla II.1.

Tenemos entonces que la corrección por compresión de las partículas según su tamaño, tampoco puede dar cuenta de los corrimientos experimentales. Otro factor que hay que tener en cuenta es la variación de la masa efectiva de los electrones en el nivel de Fermi debida al cambio en el parámetro de red. La masa efectiva afecta al cuadrado de la frecuencia de plasma, siendo inversamente proporcional.. En el apéndice A hicimos un análisis simple del efecto de la variación de la masa efectiva sobre la frecuencia de plasma cuando se reduce el parámetro de red. El resultado del análisis indica que el efecto neto es de aumento. O sea, la reducción del parámetro de red provoca el aumento de la frecuencia de plasma lo que se traduce en corrimiento al azul de la banda del plasmón.

Como hemos visto, las correcciones a la función dieléctrica del cúmulo debidas al efecto de tamaño de reducción del parámetro de red con el radio, no son capaces de explicar los resultados experimentales. Por tanto, estamos ante la presencia de otros efectos de tamaño que afectan la función dieléctrica de los cúmulos provocando el corrimiento hacia al azul de la banda del plasmón de superficie. Estas y otras evidencias de efectos ópticos debidos al tamaño de los cúmulos en muestras implantadas con Ag han aparecido en nuestros resultados. La identificación del origen de esos efectos la basamos en el estudio que hemos realizado del trabajo de varios autores y de nuestros propios análisis, que son expuestos brevemente a continuación.

II.1.1. Estudio y análisis de otros efectos de tamaño

Ya supimos que la reducción del parámetro de red en el cúmulo causa corrimiento hacia el azul de la banda del plasmón. Este corrimiento se debe al aumento de la frecuencia de plasma a causa del aumento de la densidad de electrones de conducción en el cúmulo. Pero puede haber corrimientos hacia el azul producto de la modificación de las transiciones interbanda con respecto al metal bulto. Estas modificaciones pueden provenir de la interacción de la superficie del cúmulo con la matriz. Dicha interacción, según los cálculos de varios autores [3,4], modifica la estructura de niveles electrónicos en el cúmulo. Hagamos una breve descripción de estos cálculos.

Los autores consideraron cúmulos en forma de paralelepípedo, generalmente cúbicos y con estructura cúbica simple de un metal cuyas bandas s y p están separadas energéticamente. Solo tomaron en cuenta interacciones con los primeros vecinos. Para los cálculos los autores emplearon un modelo *tight-binding* que consistió en expandir las funciones de onda de cualquier estado en términos de funciones de onda de orbitales localizados s y p . Estas consideraciones fueron hechas en aras de la simplicidad. Un cúmulo con las características mencionadas se puede resolver de manera exacta y la solución es relativamente simple si se compara con cúmulos esféricos. Sin embargo los autores mostraron que la forma del cúmulo no afecta las conclusiones respecto al comportamiento de las propiedades calculadas. A diferencia de trabajos previos, esta vez se tuvo en cuenta el hecho de que los átomos en el interior del cúmulo están expuestos a un potencial diferente al que están expuestos los átomos superficiales. Ellos obtuvieron que este potencial superficial es responsable de producir estados localizados superficiales de los estados de las bandas s y p . En general estos estados tienen una distribución de energías superiores a los de las bandas s y p . Aunque los cambios con respecto a la estructura de bandas del metal bulto afectan a todos los estados, las variaciones mayores provienen de los estados superficiales. En la figura II.5 se muestra el cálculo de la densidad local de estados en cuatro puntos diferentes del cúmulo [3].

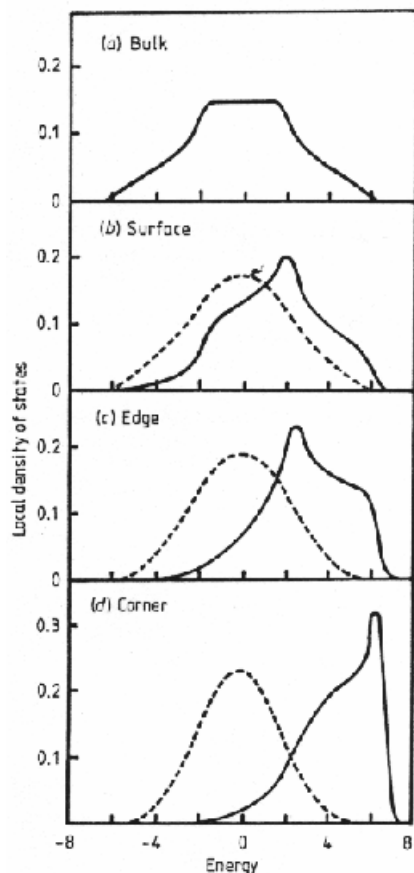


Figura II.5. Densidad local de estados en un cúmulo de $21 \times 21 \times 21 = 9261$ átomos. Se consideraron los siguientes casos: (a) el átomo central del cúmulo, (b) el átomo en el centro de la cara de cúmulo cúbico, (c) en el centro de un borde, (d) en una esquina. La línea quebrada corresponde al cálculo para un potencial en la frontera igual al que existe en el interior, la línea continua corresponde a un potencial en la frontera donde predomina ampliamente la atracción de los átomos internos.

Son precisamente estos estados los principales responsables por los efectos de tamaño. Esto se debe a que al disminuir el tamaño del cúmulo y por ende el número de átomos que lo componen, la razón de átomos superficiales a átomos interiores aumenta y por tanto aumenta el peso de los estados superficiales en las propiedades ópticas. Consecuentemente, la disminución del tamaño del cúmulo provoca un corrimiento hacia mayores energías de los niveles s y p . En los cálculos esto equivale a un corrimiento al azul de las transiciones entre las bandas s y p .

En la figura II.6 se puede apreciar el cálculo de la densidad total de estados para la banda p , donde se varía el número de átomos del cúmulo. La banda p tiene un comportamiento similar a la s , sólo que en la s los cambios son más pronunciados y eso se debe a que sólo uno de los orbitales p tiene una componente importante hacia el exterior del cúmulo.

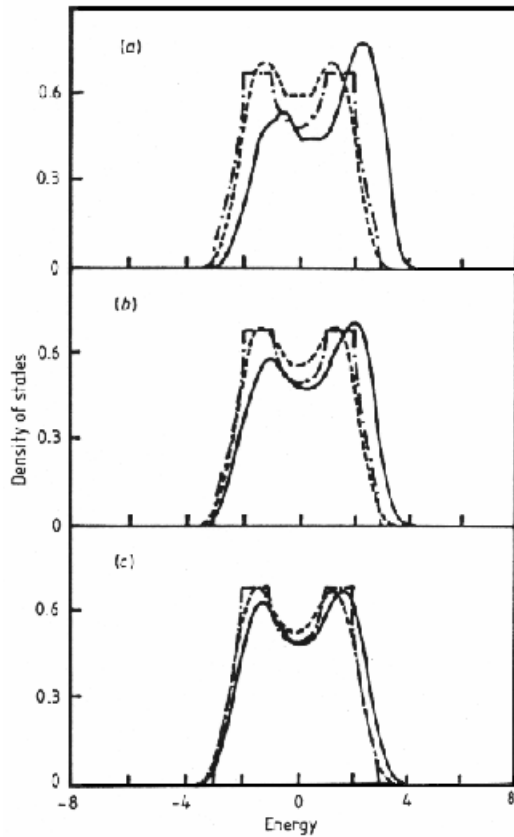


Figura II.6. Densidad total de estados para la banda p de cúmulos cúbicos para diferentes número de átomos: (a) $5 \times 5 \times 5 = 125$, (b) $9 \times 9 \times 9 = 729$, (c) $21 \times 21 \times 21 = 9261$. La línea con puntos y rayas corresponde a un potencial en la frontera igual al que existe en el interior, sin ensanchamiento de los niveles. La línea continua corresponde a un potencial en la frontera donde predomina ampliamente la atracción de los átomos internos. La línea quebrada corresponde a un potencial exterior fuertemente atractivo.

El aumento en la energía de las transiciones intrabanda se traduce principalmente en corrimiento al azul de la banda del plasmón. Esto se puede entender fácilmente si recordamos que la condición de máximo de absorción es $\varepsilon_1 + 2\varepsilon_h = 0$, donde ε_h es la constante dieléctrica del medio que circunda al cúmulo. Si aumenta la energía de las transiciones intrabanda, la función ε_1 se corre hacia el azul, como se muestra esquemáticamente en la figura II.7 para el caso de la plata. Por tanto, el valor de w para el cual se cumple la condición de máximo, también se corre hacia el azul y en general no sólo el máximo, sino toda la banda de absorción del plasmón de superficie se corre. Si analizamos el gráfico podemos notar que la disminución de la parte de la función dieléctrica correspondiente a las transiciones interbanda también provocaría el corrimiento al azul de la banda del plasmón.

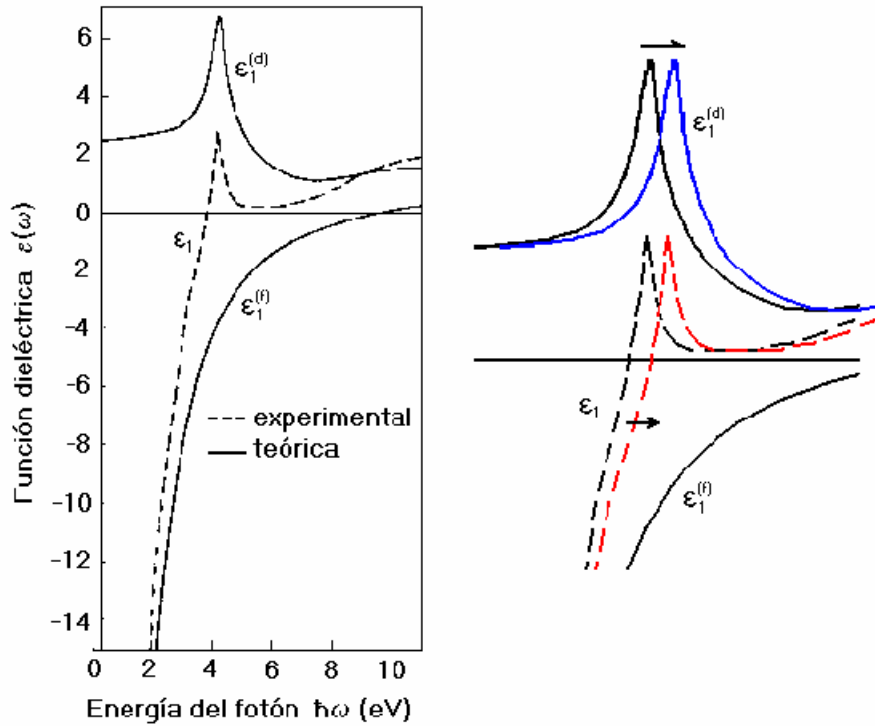


Figura II.7. A la izquierda, descomposición matemática de la parte real ϵ_1 de la función dieléctrica de Ag en $\epsilon_1^{(f)}$ debida al gas de electrones libres y $\epsilon_1^{(d)}$ debida a las transiciones interbanda desde los estados d . A la derecha, representación esquemática del corrimiento hacia el azul de ϵ_1 a causa del corrimiento hacia el azul de las transiciones interbanda.

En la referencia 4, los autores calcularon la función dieléctrica del cúmulo en función del número de átomos y del potencial superficial. En la figura II.8 se muestra el cálculo del coeficiente de absorción para dos tamaños de cúmulo y para dos valores de potencial en la frontera.

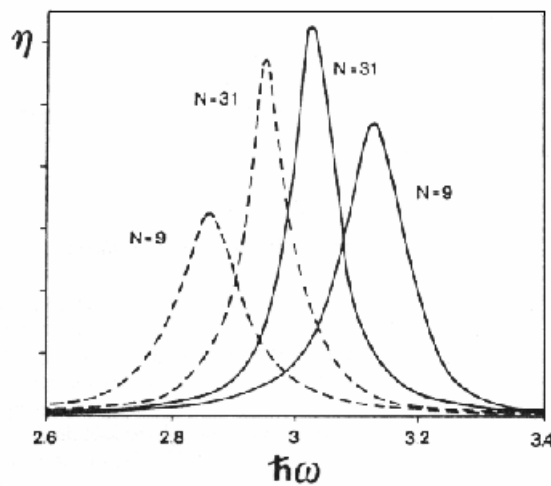


Figura II.8. Coeficiente de absorción de una matriz que contiene partículas de diferentes tamaños. La línea continua corresponde a un potencial en la frontera donde predomina ampliamente la atracción de los átomos internos. La línea quebrada corresponde a un potencial exterior fuertemente atractivo. La energía está dada en unidades de $|\beta_s|$ (energía interatómica de los orbitales s) y el coeficiente de absorción está en unidades arbitrarias.

En la figura se puede apreciar claramente la dependencia de la absorción del tamaño del cúmulo y del potencial en la interfaz cúmulo-matriz. Como se dijo anteriormente y como se puede apreciar en la figura, las partículas más pequeñas sufren los mayores corrimientos de la banda de absorción.

El potencial superficial, además, está directamente relacionado con la fuerza de tensión superficial que actúa comprimiendo al cúmulo. Esta fuerza provoca la reducción del parámetro de red en el material del cúmulo y obviamente depende del medio donde éste está embebido. En la referencia 5 los autores obtuvieron diferentes valores de estrés superficial (que está directamente relacionado con el coeficiente de tensión superficial, ver epígrafe 3.1.2) para cúmulos de Ag embebidos en vidrio producidos por diferentes métodos. El mayor valor de estrés superficial (que conlleva a mayor contracción del parámetro de red) ellos lo obtuvieron en cúmulos aislados fuera de la matriz de vidrio, que solamente estaban colocados encima de un substrato de carbón. En cambio el menor valor lo obtuvieron en vidrio implantado con Ag a 200 KeV y luego calentado brevemente a 400°C. Los autores asociaron estas diferencias a la posible interacción de los átomos superficiales de los cúmulos de Ag con el oxígeno de la matriz. Pese a que no podían hablar de interacción química de la plata con el oxígeno, la sola presencia del potencial de los oxígenos en principio debe afectar el estrés superficial de los cúmulos. Ellos obtuvieron que la contracción del parámetro de red sigue una ley $1/R$ (R es el radio del cúmulo). Por lo tanto las mayores afectaciones la sufren los cúmulos más pequeños. Como vimos anteriormente, mayor contracción del parámetro de red conlleva a mayor corrimiento hacia el azul de la banda del plasmón. Igualmente, una variación del potencial superficial en los cúmulos debe traer como consecuencia variación en la estructura de niveles electrónicos de éstos. Esta variación será mayor mientras menor sea el tamaño del cúmulo, por lo que los efectos de tamaño no solo se manifiestan en los electrones libres de la banda de conducción sino también en las transiciones interbanda.

Sobre esta base tal vez se pudieran entender los corrimientos entre los espectros calculados y experimentales de cúmulos de Au y Cu en sílica, que aparecen en la figura II.1. Johnson y Christy para obtener los valores experimentales de la función dieléctrica de Au, Ag y Cu en bulto, emplearon láminas delgadas de estos materiales. En ese caso, los efectos de tamaño antes mencionados no deben manifestarse, por lo que la función dieléctrica realmente debe corresponder a los metales bulto. Hay que destacar que esos autores se aseguraron de que sus láminas tuvieran un espesor tal, que los resultados ya no dependieran del espesor.

Otro fenómeno a tener en cuenta cuando se estudia la evolución de los cúmulos de plata es la transición abrupta de cúmulo molecular a metálico que éstos experimentan [2 p. 368]. La absorción óptica de cúmulos moleculares de Ag embebidos en vidrio está muy bien definida al igual que la de cúmulos metálicos en igual situación y se encuentran bien separadas en longitudes de onda. Por tanto es de esperar que en un experimento con numerosos resultados donde éstos puedan estar presentes se pueda identificar la absorción óptica que corresponde a cada tipo. En el caso de los cúmulos moleculares la absorción característica se encuentra en el rango desde 290 a 350 nm.

II.2. Propiedades ópticas de muestras implantadas con Ag⁺

En nuestros resultados experimentales a pesar de no tener mediciones directas que nos permitan inequívocamente demostrar la presencia de efectos de tamaños, las evidencias vistas a la luz de los estudios antes expuestos, apuntan fuertemente hacia efectos de tamaño. Estas evidencias se han reflejado en la posición y la forma de la banda del plasmón de resonancia a medida que evolucionaron las muestras con los tratamientos térmicos. Además de la temperatura, la atmósfera a la que fueron calentadas las muestras también introdujo variaciones importantes.

En este estudio se implantaron muestras de sílica con iones Ag⁺ a 2 MeV. La fluencia que se alcanzó fue de alrededor 3×10^{16} ion/cm². De la implantación se obtuvieron muestras con una característica distintiva. Unas no mostraban la banda del plasmón de resonancia debido a que fueron muestras implantadas con baja corriente (MIBC). Las otras si mostraban la banda del plasmón debido que fueron muestras implantadas con alta corriente (MIAC). Las muestras, tanto obtenidas a baja como a alta corriente, fueron tratadas térmicamente en atmósferas oxidante (aire) o reductora (50% H₂+50% N₂) siguiendo varias secuencias. Los tiempos de calentamiento siempre fueron de 45 min. Las secuencias de calentamiento se exponen a continuación.

Secuencia 1. Temperatura 160°C.

Muestra	Atmósfera Oxidante (AO)	Atmósfera Reductora (AR)
Baja corriente (MIBC)	X	
Baja corriente (MIBC)		X
Alta corriente (MIAC)	X	
Alta corriente (MIAC)		X

Cada muestra fue calentada 3 veces.

Secuencia 2. Temperatura 230°C.

Muestra	Atmósfera Oxidante (AO)	Atmósfera Reductora (AR)
Baja corriente (MIBC)	X	
Baja corriente (MIBC)		X
Alta corriente (MIAC)	X	
Alta corriente (MIAC)		X

Cada muestra fue calentada 3 veces.

Secuencia 3. Temperatura 300°C.

Muestra	Atmósfera Oxidante (AO)	Atmósfera Reductora (AR)
Baja corriente (MIBC)	X	
Baja corriente (MIBC)		X
Alta corriente (MIAC)	X	
Alta corriente (MIAC)		X

Cada muestra fue calentada 3 veces.

Secuencia 4. Las dos muestras de baja corriente que resultaron de la *secuencia 3* fueron calentadas adicionalmente en la siguiente secuencia: 400°C + 400°C + 500°C + 500°C + 600°C + 600°C. Las atmósferas se mantuvieron igual que en la *secuencia 3*.

Secuencia 5. Dos muestras implantadas a baja corriente fueron calentadas en AO o en AR en la siguiente secuencia de temperaturas: 160°C + 230°C + 400°C + 600°C + 800°C.

Secuencia 6. Las muestras que resultaron de la *secuencia 1* fueron calentadas adicionalmente a 300°C. Las atmósferas se mantuvieron igual que en la *secuencia 1*.

Secuencia 7. Las muestras que resultaron de la *secuencia 2* fueron calentadas adicionalmente a 300°C. Las atmósferas se mantuvieron igual que en la *secuencia 1*.

A continuación se muestran los resultados de extinción óptica antes de los tratamientos térmicos y después de las secuencias de calentamiento de la 1 a la 7. Con frecuencia hubo poco cambio después de calentar por segunda y hasta por tercera vez a la misma temperatura. En algunos casos se omitió el resultado después de algunos tiempos de calentamiento, en aras de la claridad en la presentación de los resultados.

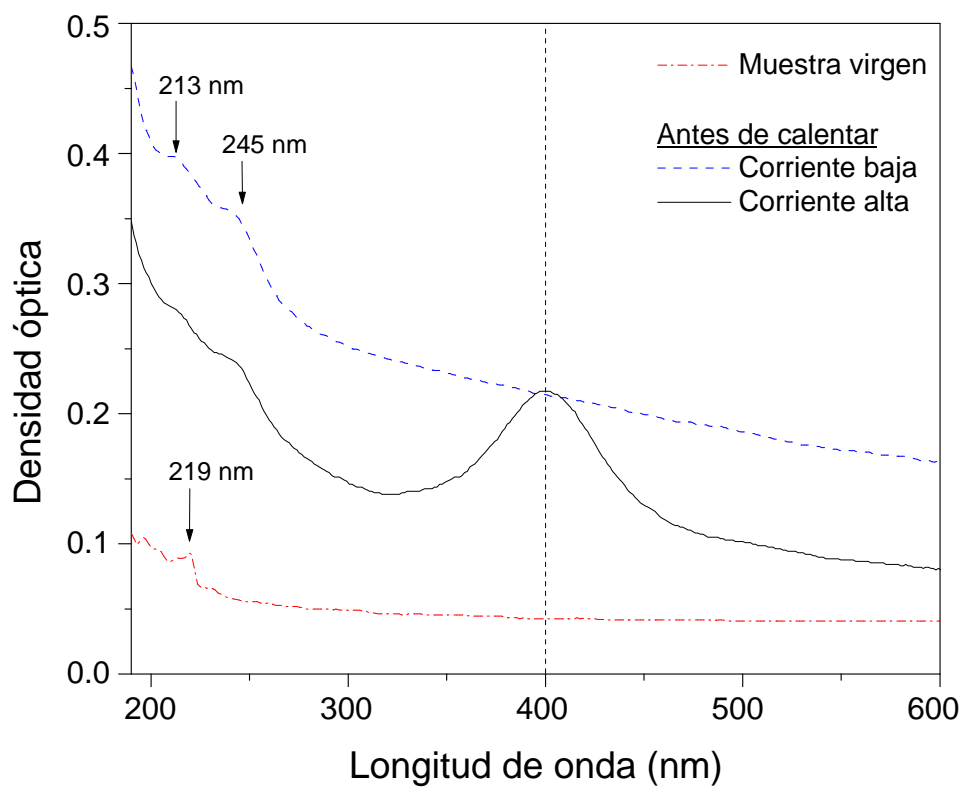


Figura II.9. Extinción óptica para una muestra de sílica virgen antes de la implantación (Muestra virgen) y después de implantada a alta y baja corriente con Ag^+ a 2 MeV.

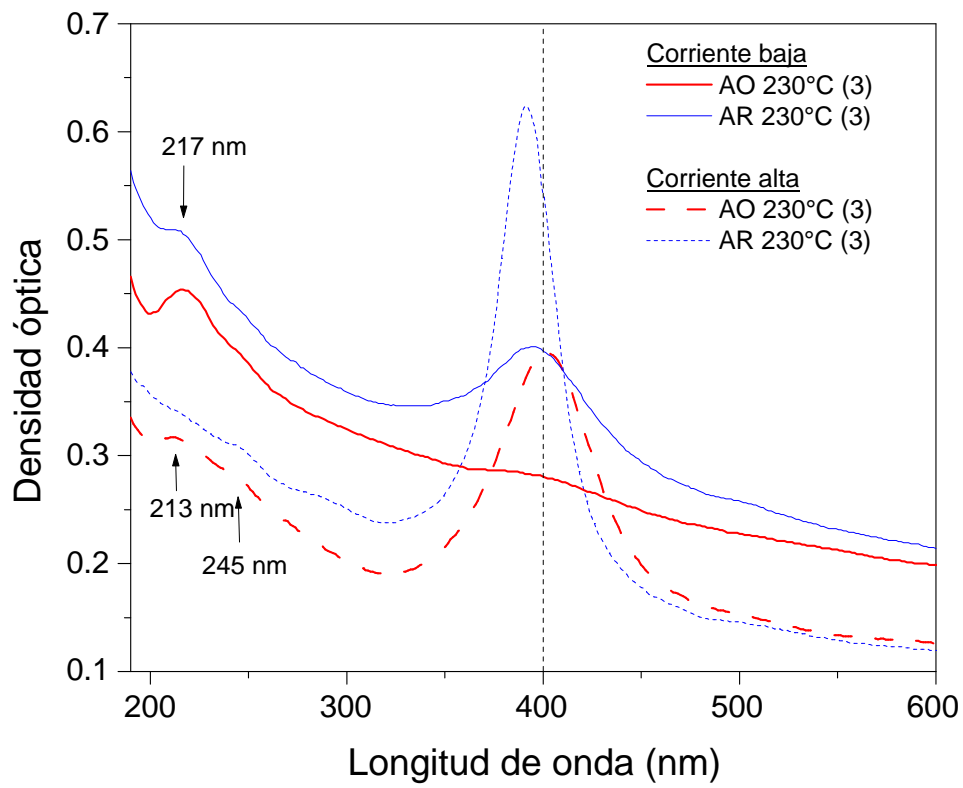
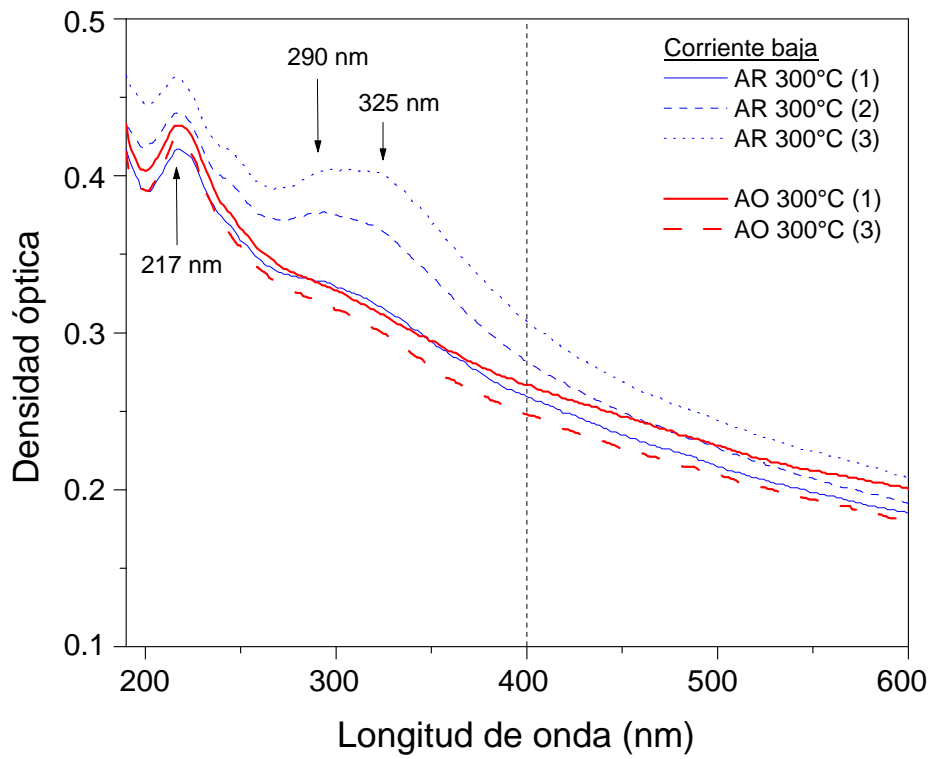
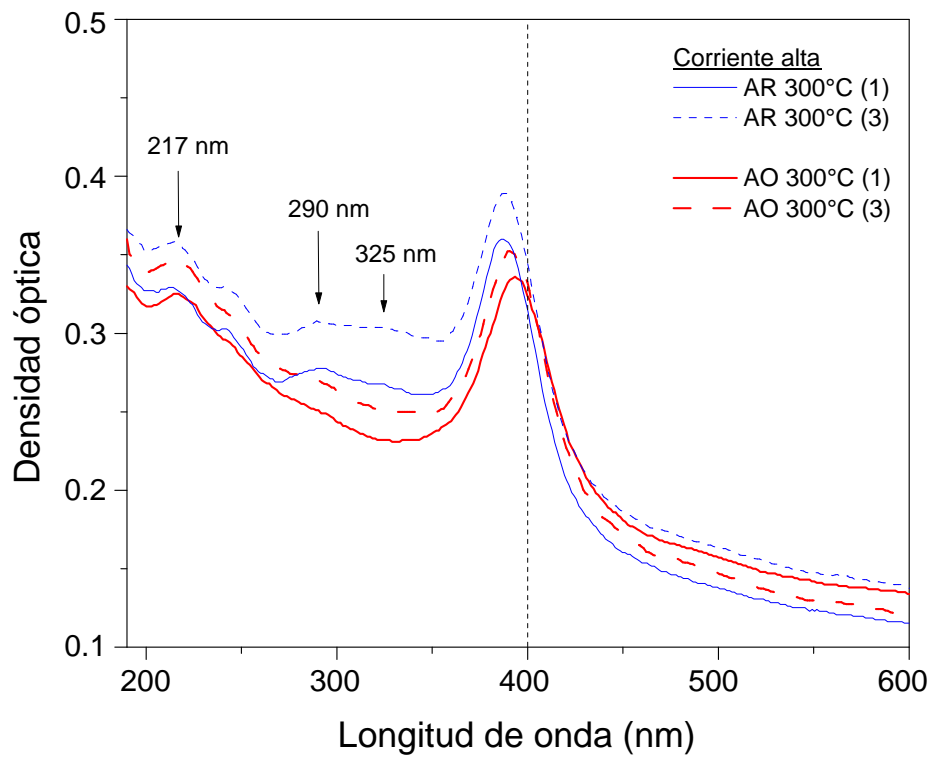


Figura. II.10. Extinción óptica después de la *secuencia de calentamiento 2*. A partir de este momento los números entre paréntesis en los espectros indicarán las veces que la muestra fue calentada a la temperatura que se indica.



a)



b)

Figura II.11. Extinción óptica después de la *secuencia de calentamiento 3*. a) y b) son los resultados para las muestras implantadas con baja y alta corriente, respectivamente.

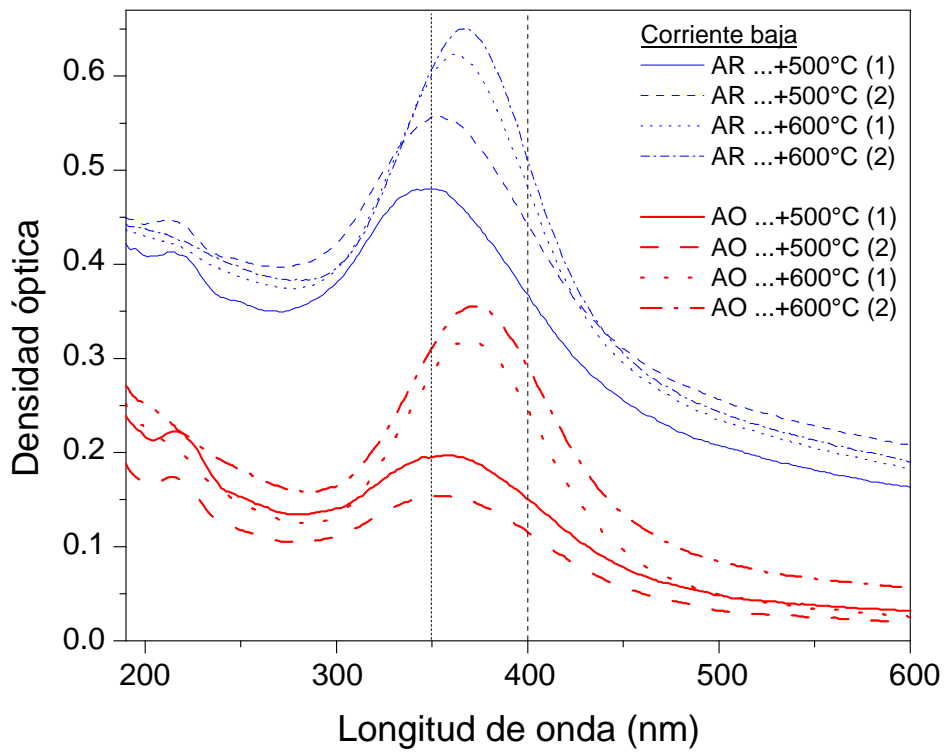
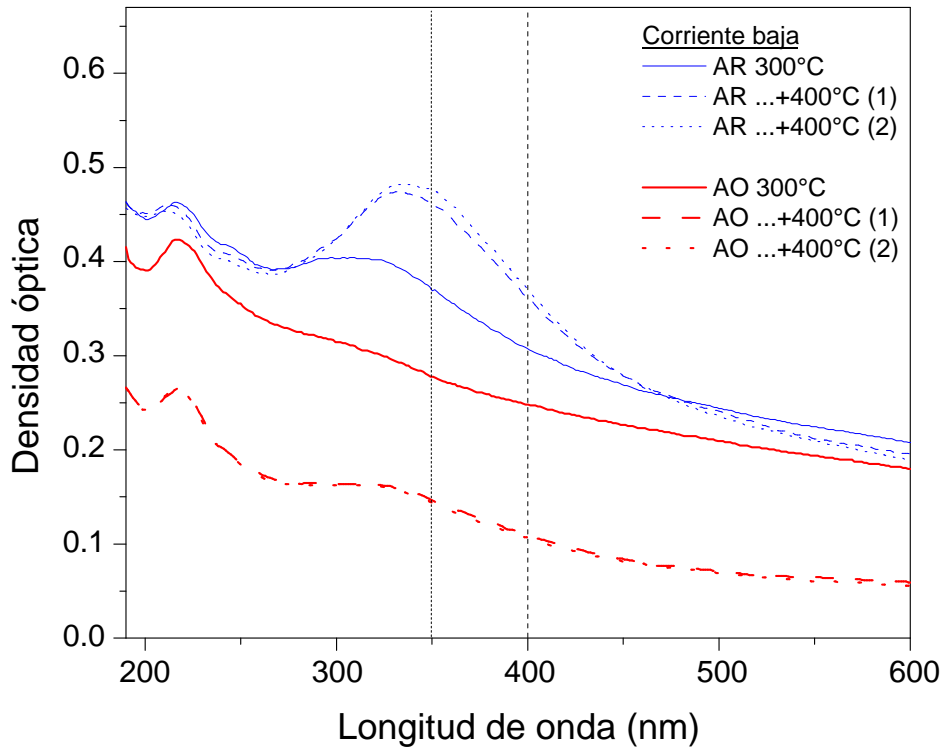
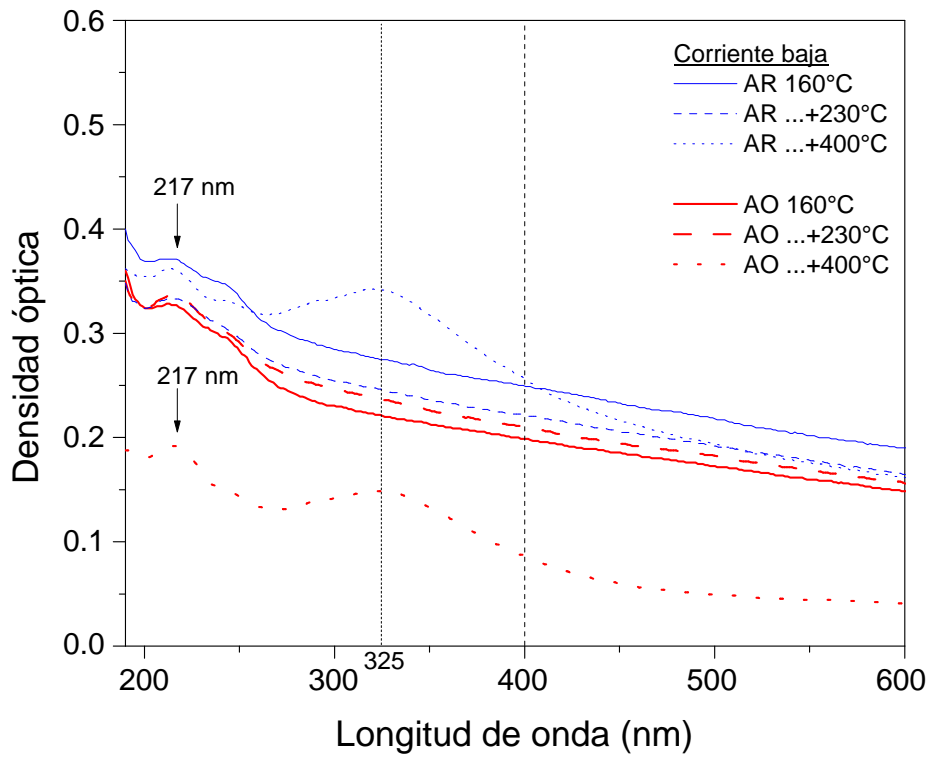
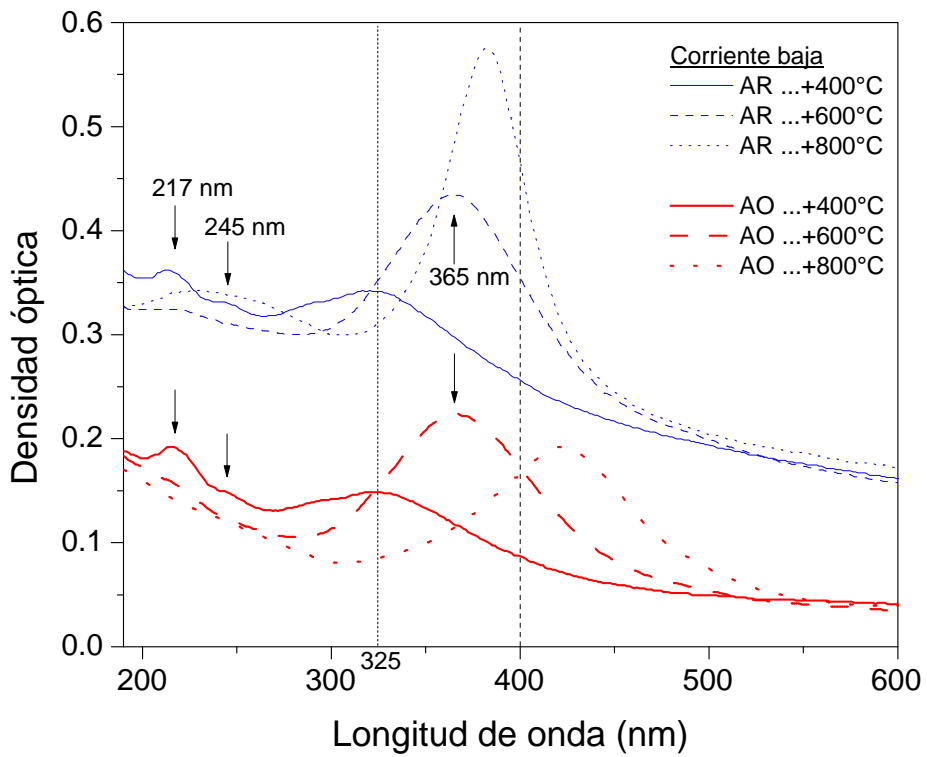


Figura II.12. Extinción óptica después de la *secuencia de calentamiento 4*.

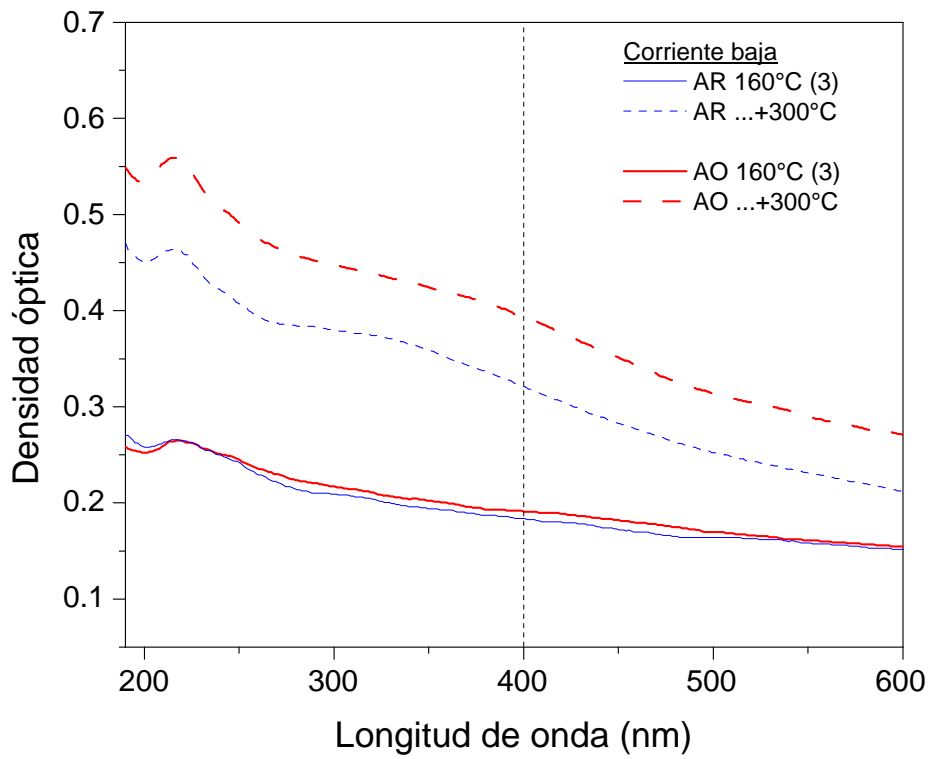


a)

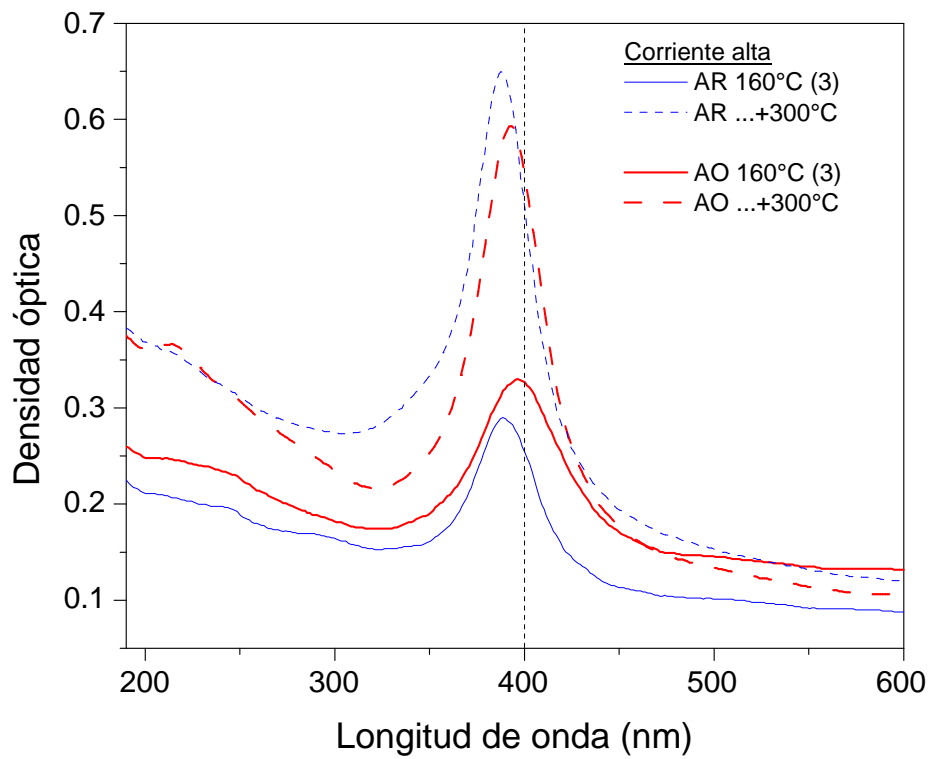


b)

Figura II.13. Extinción óptica después de la secuencia de calentamiento 5. a) Resultados para 160, 230 y 400°C, b) resultados para 400, 500, 600 y 800°C.

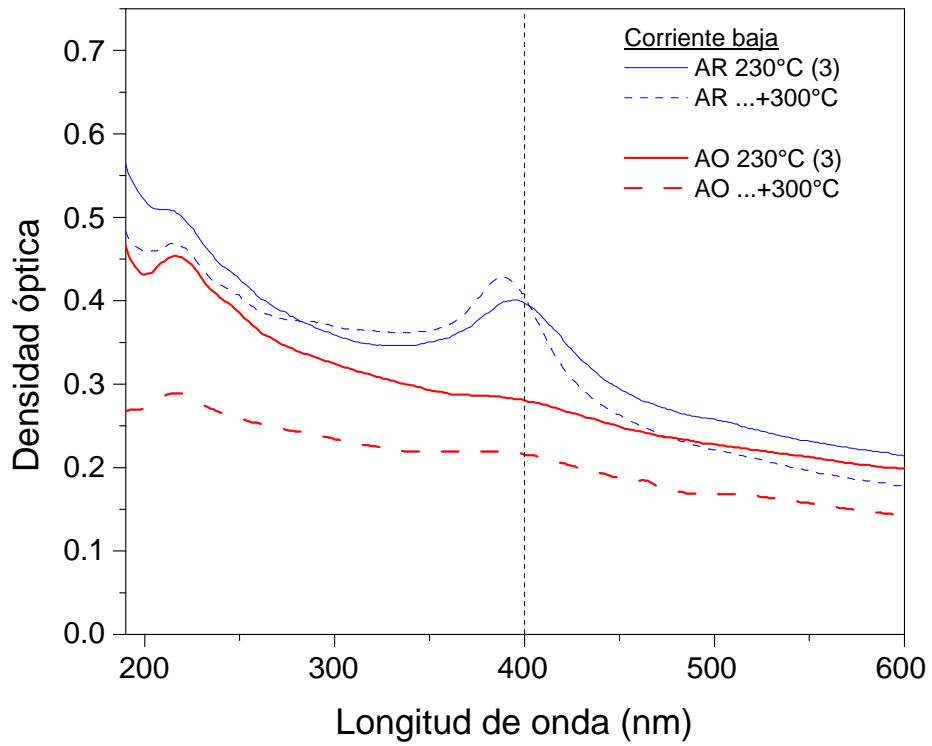


a)

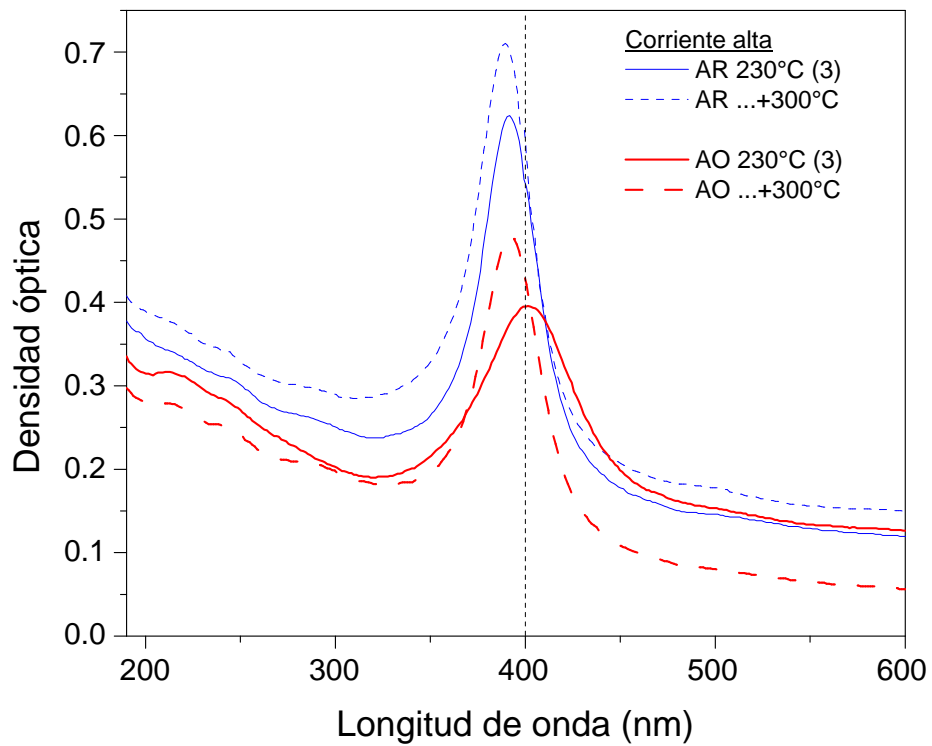


b)

Figura II.14. Extinción óptica después de la secuencia de calentamiento 6. a) y b) Resultados para las muestras implantadas a baja y alta corriente, respectivamente.



a)



b)

Figura II.15. Extinción óptica después de la secuencia de calentamiento 7. a) y b) Resultados para las muestras implantadas a baja y alta corriente, respectivamente.

Mientras fue posible, el radio promedio de los cúmulos se determinó a partir del ancho de la banda del plasmón mediante la expresión (epígrafe 2.2.3)

$$R = \frac{v_F}{\Delta\omega} \quad (\text{II.4})$$

Estos valores pueden ser sobreestimaciones de los valores reales del radio medio, como se discutirá más adelante. Los resultados de los radios y de la posición de la banda del plasmón se muestran en las tablas II.2 y II.3. El error en el valor de la posición del máximo de la resonancia es de alrededor de ± 2 nm.

Tabla II.2. Resultados de la posición del máximo del pico de resonancia (PMPR) y del radio promedio (Radio) de los cúmulos para las secuencias de calentamiento 1, 2 y 3.

Secuencia de calentamiento:			Secuencia 1 (160°C)		Secuencia 2 (230°C)		Secuencia 3 (300°C)	
Corriente de Implantación	Atmósfera de calent.	Veces	Radio (nm)	PMPR (nm)	Radio (nm)	PMPR (nm)	Radio (nm)	PMPR (nm)
Alta	AO	1	2.44	394	2.22	401	3.31	393
		2	2.485	396	2.35	401	3.23	392
		3	2.487	397	2.34	401	3.63	391
	AR	1	3.30	390	3.15	389	4.08	387
		2	3.35	390	3.48	393	4.12	391
		3	3.36	388	3.59	391	4.25	388
Baja	AO	1	—	—	1.43	407	1.5	311
		2	—	—	2.45	397	1.8	311
		3	—	—	2.33	399	1.6	311
	AR	1	—	—	1.56	400	1.26	315
		2	—	—	2.27	395	1.07	325
		3	—	—	2.48	395	1.03	325

Tabla II.3. Resultados de la PMPR y del Radio de los cúmulos para las secuencias de calentamiento 4 y 5.

Secuencia de calentamiento:			Secuencia 4		Secuencia 5	
Atmósfera de calentamiento	Temperatura	Veces	Radio (nm)	PMPR (nm)	Radio (nm)	PMPR (nm)
Oxidante (Aire)	400°C	1	1.56 *	331	—	328
		2	1.56 *	331	—	—
	500°C	1	1.320	357	—	—
		2	1.324	357	—	—
	600°C	1	1.34	370	1.35	367
		2	1.35	372	—	—
800°C	1	—	—	1.70	423	
Reductora (50%H ₂ +50%N ₂)	400°C	1	1.33	332	—	324
		2	1.29	337	—	—
	500°C	1	1.24	348	—	—
		2	1.28	353	—	—
	600°C	1	1.34	362	1.35	366
		2	1.39	366	—	—
800°C	1	—	—	2.37	383	

* Estos valores de radio deben estar muy sobrestimados.

Antes de los tratamientos térmicos, las propiedades ópticas de las muestras implantadas son muy comunes. En la figura II.9 se presentan espectros de extinción representativos de las muestras antes del calentamiento. Nótese la banda del plasmón en las MIAC y la falta de éste en las MIBC. Se debe destacar que la banda del plasmón está centrada en 400 nm para las MIAC ($R \sim 1.3$ nm).

Si nos fijamos en la figura II.11 vemos que en los espectros hay una banda alrededor de los 325 nm y una en 290 nm. De acuerdo con el estudio que expusimos anteriormente en el epígrafe II.1.1, nosotros interpretamos estas bandas como la absorción de pequeños cúmulos fuertemente comprimidos. Los resultados que se muestran en la figura II.11 b) son consistentes con estos razonamientos donde las bandas alrededor de 290 y 325 nm pueden ser debidas a cúmulos pequeños fuertemente comprimidos, mientras que la banda localizada cerca de 400 nm correspondería a la contribución de cúmulos grandes ya formados durante la implantación.

En cúmulos muy pequeños de metales nobles se pueden presentar cambios en la estructura de la red a medida que aumenta el tamaño del cúmulo y sólo para cúmulos suficientemente grandes la estructura es cristalina [6]. Nosotros no hemos hecho un estudio de cómo varían las propiedades ópticas del cúmulo en función de la estructura de su red. Sin embargo, en nuestras muestras no es evidente que los cúmulos de Ag con radio mayores de 1.2 nm presenten una estructura que no sea la fcc de la plata bulto. Esta afirmación se basa en una imagen TEM tomada en una muestra implantada con Ag^+ , y que luego fue calentada en la siguiente secuencia: 300°C (1h) + 600°C (1h) + 900°C (1h) todas las veces en AO. La imagen TEM se muestra en la figura II.16. En la figura se aprecia un cúmulo de Ag claramente cristalino de diámetro 2.4 nm.

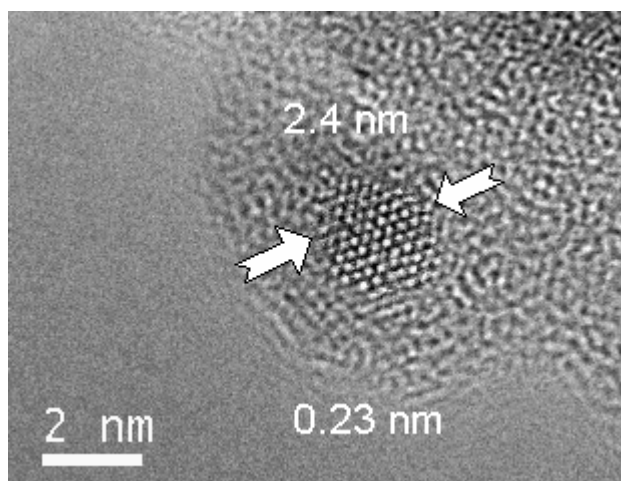


Figura II.16. Micrografía TEM de alta resolución donde se muestra un cúmulo de Ag de 2.4 nm de diámetro mostrando los planos {111}

A diferencia de las muestras calentadas a 300°C, las que fueron calentadas a 230°C (Fig. II.10) no exhiben grandes corrimientos de la banda del plasmón. Esto se entiende sobre la base de lo anteriormente expuesto si a 230°C al igual que después de implantadas (Fig. II.9) los cúmulos formados no están sometidos a compresiones tan grandes como a 300°C. Esto se explicaría si la interfaz cúmulo-matriz cambia con el calentamiento, lo cual creemos debe ocurrir. En las muestras recién implantadas, el oxígeno intersticial es abundante en la zona implantada (0.4-1.2 μm en profundidad) debido a los desplazamientos de éste provocados por la implantación y a la formación de cúmulos de Ag en los sitios de vacancias de oxígeno. El

calentamiento favorece la recombinación de los átomos de oxígeno con sus vacancias. Esto debe hacer que la concentración de oxígeno en la interfaz cúmulo-matriz disminuya. Además la difusibilidad del oxígeno aumentada por la temperatura también debe contribuir a través de la difusión de oxígeno a zonas de menor concentración. De esta manera es de esperar que a 300°C el contenido de oxígeno en la interfaz cúmulo-matriz sea menor que a 230°C. Menor concentración de oxígeno debe provocar un menor potencial atractivo sobre la superficie del cúmulo y por lo tanto los cúmulos deben sufrir mayor contracción. A su vez la contracción va acompañada de la formación de estados superficiales que provocan el corrimiento al azul de las transiciones interbanda. Queda en evidencia que la posible relación entre el oxígeno de la matriz y la compresión de los cúmulos debe ser estudiada exhaustivamente a modo de esclarecer los resultados que hemos obtenido.

Sin embargo, si se estudia las tablas II.2 y II.3 cuidadosamente, una razón más poderosa para que el máximo del plasmón de los cúmulos crecidos a 230°C esté más cerca a los 400 nm que a 300°C parece ser el tamaño de los cúmulos. Si nos fijamos en la tabla II.2 notamos que después de la secuencia de calentamiento 2 (230°C) los cúmulos fueron mas grandes (2R~5 nm) que después de la secuencia de calentamiento 3 (300°C) (2R<3 nm) en las muestras implantadas con CB. Al ser más grandes los cúmulos, sus propiedades ópticas son menos sensibles al potencial superficial. Precisamente la razón por la que los cúmulos crecieron más a 230°C que a 300°C debe ser la menor compresión de los cúmulos inducidas por su superficie a esta temperatura, como se dijo en el párrafo anterior. Como se vio en el epígrafe 3.1.2, menor compresión hace que el punto de fusión del material del cúmulo sea mayor, lo que favorece que la condensación de soluto y el crecimiento de los cúmulos sean más rápidos. Por tanto, el mayor crecimiento de los cúmulos a 230°C que a 300°C es una señal del aumento de la compresión de los cúmulos a 300°C.

Los resultados mostrados en la figura II.12 se pueden insertar en la misma línea de razonamientos si consideramos el tamaño relativamente pequeño de los cúmulos (2R~2.48-2.8 nm, ver tabla II.3) que resultó de la secuencia de calentamiento 4. A esos tamaños, una pequeña variación de las dimensiones del cúmulo puede ser muy significativa para la variación de su función dieléctrica. Con el aumento del tamaño de los cúmulos se debe esperar una tendencia a la recuperación de la función dieléctrica de la Ag bulto. Esa puede ser la causa del fuerte corrimiento hacia el rojo que resultó cada vez que se elevó la temperatura de calentamiento. Sin embargo, las partículas no fueron suficientemente grandes como para evitar una fuerte modificación de la función dieléctrica del metal y por tanto la banda del plasmón permaneció muy corrida hacia el azul comparada con 400 nm. Los resultados que se muestran en la figura II.13 son muy similares a los que se presentan en la figura II.12 (Ver también tabla II.3), excepto por el resultado a 800°C el cual será tratado más adelante.

Los resultados mostrados en las figuras II.14 y II.15 apoyan los razonamientos anteriores. Las muestras de baja corriente que anteriormente fueron calentadas a 160°C, después de calentadas a 300°C (Fig. II.14), exhiben una banda alrededor de 339 nm que adscribimos al plasmón de resonancia de pequeños cúmulos fuertemente comprimidos. Esto concuerda claramente con lo que hemos obtenido si tomamos en cuenta que los nanocúmulos en esta ocasión se formaron a 300°C como en la secuencia de calentamiento 3. En cambio las muestras calentadas a 230°C, después de calentadas a 300°C, no muestran bandas apreciables en la región de longitudes de onda de 300-380 nm. Como hemos dicho anteriormente, los cúmulos a 230°C crecieron lo suficiente como para evitar grandes modificaciones de su función dieléctrica. Por tanto, la banda del plasmón sólo aparece ligeramente corrida hacia el azul después de calentada a 300°C comparada con los resultados a 230°C, debido a la

compresión de cúmulos grandes. A diferencia de los resultados de la secuencia de calentamiento 3, ahora una pequeña banda alrededor de 290 nm aparece después de calentar a 300°C (debida a cúmulos pequeños fuertemente comprimidos). Como la distribución de tamaños de los cúmulos depende de la historia de calentamientos, los resultados del calentamiento directo a 300°C y los que resultan de las secuencias de calentamiento 6 y 7 se espera que sean diferentes, como de hecho lo son.

Cuando se usa la expresión II.4 para calcular el radio de los cúmulos, se puede incurrir en error por sobreestimación. Cuando aumenta la frecuencia de plasma, la banda de resonancia tiende a estrecharse, lo que según la expresión II.4 se traduce en sobreestimación del radio medio de los cúmulos. La modificación de las transiciones interbanda, como por ejemplo el aumento de la energía de las transiciones, también puede conllevar al estrechamiento de la banda del plasmón. De aquí se deduce que la sobreestimación debe aumentar con la disminución del radio de los cúmulos. Sin embargo, otros factores producen un efecto contrario, por ejemplo, el aumento de la energía de Fermi. Por tanto, como la estructura de bandas de los cúmulos puede presentar cambios importantes si la banda del plasmón aparece fuertemente corrida, entonces el cálculo del radio medio por la expresión II.4 arroja resultados poco confiables. A raíz de esto, si se analizan los resultados de la tabla II.3 de la secuencia de calentamiento 4, uno tendería a pensar que el radio medio después de calentar a 400°C está sobreestimado.

Contribución de la atmósfera de calentamiento

Cuando comparamos la posición de la banda del plasmón en términos de la atmósfera de calentamiento notamos que siempre hay un corrimiento hacia el azul en las muestras calentadas en AR comparadas con las calentadas en AO. Además también notamos que la absorción óptica en el UV es diferente en ambas atmósferas. El corrimiento hacia el azul no puede ser explicado como cambio en el índice de refracción de la matriz debido a la presencia de hidrógeno porque los resultados de la secuencia de calentamiento 2 eliminan esa posibilidad. Como se puede ver en la figura II.10 o en la tabla II.2 el corrimiento hacia el azul es mayor en las MIAC que en las MIBC. Como las MIAC y las MIBC se calentaron juntas, si los corrimientos al azul fueran debidos a cambios en el índice de refracción de la matriz entonces los corrimientos tendrían que ser los mismos en todas las muestras o mayor en las de baja corriente. Esto último debido a que las MIBC inicialmente tenían mayor contenido de defectos y por tanto mayor reactividad química. Tampoco se puede decir que hubo mayor compresión de los cúmulos en las MIAC que en las MIBC porque las muestras calentadas en AO no tienen el mismo comportamiento. En la tabla II.2 se ve que la MIBC calentada en AO presenta el máximo del plasmón más corrido hacia el azul que la MIAC calentada en AO.

De los resultados de la secuencia de calentamiento 2 podemos notar que el efecto de corrimiento hacia el azul en las muestras calentadas en AR es mayor para los cúmulos de mayor tamaño. Este hecho sugiere que el efecto de corrimiento al azul no es un fenómeno que se origina en la interface cúmulo-matriz puesto que los cúmulos más grandes tienen menor razón superficie/volumen. Más bien este efecto parece consecuencia de algún fenómeno que ocurre en el interior de los cúmulos. El principal candidato para entrar dentro de los cúmulos es el hidrógeno. Durante el calentamiento hay una gran concentración de hidrógeno en la zona implantada (0.4-1.2 μm en profundidad) debido a su alta difusibilidad en sílica ($\sim 10^6 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ a 230°C). En cambio el oxígeno apenas llega a la zona implantada debido a su menor difusibilidad en sílica ($\sim 10^{-16} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ a 230°C). Debido a la diferente razón superficie/volumen,

en el intervalo de tamaños que estamos tratando, la capacidad de los cúmulos para contener hidrógeno intersticial aumenta sensiblemente con el tamaño del cúmulo. Esto puede conducir a mayores cambios en la función dieléctrica del material de los cúmulos con el aumento de su tamaño. En principio, el hidrógeno intersticial debe introducir cambios en la estructura de bandas del metal. Nuestros resultados sugieren que la posible relación entre el hidrógeno dentro de los cúmulos y las propiedades ópticas que hemos obtenido en nuestras muestras debe ser estudiada con más detenimiento.

Después de calentar a 800°C en la secuencia de calentamiento 4, la posición del pico de resonancia de la muestra calentada en aire apareció notablemente corrida hacia el rojo comparada con 400 nm. Nosotros hemos obtenido sistemáticamente resultados similares [7,8]. Ignoramos la causa de este corrimiento al rojo pero sospechamos de algún cambio en la interface cúmulo-matriz. A 800°C el coeficiente de difusión del oxígeno en sílica es alrededor de 6×10^{-10} cm²/s lo que provoca un alto contenido de éste en la zona implantada proveniente de la atmósfera de calentamiento.

Resumen de las explicaciones

Dado lo denso de este epígrafe creemos que es útil resumir las explicaciones que hemos propuesto hasta el momento para estos fenómenos, en un esquema abarcador.

Concretamente, proponemos que la interfaz cúmulo-matriz cambia con el calentamiento, gracias, principalmente, a la disminución del oxígeno intersticial alrededor de esa interfaz. Como consecuencia de esa variación, aumenta la compresión sobre los cúmulos a causa del aumento de la tensión superficial. La compresión a su vez disminuye la velocidad de crecimiento de los cúmulos. La contracción del parámetro de red debidas a la compresión y el potencial eléctrico en la superficie del cúmulo asociado a ésta, afectan la respuesta óptica de los cúmulos en dependencia de su tamaño. El principal efecto resultante es un notable corrimiento hacia el azul de la banda del plasmón de superficie respecto de 400 nm. Mientras mayor sea el tamaño del cúmulo, menor es la sensibilidad de sus propiedades ópticas al estado de su superficie y mayor es su velocidad de crecimiento. Cuando los elementos de la atmósfera de calentamiento alcanzan mediante difusión la zona de formación de cúmulos, la velocidad de crecimiento de los cúmulos y sus propiedades ópticas cambian en dependencia de la composición de la atmósfera. El hidrógeno favorece el crecimiento de los cúmulos de Ag en la sílica y difunde hacia dentro de los cúmulos, modificando su estructura de niveles electrónicos. Las características resultantes en los espectros de extinción son un ligero corrimiento al azul de la banda del plasmón y reducción en la absorción en el ultravioleta. En cambio, el oxígeno molecular cuando alcanza la zona de formación de cúmulos a altas temperaturas (>800°C), afecta la interfaz matriz cúmulo, causando el corrimiento hacia el rojo de la banda del plasmón de superficie respecto a 400 nm.

Bandas en el ultravioleta

En la región de 200 a 250 nm en nuestros espectros aparecen varias bandas. Algunas de estas bandas han sido identificadas como asociadas a defectos de la sílica (Epígrafe 2.1.1). Sin embargo, también aparecen otras bandas de las cuales no hemos encontrado referencia.

Centros B₂

En nuestros resultados una pequeña banda centrada en 245 nm (5 eV) ha aparecido sistemáticamente en las muestras después de implantadas y antes del tratamiento térmico. Esta banda ha sido históricamente asociada a transiciones pertenecientes al defecto puntual B₂ [9].

En las figuras de la II.10 a la II.13 se puede notar que esta banda es más intensa en las muestras calentadas en AR que en las muestras calentadas en aire. No tenemos una explicación clara para este fenómeno. Pensamos que tal vez la presencia de hidrógeno localizado en las vacancias de oxígeno y su posible reacción química con el oxígeno intersticial dificulten la recombinación vacancia-intersticial. Por otro lado tenemos que la banda es más intensa en las muestras implantadas con corriente alta que en baja. De este fenómeno tampoco tenemos la explicación, pero sospechamos que durante la implantación, las altas temperaturas puedan provocar la transformación de otro defecto en B₂. Hay que recordar que la muestra se calienta más mientras mayor sea la corriente de implantación. Por encima de 500°C la banda desaparece en ambas atmósferas de calentamiento (figuras II.12 y II.13). La eliminación de estos defectos a cierta temperatura es de esperarse puesto que la movilidad tanto de los átomos de oxígeno intersticiales como de las vacancias y por tanto la recombinación de éstos se favorece con la temperatura.

Realmente, debido a la poca intensidad de las bandas asociadas a defectos y a la superposición de bandas, es difícil poder cuantificarlas a partir de los espectros de absorción. Eso a veces hace infructuoso cualquier intento de estudio, máxime cuando la absorción óptica es la única forma de poder cuantificarlos, como es el caso de los centros B₂. Pensamos que cuando se realicen implantaciones con la matriz a muy baja temperatura, se podrá contar con concentraciones más alta de defectos en las muestras y eso permitirá hacer un estudio más detallado de las propiedades ópticas asociadas a éstos.

Centros E'

En los espectros mostrados en las figuras II.9 y II.10, se puede notar una pequeña banda cuyo máximo se localiza entre 213 y 215 nm. Esta banda que en la literatura está asociada a los centros E' debe desaparecer durante el calentamiento a temperaturas relativamente bajas (~300°C) [9]. Nuestros resultados de extinción óptica concuerdan con ese comportamiento al igual que los de EPR. Medidos por EPR a 77 K, la concentración de radicales antes de calentar las muestra fue 18.45×10^{15} rad./g y 25.42×10^{15} rad./g para muestras implantadas con alta y baja corriente, respectivamente. Después de 300°C las concentraciones estuvieron por debajo de 0.02×10^{15} rad./g.

En nuestros resultados la banda es más intensa en muestras calentadas en aire que en atmósfera reductora. Más adelante veremos que eso muy posiblemente se debe a la interacción del hidrógeno de la atmósfera de calentamiento con este defecto.

Bandas nuevas en el ultravioleta

Una banda cuyo máximo varía entre 215 y 217 nm (5.76-5.7 eV) apareció después de los tratamientos térmicos en muestras implantadas con Ag. Esa banda se hizo evidente desde

160°C (Fig. II.14) y alcanzó su máximo a los 300°C y por encima de los 500°C desapareció (Figs. II.12 y II.13). Esta banda es más intensa en las muestras calentadas en aire que las calentadas en atmósfera rica en hidrógeno y más intensa en muestras implantadas en baja corriente que en alta. No sabemos la naturaleza de esta banda pero creemos que puede estar relacionada con defectos debido a que es más intensa donde la concentración de varios defectos es mayor. Esta suposición tiene la debilidad de que en la literatura no hemos encontrado ningún defecto que absorba en esas longitudes de onda. También sospechamos que se deba a cúmulos moleculares de Ag que solo pueden existir cuando la temperatura de calentamiento no pasa de cierto valor porque de lo contrario se disuelven. Más adelante volveremos sobre este punto.

II.3. Propiedades ópticas de muestras implantadas con Cu⁺

Se prepararon muestras de sílica implantada con iones Cu⁺ a 2 MeV, con las fluencias 0.7, 3.0 y 5 × 10¹⁶ iones/cm². Después de implantadas, las muestras fueron calentadas secuencialmente a 300°C, 600°C y 900°C por 1 hora en atmósfera oxidante (aire) y en atmósfera reductora (70%N₂+30%H₂). Se obtuvieron espectros de extinción óptica y de fotoluminiscencia antes del tratamiento térmico y después de cada calentamiento.

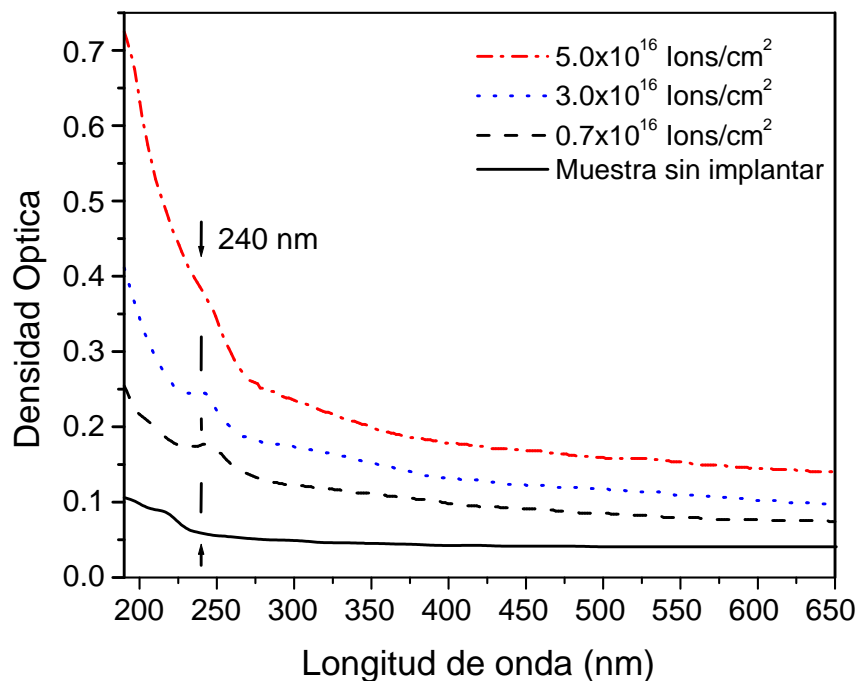


Figura II.16. Espectros de absorción de las muestras antes de ser tratadas térmicamente

La absorción óptica de las muestras después de la implantación se muestra en la figura II.16. En los espectros se observa la banda en 245 nm asociada a defectos B₂, esta banda está mejor definida para las fluencias 0.7 y 3.0 × 10¹⁶ iones/cm². Después de calentadas las muestras a 300°C en aire esta banda disminuye y a 600°C desaparece, ver figura II.17. Sin embargo, a 600°C aparece una banda alrededor de 220 nm que aumenta con la fluencia. Después de 900°C esa banda aparentemente se ensancha y se corre ligeramente hacia el azul. Conjuntamente aparece una banda de absorción centrada en 560 nm en las muestras de mayor fluencia que también aumenta con la fluencia.

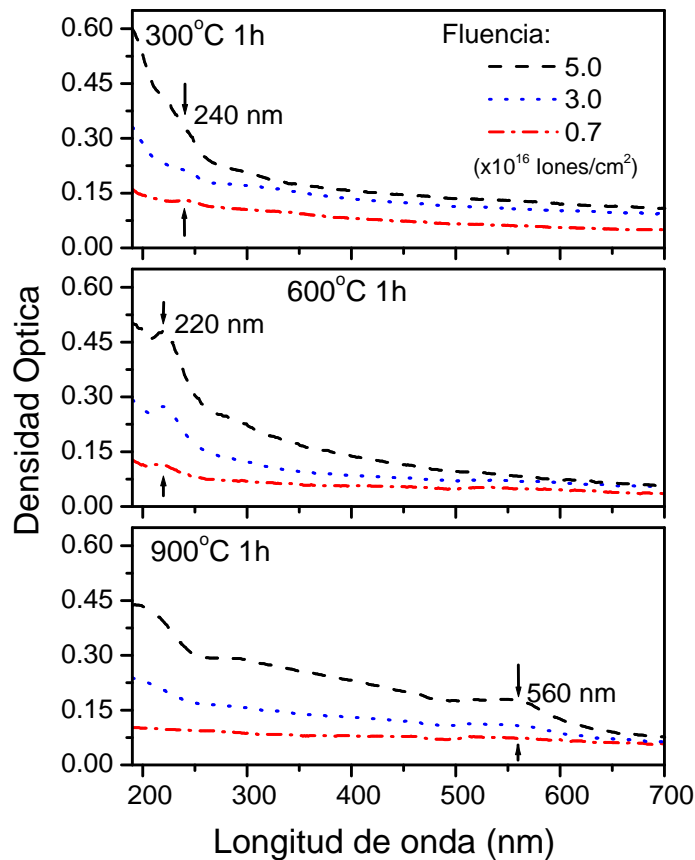


Figura II.17. Extinción óptica de las muestras implantadas con Cu^+ después de calentadas de forma secuencial a 300°C , 600°C y 900°C por 1 hora en aire.

Cuando las muestras fueron excitadas antes de los tratamientos térmicos con luz de 245 nm de longitud de onda, en los espectros de emisión apareció una banda muy bien definida en 280 nm y aparecieron otras débiles alrededor de 410 nm y entre 500 y 600 nm. Cuando se excitó con 280 nm la banda alrededor de 410 nm y una banda en 550 nm se hicieron muy intensas. En la figura II.18 se muestran estos resultados de fotoluminiscencia.

La banda de emisión centrada en 280 nm ha sido asociada a los defectos B_2 [10]. Nuestros resultados no contradicen esa asociación sino que están en total concordancia. Esto es, porque esa banda se hace más intensa cuando se excita en 245 nm, que coincide con el máximo de absorción de los centros B_2 . Más aun, después de calentada la muestra a 300°C , la banda de absorción en 245 nm y la de emisión en 280 nm aun permanecen, pero ambas desaparecen después de calentar a 600°C .

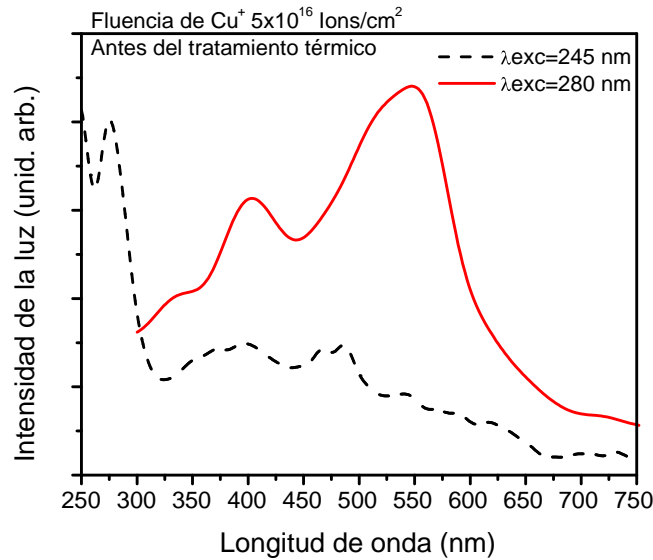


Figura II.18. Espectros de emisión de la muestra de mayor fluencia antes del tratamiento térmico al excitar con luz de longitudes de onda 245 nm y 280 nm.

Las bandas de emisión centradas en 410 nm y 550 nm han sido asociadas a iones Cu^+ en sílica [11,12]. Estas bandas no aparecen después de calentar a 300°C en ambas atmósferas, lo que señala la eliminación de los Cu^+ a través de la reacción $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$.

La banda de absorción que aparece a 600°C en 220 nm no la hemos podido asociar a ningún defecto de la sílica. Aunque se parece a la banda que aparece en las muestras implantadas con Ag^+ , realmente no hay coincidencia ni en posición ni en ancho de la banda. En las implantadas con Cu^+ , un máximo y ancho a la semialtura de esa banda es 5.52 eV y 0.53 eV respectivamente, y en las implantadas con Ag^+ es 5.62 eV y 0.63 eV respectivamente. Tampoco se debe a iones Cu^+ porque a esa temperatura no aparecieron las bandas centradas en 410 nm y 550 nm asociadas a este defecto. Más bien a esa temperatura se pudiera esperar la formación de cúmulos neutros de Cu. Precisamente junto con la banda de absorción de 220 nm aparece una banda casi imperceptible en 292 nm. Eso hace sospechar que la banda en 220 nm se debe a pequeños cúmulos de Cu los cuales pudieran estar absorbiendo más en esas dos zonas. También hay que señalar que la banda en 220 nm realmente aparece centrada en 216 nm, en 220 nm y en 221 nm en las muestras de fluencia menor, intermedia y mayor respectivamente, ver figura II.19. Ese corrimiento sugiere una evolución en los niveles electrónicos posiblemente debidas al mayor crecimiento de las partículas en las muestras de mayor fluencia. Por tanto, la desaparición de las bandas de emisión relativas a los iones Cu^+ y la aparición de estas pequeñas bandas en el ultravioleta pudieran estar indicando la formación de pequeños cúmulos de Cu.

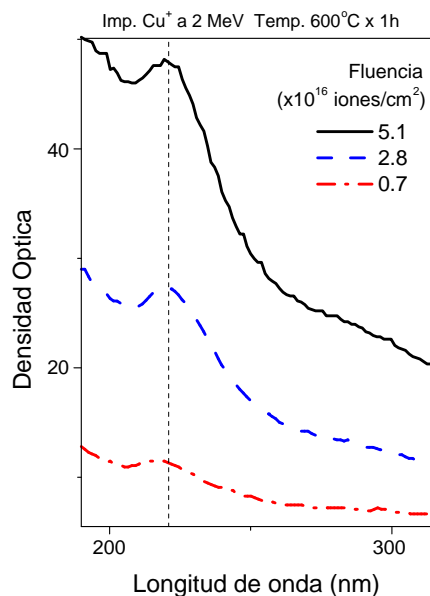
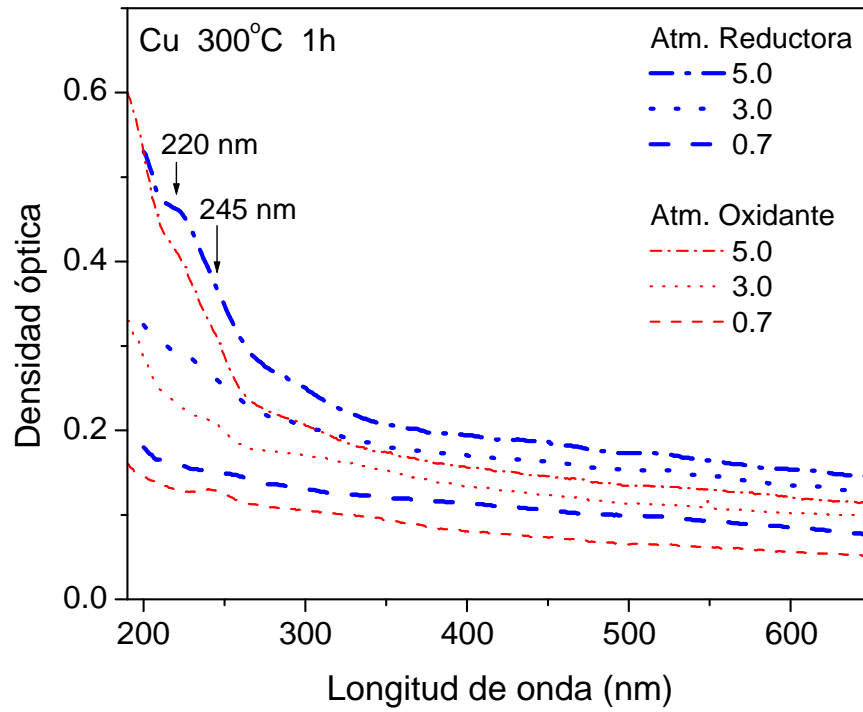


Figura II.19. Extinción óptica de las muestras implantadas con Cu⁺, a tres fluencias distintas y calentadas a 300°C y luego a 600°C.

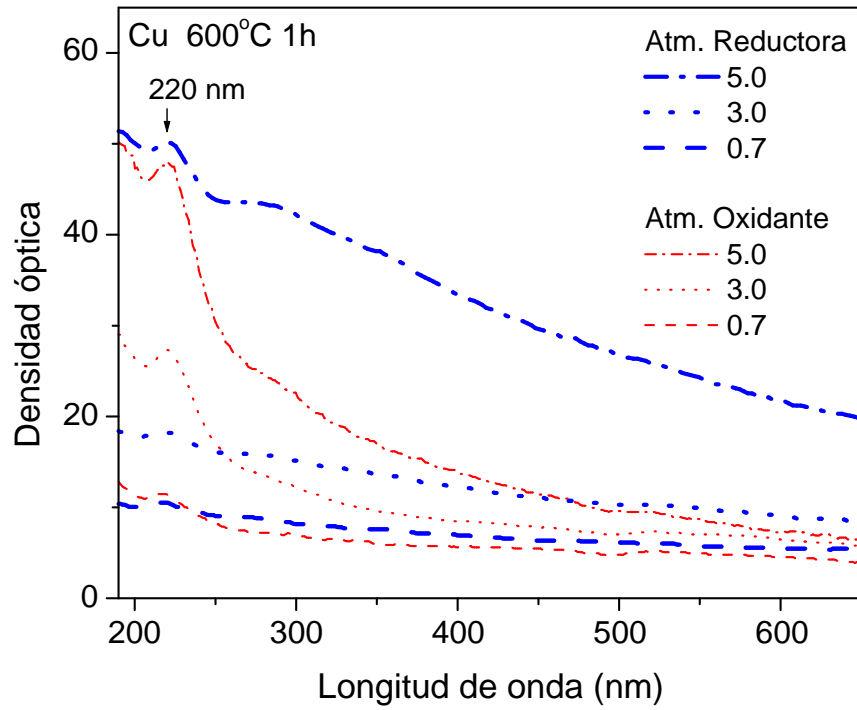
A 900°C se forman claramente cúmulos metálicos de Cu en las muestras de mayor fluencia, lo cual se puede seguir por la banda de absorción más notable del plasmón de resonancia de superficie centrada en 560 nm. El radio medio de los cúmulos medido a partir del ancho a la semialtura de la banda del plasmón es 3.9 nm y 3.0 nm para las muestras de fluencia mayor e intermedia, respectivamente. En la muestra de menor fluencia no aparece claramente la banda de absorción del plasmón. Esto posiblemente se debe a que los cúmulos que existían se disolvieron debido a la alta temperatura (900°C) y la relativamente pequeña concentración de Cu en la zona implantada.

Contribución de la atmósfera de calentamiento

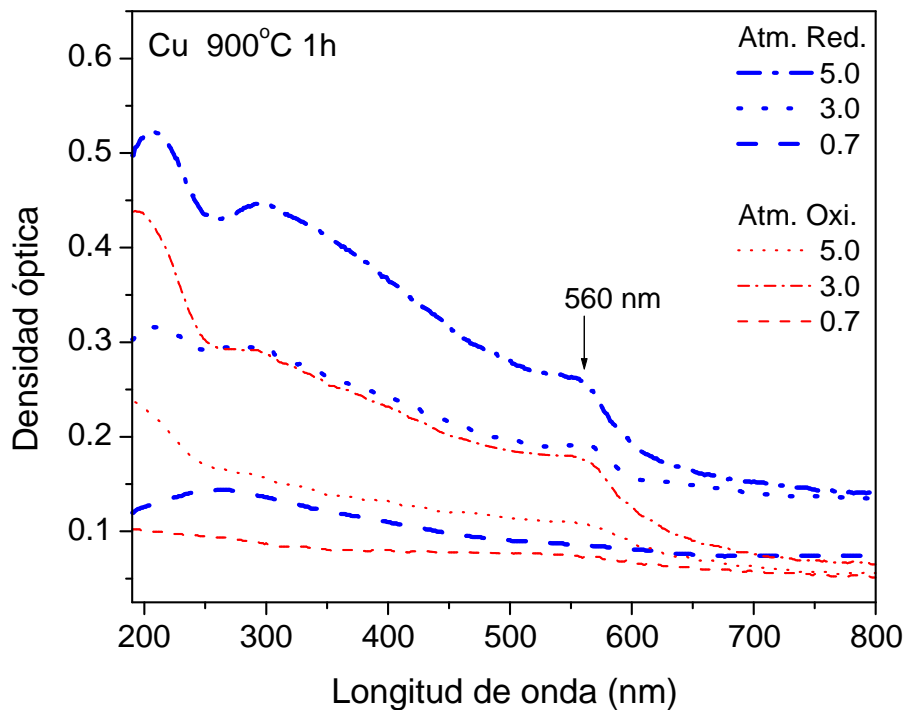
Cuando se calentó en atmósfera reductora, se obtuvieron resultados similares en cuanto a las características señaladas hasta el momento, tal y como se muestra en la figura II.20. La banda centrada en 220 nm después de calentar a 600°C es más intensa en las muestras calentadas en atmósfera reductora. Sin embargo, esa banda aparece más intensa en la muestra de mayor fluencia después de calentar a 300°C en atmósfera reductora que en aire. Este fenómeno parece deberse a que los cúmulos de Cu crecieron más en atmósfera reductora que en oxidante. Si esa banda se debe a pequeños cúmulos con tamaños cercanos al de transición dieléctrico-metal, entonces en la muestra donde crecen más los cúmulos, esta banda aparecerá antes (300°C) y también tenderá a desaparecer antes (600°C).



a)



b)



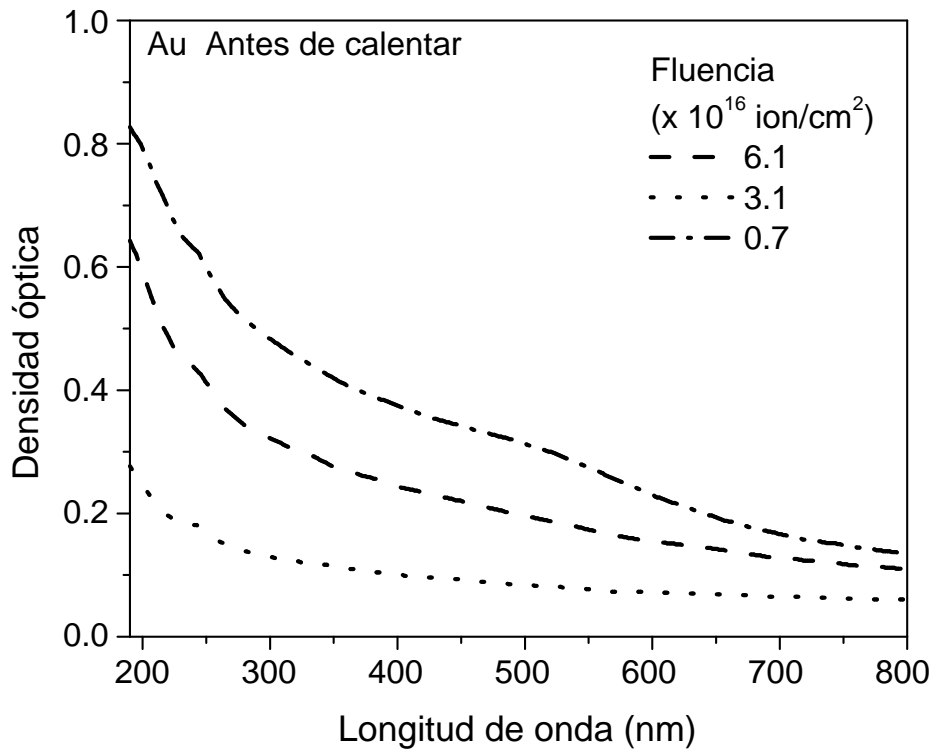
c)

Figura II.20. Extinción óptica de las muestras implantadas con Cu^+ después de calentadas de forma secuencial a a) 300°C , b) 600°C y c) 900°C por 1 hora en atmósfera oxidante o en reductora.

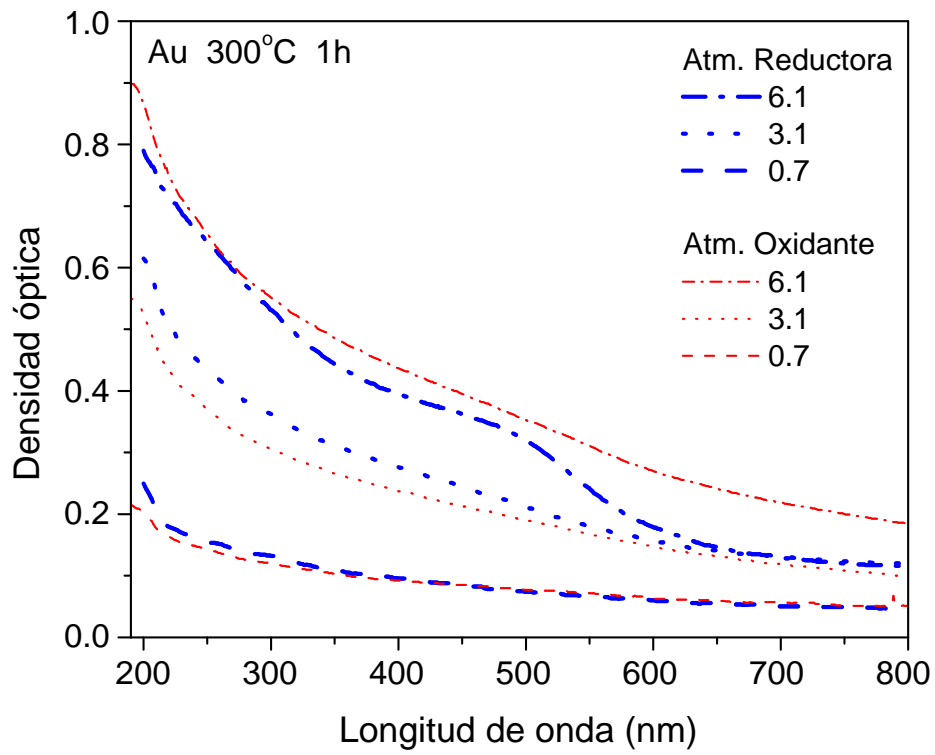
Al igual que en las muestras implantadas con Ag^+ , la banda del plasmón aparece más corrida hacia el azul en las muestras calentadas en atmósfera reductora y el corrimiento se hace más notable cuando los cúmulos tienen mayor tamaño (muestras de mayor fluencia). En la zona del ultravioleta también existe una reducción en la absorción óptica debida a los cúmulos en las muestras calentadas en atmósfera reductora comparada con las calentadas en aire. Al igual que en las muestras implantadas con Ag , pensamos que el hidrógeno difundió hacia el interior de los cúmulos y modificó sus propiedades ópticas similarmente a como lo hizo con los cúmulos de Ag .

II.4. Propiedades ópticas de muestras implantadas con Au^+

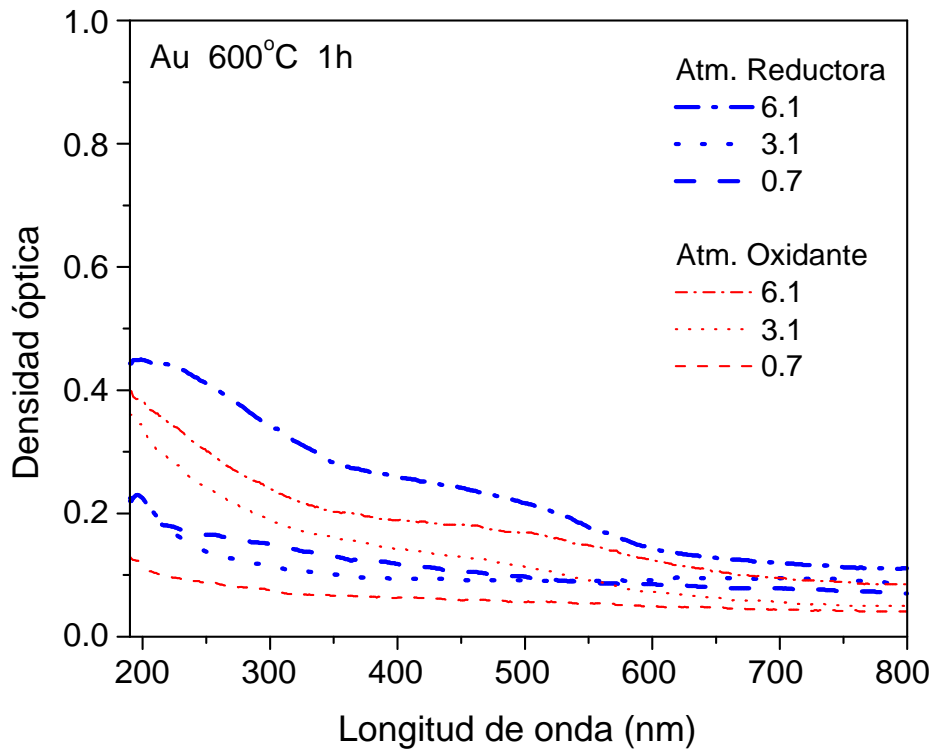
Se implantaron muestras de sílica con iones Au^+ a 2 MeV , con fluencias 0.7 , 3.1 y 6.1×10^{16} iones/ cm^2 . Después de implantadas, las muestras fueron calentadas secuencialmente a 300°C , 600°C y 900°C y 1100°C por 1 hora en atmósfera oxidante (aire) y en atmósfera reductora ($70\% \text{N}_2 + 30\% \text{H}_2$). Se obtuvieron espectros de extinción óptica antes del tratamiento térmico y después de cada calentamiento, como se muestra en la figura II.21.



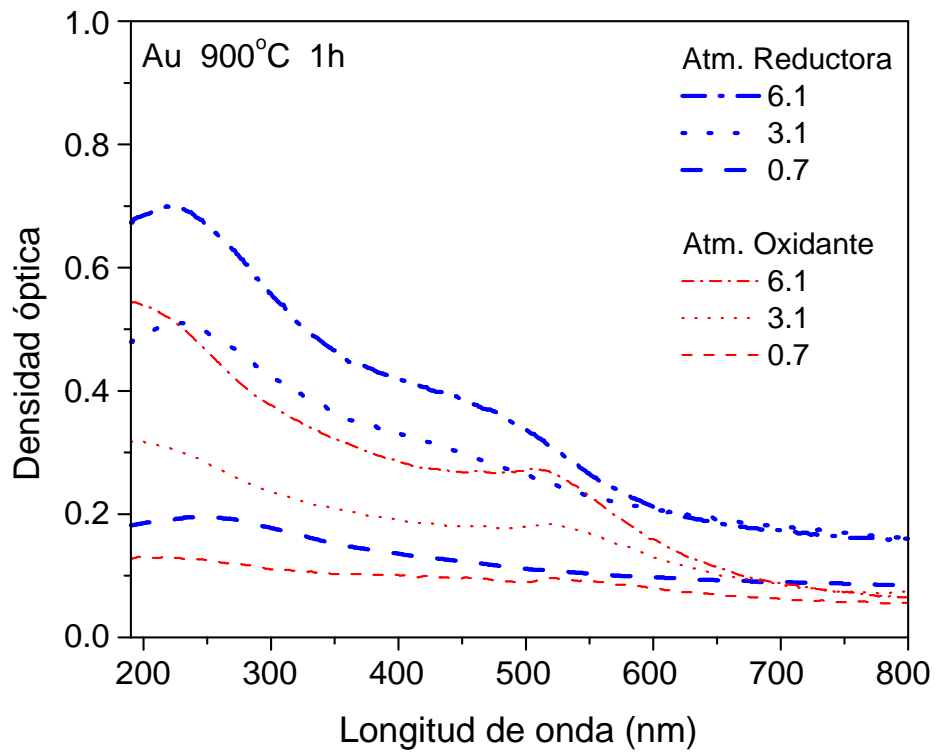
a)



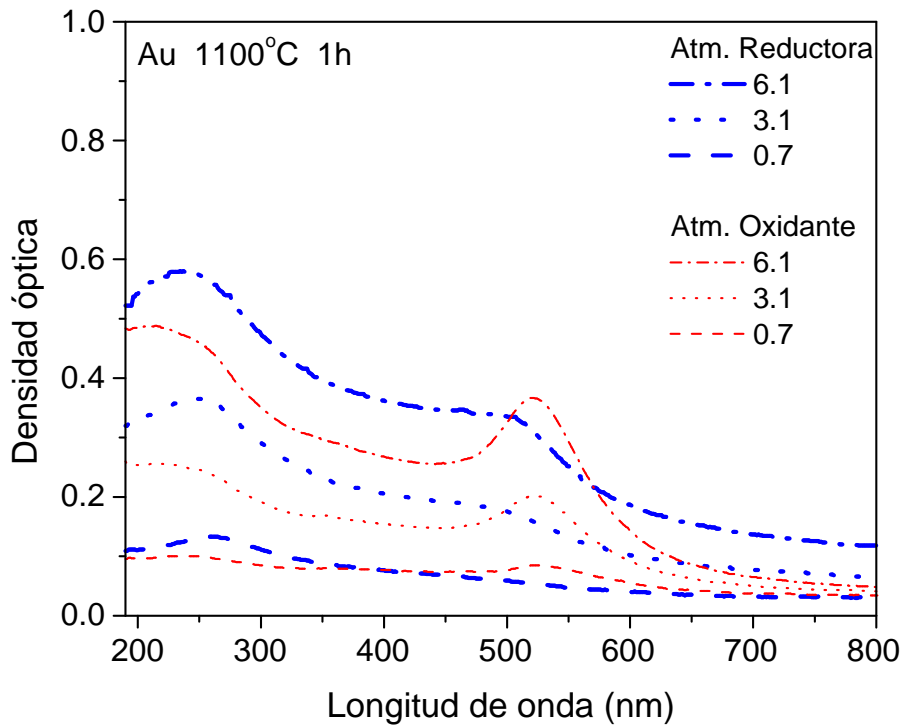
b)



c)



d)



e)

Figura II.21. Extinción óptica de las muestras implantadas con Au⁺ a) antes de calentar y después de calentadas de forma secuencial a b) 300°C, c) 600°C, d) 900°C y e) 1100°C por 1 hora en atmósfera oxidante o en reductora.

En este caso se puede notar por la banda del plasmón en la figura II.21 a) que en la muestra de mayor fluencia se formaron cúmulos metálicos durante la implantación. Al calentar a 300°C (figura II.21 b)) se observa que los cúmulos crecieron más en atmósfera reductora que en oxidante, donde al parecer los cúmulos formados durante la implantación se disolvieron un poco. Pero luego de calentar a 900°C (figura II.21 d)) se nota claramente, por el ancho a la semialtura de la banda del plasmón, como los cúmulos al contrario de lo que pasó a 300°C, son más grandes en las muestras calentadas en aire. A 1100°C (figura II.21 e)) esa diferencia se hace más evidente. Más adelante intentaremos darle una explicación a este fenómeno.

En los espectros aparece una pequeña banda centrada en 200 nm. Esa banda tiene un comportamiento parecido a la banda que aparece alrededor de 220 nm en las muestras implantadas con Cu⁺. Tan pronto se hace notable la banda de resonancia de absorción, esa banda desaparece. Por eso creemos que esa banda puede estar asociada a cúmulos de Au con un tamaño inferior al de transición dieléctrico-metal (cúmulos moleculares).

Al igual que en las muestras implantadas con Ag⁺ y Cu⁺, en este caso la banda del plasmón aparece corrida hacia el azul en las muestras calentadas en atmósfera reductora comparada con las calentadas en aire. Pensamos que para los cúmulos de Au existe el mismo fenómeno de penetración de hidrógeno y alteración de las propiedades ópticas, que se presenta en los cúmulos de Ag y Cu.

II.5. Otras propiedades ópticas asociadas a la sílica implantada

Banda ancha en el ultravioleta

Una banda ancha centrada entre 240 y 262 nm aparece después de calentar muestras implantadas con Au, Ag y Cu a 800°C o más, en atmósfera reductora y para todas las fluencias ($0.05-1 \times 10^{17}$ ions/cm²), como se muestra en las figuras II.13, II.20 c), II.21 d), II.21 e) y II.22.

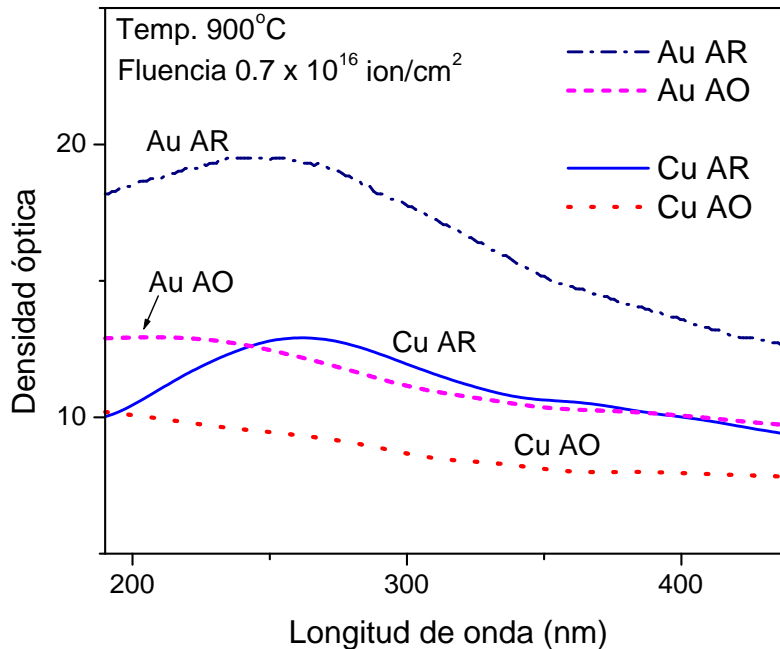


Figura II.22. Extinción óptica para muestras implantadas con Au⁺ a 2 MeV o Cu⁺ a 2 MeV, después de ser calentadas secuencialmente a 300°C (1h) + 600°C (1h) + 900°C (1h) en aire (AO) o en atmósfera reductora (AR).

Esa banda, que no aparece en muestras calentadas en aire, sigue apareciendo incluso en muestras calentadas a 1100°C donde el Cu y la Ag se han perdido de las muestras por difusión, ver figura II.23. Muestras de sílica sin implantar y calentadas en las mismas condiciones no han presentado ninguna banda en todo el espectro. Pensamos que esta banda está relacionada con hidrógeno y defectos pues sólo aparece cuando existen ambas cosas en las muestras.

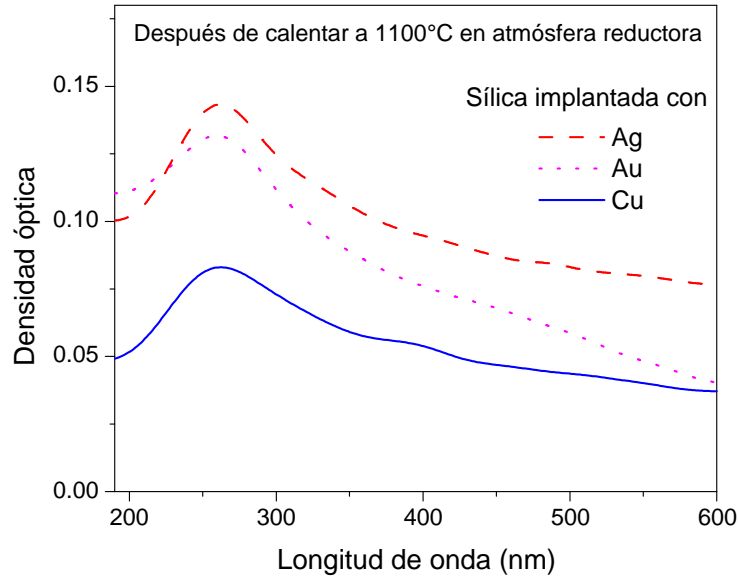


Figura II.23. Espectros de extinción de las muestras de menor fluencia implantadas con Au, Cu y Ag, después de calentadas en atmósfera reductora a 1100°C por una hora

Absorción óptica de la matriz en todo el espectro

Después de implantadas las muestras con iones, en los espectros de absorción se observa que a lo largo de todo el espectro (para todas las longitudes de onda) las muestras absorben por encima de la sílica virgen (se ve claramente en las figura II.9 y II.16). Esa absorción es independiente de la formación de cúmulos en la matriz y tiene una pendiente que decae hacia mayores longitudes de onda. Hasta donde pudimos medir (2500 nm) esa absorción existe. Visualmente es fácil identificar el fenómeno porque las muestras poseen un tono grisáceo que es debido a la absorción casi constante de la luz en todo el intervalo visible.

Si nos fijamos en la figura II.9, notamos que este efecto es mayor en las muestras implantadas a baja corriente. Eso hace sospechar que está relacionado con defectos de la sílica, puesto que en las muestras implantadas a baja corriente la concentración de defectos es mayor que en las de alta. Aunque el efecto desaparece en muestras calentadas en aire por encima de 300°C, éste permanece en las muestras calentadas en atmósfera rica en hidrógeno incluso a temperaturas superiores a 800°C.

Hemos notado que bajo irradiación con iones He^+ o He^{++} a varios MeV durante las mediciones por RBS, las muestras que no presentan este fenómeno sufren de descargas visibles (ruptura del dieléctrico) y las que sí lo presentan no muestran descargas. Eso nos hace sospechar que el fenómeno se debe a cierta conductividad a temperatura ambiente en la matriz implantada. La sospecha se refuerza por el hecho de que la absorción es para todas las frecuencias y depende muy suavemente de ésta. Hay que señalar que de tratarse de conductividad en la matriz, ésta sólo se presenta en la región implantada. Esto último se infiere de que en el caso de unas muestras que fueron implantadas con Ag de manera que la implantación cubría una zona circular en el centro de la muestra, las zonas no implantadas permanecieron totalmente transparentes y la zona implantada presentaba a simple vista bordes bien definidos.

Si el fenómeno se debe a conductividad en la matriz, entonces cabe la pregunta de si se debe a electrones en la banda de conducción o a huecos en la banda de valencia de la sílica. Además, surgirían otras preguntas como cuál es el mecanismo por el que aparecen estos electrones o huecos y por qué en atmósfera reductora el fenómeno persiste más que en atmósfera oxidante.

La presencia de iones Cu^+ después de la implantación elimina la posibilidad de que en la matriz exista conductividad por electrones en la banda de conducción. Esto se debe a que la energía del nivel más externo de los iones de carga $1+$ de los metales nobles se encuentra dentro del gap del SiO_2 . Esto es claro si se tiene en cuenta que el nivel más bajo de la banda de conducción del SiO_2 se encuentra a -1.7 eV y el nivel más alto de la banda de valencia se encuentra a -10.5 eV. Las energías de ionización de Cu, Ag y Au son respectivamente 7.7 eV, 7.5 eV y 9.2 eV. Eso implica que los niveles más externos están ubicados aproximadamente a -7.7 eV, -7.5 eV y -9.2 eV para Cu^+ , Ag^+ y Au^+ , respectivamente, es decir, dentro del gap. Por consiguiente, si hubiera electrones en la banda de conducción de la matriz a temperatura ambiente, éstos ocuparían el orbital desocupado y espacialmente localizado de los iones Cu^+ , formando Cu^0 . Como detectamos iones Cu^+ en nuestras muestras, podemos concluir que si hay conductividad en la matriz después de la implantación, ésta se debe a huecos en la banda de valencia.

Evidentemente en el fenómeno intervienen defectos creados durante la implantación. Para que existan huecos en la banda de valencia a temperatura ambiente, deben existir niveles de excitación asociados a defectos muy cerca de esa banda. De acuerdo a los cálculos realizados por Pacchioni y Ierano [13], existen dos defectos con estas características en SiO_2 . Uno es el $\text{Si-O-O}\cdot$ (radical peroxy) con un estado excitado a 0.2 eV por encima de la banda de valencia y el otro es el $\text{Si-O}\cdot$ (NBOHC) con un estado excitado a 2.2 eV también por encima de esa banda. Sin embargo, el defecto Si-OH posee el estado excitado por encima de 7.5 eV [13], cercano a la banda de conducción. Es decir, que si el defecto $\text{Si-O}\cdot$ interviene en la conductividad, en ese caso no es evidente que el hidrógeno de la atmósfera de calentamiento contribuya a mantener la conductividad en la matriz, como sucede en las muestras.

Queda pendiente realizar experimentos donde se mida la conductividad en muestras implantadas, que presenten y que no presenten el fenómeno de la absorción en todo el espectro. Adicionalmente, mediciones de absorción óptica a diferentes temperaturas podrían ayudar a esclarecer el fenómeno.

II. Referencias

- [1] U. Kreibig, L. Genzel, Surf. Sci. **156**, 678 (1985).
- [2] U. Kreibig and M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1995).
- [3] G.B. Bachelet, F. Bassani, M. Bourg and A. Julg, J. Phys. C **16**, 4305 (1983).
- [4] F. Cochini, F. Bassani and M. Bourg, Surf. Sci. **156**, 851 (1985).
- [5] M. Dubiel, H. Hofmeister and E. Schurig, Recent Res. Devel. in Applied Phys. **1**, 69 (1998).
- [6] F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti and C. Mottet, J. Chem. Phys. **116**, 3856 (2002).
- [7] A. Oliver, J. C. Cheang-Wong, J. Roiz, J. M. Hernández, L. Rodríguez-Fernández, A. Crespo-Sosa, E. Muñoz, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **191**, 333 (2002).
- [8] J. C. Cheang-Wong, A. Oliver, J. Roiz, L. Rodríguez-Fernández, J. M. Hernández, A. Crespo-Sosa, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 10207 (2001).
- [9] D. L. Griscom, J. Non-Cryst. Solids **73**, 51 (1985).
- [10] H. Imai, K. Arai, H. Imagawa, H. Hosono, Y. Abe, Phys. Rev. B **38**, 12772 (1988).
- [11] Y. Fujimoto, M. Nakatsuka, J. Luminesc. **75**, 213 (1997).
- [12] K. Fukumi, A. Chayahara, K. Ohara, N. Kitamura, Y. Horino, K. Fujii, M. Makihara, J. Hayakaya, N. Ohno, Nucl. Instr. and Meth. B **149**, 77 (1999).
- [13] G. Pacchioni and G. Ierano, Phys. Rev. B **57** Num 2, 818 (1997).

III. Formación y crecimiento de cúmulos

De los espectros RBS, donde se observan los resultados de la distribución de átomos de metal contra profundidad, claramente se deduce que en nuestro material los átomos de metal no difunden libremente. El resultado de la difusión libre dentro del material, a consecuencia de los calentamientos, debe ser el ensanchamiento de la distribución con el tiempo. El ensanchamiento debe tender a la homogenización de la distribución espacial de metal y finalmente a su pérdida total por evaporación en la superficie de la muestra. Sin embargo, los resultados de RBS reflejan la participación de fenómenos que evitan que la distribución se ensanche e incluso que provocan que el metal se acumule preferentemente a ciertas profundidades, tal y como se muestra en la figura I.3.

En una matriz sin otros defectos que no sean los átomos intersticiales de metal se debe esperar la difusión libre de éstos. Es entonces la interacción de los átomos del metal con los defectos creados por la implantación la que contribuye al confinamiento espacial de la distribución de metal. Por tanto, para comprender la formación y crecimiento de los nanocúmulos de metales nobles después de la implantación a altas energías es crucial identificar cuáles son y en qué medida intervienen esos defectos.

En esta sección tratamos el problema de la interacción de los átomos de metal con los defectos puntuales. También tratamos los problemas de la formación y crecimiento de cúmulos en la matriz, de la difusividad de los átomos de metal en la sílica y la influencia de la atmósfera de calentamiento en estos procesos.

III.1. Interacción de las especies implantadas con los defectos puntuales

La implantación en un dieléctrico como el SiO_2 usualmente produce una alta concentración fuera de equilibrio de pares de Frenkel (pares vacancia-átomo autointersticial) [Ref. 1 y 2 Cap. 1]. Como vimos en el epígrafe 1.1.2, las vacancias de oxígeno son predominantes y éstas a su vez tienen asociadas algunos defectos intrínsecos del material. Entre estos defectos el más caracterizado es el centro E' (ver epígrafes 1.1.2 y 2.1.1), que es básicamente un electrón desapareado atrapado en una vacancia de oxígeno ($\equiv\text{Si}\cdot$). Este defecto es además uno de los de mayor ocurrencia por irradiación de la muestra y su naturaleza paramagnética permite estudiarlo por EPR. Otro defecto paramagnético es el NBOHC que tiene la estructura $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$. En principio estos defectos pueden interaccionar electrostáticamente con las especies implantadas. Sin embargo, no es sencillo determinar la magnitud de esta interacción. A través de resultados de EPR para muestras implantadas a varias fluencias con Ag^+ , Cu^+ y Au^+ tratamos de dilucidar algo en ese sentido.

Nuestros resultados indican que no existe reacción química entre las especies de Ag y los centros E' o alguna otra reacción que los involucre. En la figura III.1 se muestra el contenido de defectos paramagnéticos de muestras de sílica implantadas con Ag^+ con las fluencias 0.7 , 3 y 6×10^{16} ion/cm^2 y calentadas en AR o en AO a 300°C por una hora.

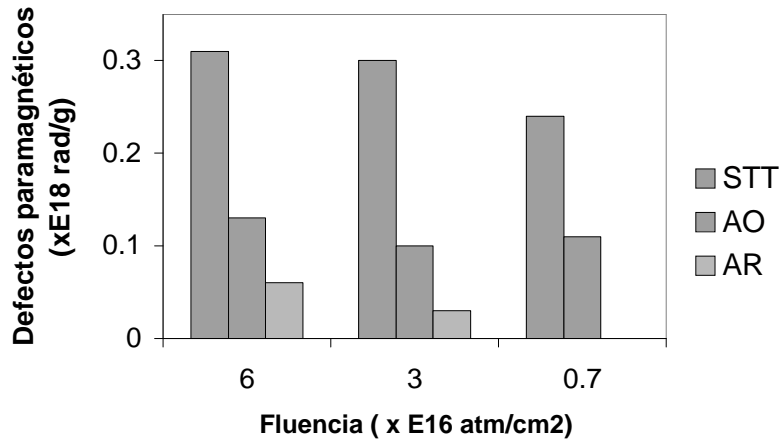


Figura III.1. Contenido de centros paramagnéticos (mayormente E') después de implantada con tres fluencias diferentes de Ag^+ (0.7 , 3 and 6×10^{16} ions/cm²), medidos después de la implantación (STT – Sin Tratamiento Térmico), y después de calentar a $300^\circ C$ en AO y en AR.

Comúnmente se asume que durante la implantación los iones Ag^+ se vuelven Ag^0 dentro de la matriz [1,2]. Esa idea se refuerza por el hecho de que durante la implantación comúnmente se producen cúmulos de Ag . Para que las especies de Ag u otro material se agreguen en cúmulos es necesario que sean eléctricamente neutras. Es decir, que de por sí es de esperar muy poca interacción electrostática de las especies de Ag dentro de la matriz con los defectos.

A temperatura ambiente los átomos de plata presentan difusividad relativamente baja en sílica de manera que después de implantada la muestra, éstos quedan prácticamente inmóviles. Algo semejante ocurre con los defectos creados por la implantación (nosotros hemos conservado las muestras después de implantada sin calentar por varias semanas y éstas han presentado muy poco cambio en su absorción óptica). Solo durante un proceso de calentamiento a cientos de grados Celsius estos átomos al igual que los defectos pueden tener suficiente movilidad como para registrar cambios significativos en unas horas. Por lo tanto de existir alguna reacción química que involucre a los centros E' (que son los defectos paramagnéticos mayoritarios) y a las especies de Ag implantadas, la muestra de mayor fluencia experimentaría la mayor reducción en la cantidad de centros paramagnéticos en el tiempo. Como se puede ver en la figura III.1, la muestra de fluencia intermedia presenta mayor variación que la de mayor fluencia. De esta forma se elimina la posibilidad de que exista alguna reacción entre E' y Ag^0 que de alguna forma reduzca el contenido de E' .

En esta figura es también evidente que la atmósfera de calentamiento puede influenciar la forma en que la cantidad de centros E' evoluciona. Nosotros hemos visto sistemáticamente en nuestros resultados una mayor disminución del contenido de defectos paramagnéticos después de calentar en AR que en AO. Este comportamiento lo adscribimos a reacciones químicas del hidrógeno difundido en la matriz con los centros E' y $Si-O\cdot$ (NBOHC) para formar $Si-H$ y $Si-OH$ [3,4].

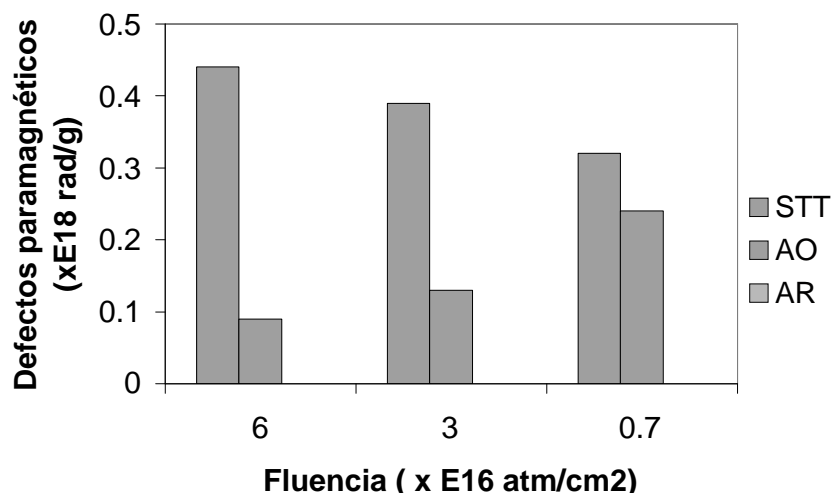


Fig. III.2. Contenido de centros paramagnéticos (mayormente E') después de implantada con tres fluencias diferentes de Cu⁺ (0.7, 3 and 6 x10¹⁶ ions/cm²), medidos después de la implantación (STT – Sin Tratamiento Térmico), y después de calentar a 300°C en AO y en AR

En el caso de la implantación de Cu⁺ la señal de los defectos paramagnéticos después de calentar a 300°C se redujo más mientras mayor fue la dosis de implantación, tal y como se muestra en la figura III.2. Aparentemente en este caso, las especies de Cu implantadas favorecieron la eliminación de los defectos paramagnéticos. El mecanismo a través del cual las especies de Cu contribuyen a eliminar los defectos paramagnéticos no lo conocemos, pero podemos sugerir uno a partir de los resultados obtenidos.

En uno de nuestros trabajos publicados [5] advertimos la presencia de iones Cu⁺ después de implantada la muestra (ver epígrafe II.1.3). Es decir, que parte de los iones implantados quedan como iones dentro de la matriz. En la referencia 2 eso también se sugiere a partir de consideraciones de no formación de cúmulos durante la implantación.

Como la corriente de implantación fue similar para las tres fluencias, se pudiera esperar que la cantidad de iones Cu⁺ aumente con la fluencia implantada. En ese trabajo [5] advertimos que después de calentar la muestra a 300°C, los iones Cu⁺ desaparecen. En la literatura no hemos encontrado referencia a enlaces Si-Cu y Si-O-Cu en sílica. Sin embargo, existe un mínimo local de energía cuando los iones Cu⁺ atrapan un electrón y se vuelven Cu⁰. Eso nos lleva a sugerir la posible eliminación de los defectos paramagnéticos mediante el paso del electrón desapareado de estos defectos a los iones Cu⁺. Evidentemente ese proceso, si ocurre, requiere de energía puesto que la reducción de los defectos paramagnéticos correlacionada con la fluencia de Cu⁺ y la eliminación de estos iones se producen al calentar las muestras a 300°C.

En conclusión, en las muestras recién implantadas con Cu⁺ puede haber fuerte interacción electrostática de las especies de Cu con los defectos de la matriz, a diferencia de lo que ocurre con las especies de Ag.

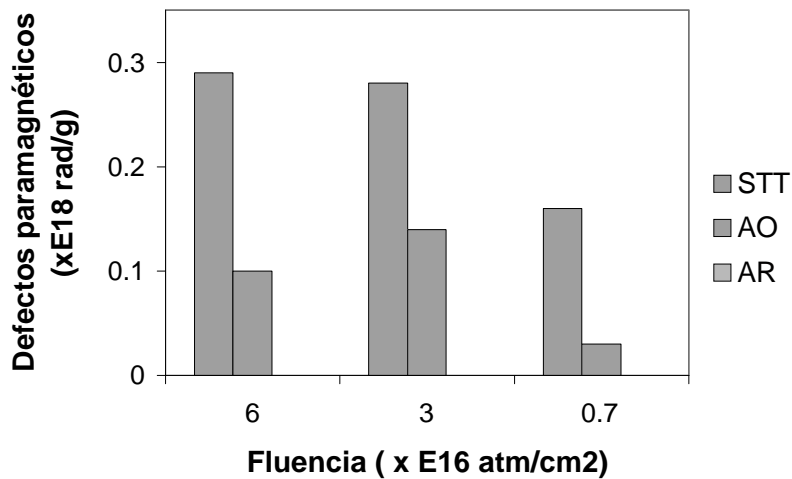


Fig. III.3. Contenido de centros paramagnéticos (mayormente E') después de implantada con tres fluencias diferentes de Au+ (0.7, 3 and 6 x10⁶ ions/cm²), medidos después de la implantación (STT – Sin Tratamiento Térmico), y después de calentar a 300°C en AO y en AR

En el caso de la implantación de Au⁺ no parece haber correlación entre la fluencia y la reducción de los defectos paramagnéticos con el calentamiento, ver figura III.3. Nosotros no hemos encontrado ninguna referencia que hable sobre iones de Au presente en sílica implantada con Au⁺. Eso nos hace pensar que al igual que la Ag, el Au se vuelve neutro durante la implantación. El Au tiene muy poca reactividad química por lo que no esperaríamos que participe notablemente en la reducción de centros paramagnéticos, en concordancia con los resultados.

Aunque los átomos de metales nobles interactúen o no químicamente o electrostáticamente con los centros E', estos defectos son vacancias de oxígeno donde estos átomos se pueden acomodar mejor debido a que son sitios de mayor tamaño y por tanto es una configuración de menor energía que la intersticial.

Generalmente los átomos intersticiales están rodeados por un campo de deformación (strain field) de dilatación [6 § III.1]. Las vacancias, por el contrario, se caracterizan por una relajación de la red hacia su interior que resulta en compresión de la matriz [6,7 Cap. X § IV.5]. Si se entiende a una vacancia como un nodo de la red que ocupa menor volumen que un nodo normal, entonces podemos hacernos una imagen clara del efecto de compresión sobre la red. Normalmente estos campos se extienden a una distancia de alrededor de 10 nodos [6] y decaen con el inverso de la distancia [6,7].

Entre los átomos intersticiales y las vacancias existe una atracción a consecuencia de los campos de estrés. Esta atracción es en buena medida responsable por la eliminación de pares vacancia-átomo autointersticial (pares de Frenkel) [6]. Sin embargo, es evidente por su origen, que existe atracción entre una vacancia y un átomo intersticial de cualquier naturaleza que se encuentre en su radio de acción. Por tanto, las especies implantadas también van a estar sometidas a la influencia de los campos de estrés. De esta manera pensamos que los centros E' pueden constituir sitios de atrapamiento de los átomos de soluto que eventualmente se pueden convertir en centros de nucleación para los cúmulos de metal.

III.2. Cálculo de la difusividad

En el epígrafe 3.2 se expone la base sobre la cual se pueden hacer cálculos del coeficiente de difusión a partir del valor del radio medio de los cúmulos. En la práctica algunos parámetros son desconocidos y se requiere de hacer aproximaciones. A continuación se expone los procedimientos y los resultados del cálculo de la difusividad de Cu, Ag y Au en sílica.

III.2.1. Procedimiento para el cálculo de la difusividad

Si consideramos que a temperaturas bajas comparadas con la temperatura de fusión del metal bulto, en la etapa inicial, en el material predomina la nucleación y crecimiento de cúmulos, entonces podemos hacer estimaciones de la difusividad de los metales implantados en nuestra sílica. Es claro que la difusividad depende de la temperatura y del estado en que se encuentre la matriz en el momento en cuestión. Para los átomos de metal el estado de la matriz es afectado por los campos de estrés presentes en la matriz, la densidad de la matriz y la presencia de defectos.

Del epígrafe 3.2 se obtiene que durante esta etapa inicial, el coeficiente de difusión se comporta aproximadamente como

$$D = \frac{R^2 - R_0^2}{g \cdot t} \quad (\text{III.1})$$

donde R y R_0 son el radio medio en el instante t y en el momento inicial, respectivamente. g se determina mediante la expresión

$$g = 2(C_M - C_I)/(C_p - C_I)$$

C_I es la concentración de soluto en la matriz en la interfaz matriz-cúmulo, C_M es la concentración de soluto lejos de esta interfaz y C_p es la concentración de soluto en el cúmulo.

Utilizando la expresión III.1, pudimos hacer estimados gruesos del coeficiente de difusión, para lo cual hicimos varias aproximaciones, las cuales se exponen a continuación:

1. Consideramos C_p como la concentración del metal bulto.
2. C_M se calculó mediante la expresión:

$$C_M = C_0 - C_{\text{cúmulos}}$$

$$\text{donde } C_0 = \frac{\text{Fluencia}}{l} \text{ y } C_{\text{cúmulos}} = N \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{\rho}{A \cdot l},$$

$$N = \ln 10 \cdot \frac{\alpha_{\text{ext}}(w_m) \cdot A}{\sigma_{\text{Mie}}(R, w_m)}.$$

C_0 es la concentración total de átomos de metal implantados y $C_{\text{cúmulos}}$ es la concentración de átomos de metal en los cúmulos. l es el ancho medio de la distribución en profundidad del metal. La *Fluencia* y l se determinaron por RBS. A es el área de la muestra, aunque realmente no aparece en la expresión final. R es el radio medio estimado por extinción óptica. N es el número de cúmulos estimado a partir de la densidad óptica α_{ext} , obtenido experimentalmente, el área de la muestra A y la sección

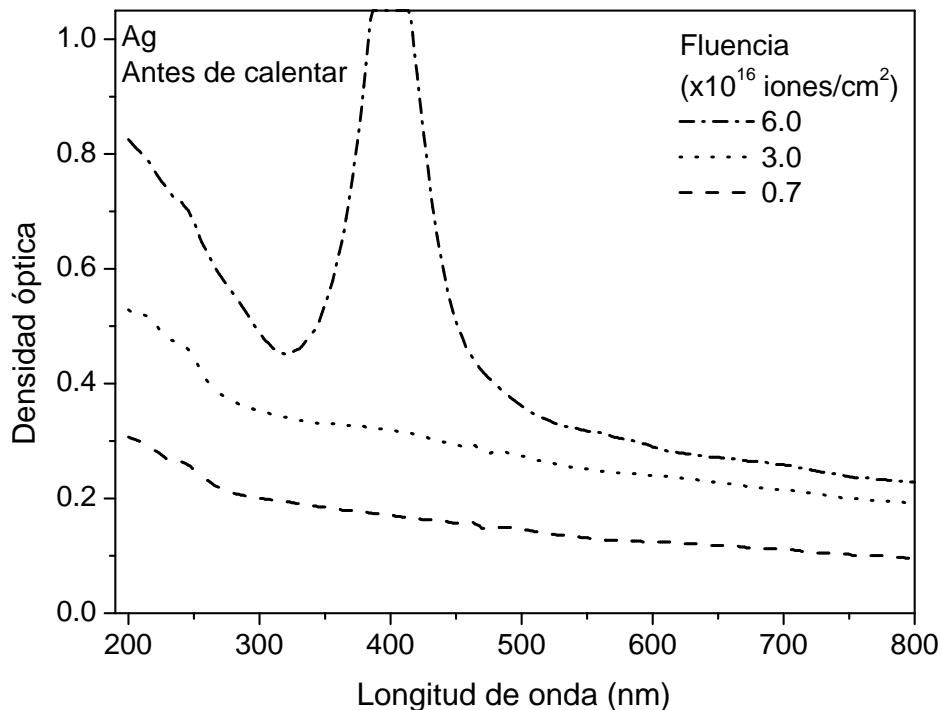
eficaz de extinción estimada por teoría de Mie σ_{Mie} , w_m es la frecuencia del máximo de la resonancia del plasmón. ρ es la densidad atómica del metal bulto.

3. En una aproximación gruesa C_I lo consideramos cero; de esta forma se tiende a subestimar el coeficiente de difusión, pero se mantiene la relación mayor-menor entre los valores calculados.

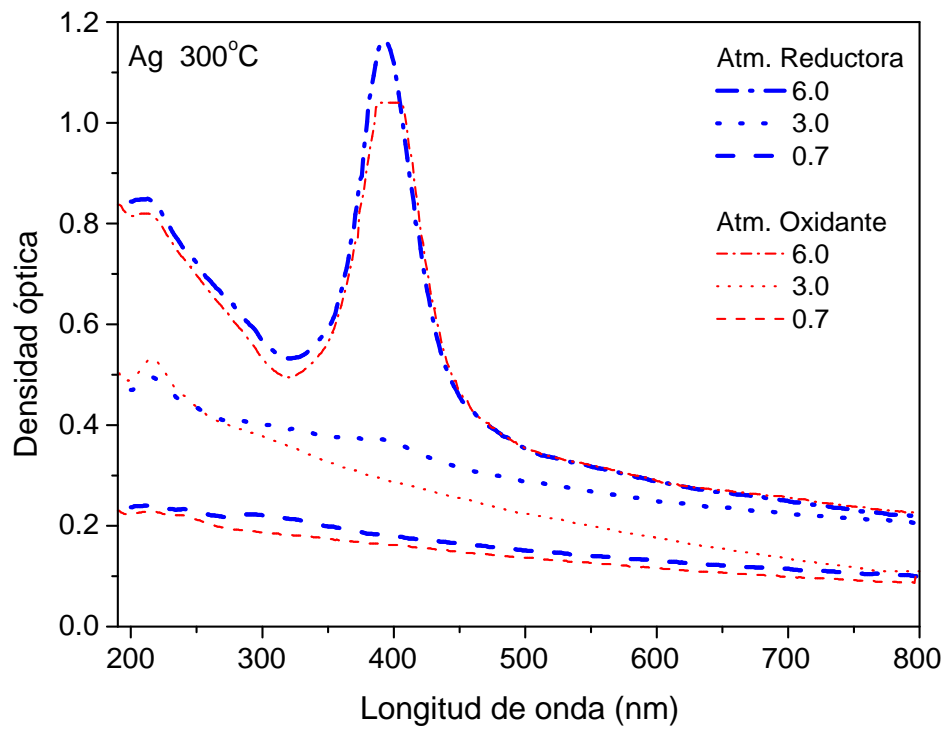
III.2.2. Resultados del cálculo de la difusividad para Cu, Ag y Au en sílica

Para hacer estimaciones de la difusividad, de los resultados de extinción óptica medimos valores aproximados de R y para ello calculamos a partir del ancho a la semialtura de la banda de resonancia del plasmón de superficie, el radio promediado de los cúmulos que resulta de este procedimiento (expresión II.4), antes (R_0) y después de calentar (R).

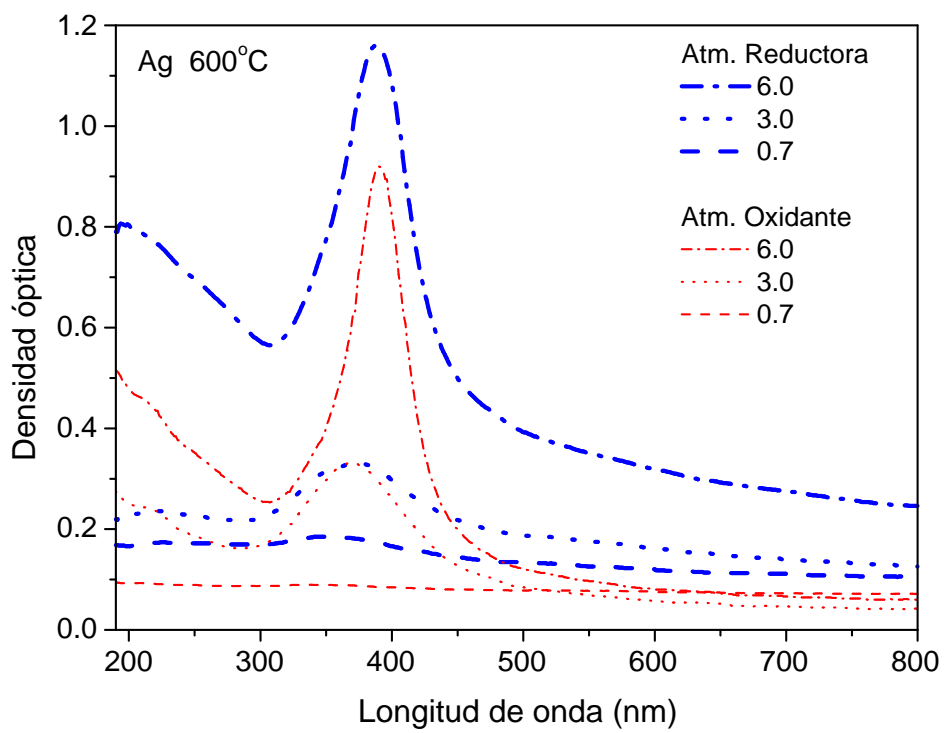
Los datos fueron obtenidos de muestras sílica que fueron implantadas separadamente con iones Cu^+ , Ag^+ y Au^+ a 2 MeV. En el caso de Cu^+ , se usaron los resultados presentados en la sección II.3 y en el de Au^+ , los de la sección II.4. En el caso de Ag^+ , se tomaron los resultados de muestras implantadas a las fluencias 0.7, 3.0 y 6.0×10^{16} iones/ cm^2 , que fueron calentadas en las mismas secuencias y atmósferas que las implantadas con Cu y Au. En la figura III.4 se muestran los resultados de extinción para las muestras implantadas con Ag^+ .



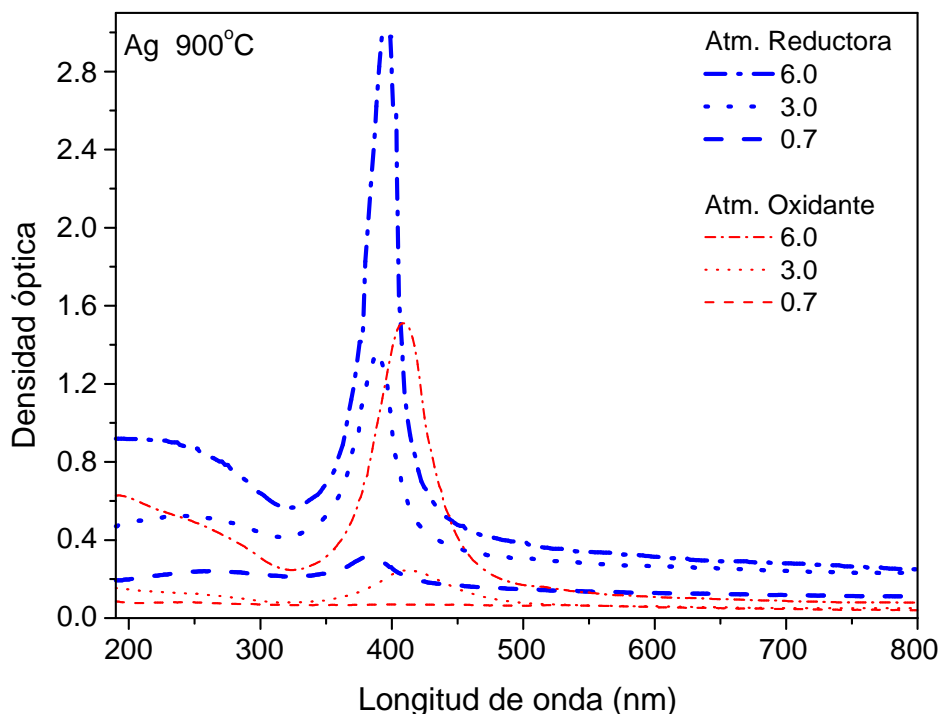
a)



b)



c)



d)

Figura III.4. Extinción óptica de las muestras implantadas con Ag⁺ a) antes de calentar y después de calentadas de forma secuencial a b) 300°C, c) 600°C y d) 900°C por 1 hora en atmósfera oxidante o en reductora.

En la tabla III.1 se reportan resultados sobre la formación de cúmulos de Au, obtenidos a partir de los espectros de extinción (sección II.3).

Tabla III.1. Radio medio, número total de cúmulos de Au y porcentaje del Au implantado formando parte de los cúmulos, para las muestras de fluencia 6.1×10^{16} iones/cm², obtenidos a partir de los espectros de extinción (ver fig. II.21).

Temperatura (°C)	Atmósfera de calentamiento	Radio (nm)	Cantidad total de cúmulos ($\times 10^{12}$)	% del Au en los cúmulos
Antes de calentar	vacío	1.9	4.1	21
300	AR	1.8	20.9	71
	AO	0	0	0
600	AR	1.3	24.3	42
	AO	1.6	8.6	26
900	AR	1.5	29.1	72
	AO	2.1	8.1	62
1100	AR	2.0	11.0	65
	AO	2.7	5.3	82

Tabla III.2. Difusividad en sílica de Cu, Ag y Au y otras magnitudes calculadas a partir de los resultados experimentales después de calentar a 300°C por 1 hora + 600°C por 1 hora +900°C por 1 hora en atmósfera oxidante o reductora.

Elemento	Atmósf. de calent.	Coef. de difusión ($\times 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Radio medio (nm)	No. de cúmulos ($\times 10^{11}$)	Concentración media ($\times 10^{21} \text{ at./cm}^3$)
Cu ⁰	AR	481	5.8	2.8	1.1
	AO	256	4.0	9.8	1.1
Ag ⁰	AR	249	3.1	14	0.7
	AO	27	2.7	20	0.7
Au ⁰	AR	3.6	1.5	291	2.25
	AO	13	2.1	81	2.25

El método de obtención del radio de los cúmulos es bastante burdo. Realmente el radio de los cúmulos que se obtiene del ancho a la semialtura de la banda del plasmón no es el radio medio de la distribución de tamaños. La intensidad de la absorción óptica del cúmulo es proporcional a su radio al cubo, por lo que el ancho a la semialtura de la banda del plasmón da un radio promedio ponderado donde pesan más los cúmulos de mayor tamaño. Eso afecta el cálculo del número total de cúmulos, por lo que los valores reportados en las tablas anteriores pueden ser engañosos. Adicionalmente, el criterio para obtener de la banda de absorción su ancho a la semialtura también introduce un sesgo en el resultado. Por otra parte, cuando calculamos el coeficiente de difusión, no tenemos en cuenta que en las muestras pueden existir cúmulos moleculares que no contribuyen a la banda del plasmón. Eso introduce error en la evaluación de la concentración de soluto en la matriz y por tanto se afecta el cálculo de la difusividad. Otro factor que introduce error en el cálculo de la difusividad es el hecho de que el soluto no está distribuido uniformemente en la matriz. Todos estos factores hacen que los resultados que hemos reportado en la tabla III.2 y radios de cúmulos en general, sean un poco burdos y sea bastante engorroso reportar los errores. Sin embargo, indiscutiblemente el ancho a la semialtura de la banda del plasmón es una medida directa, aunque sesgada, del tamaño medio de los cúmulos. Por tanto los resultados reportados deben respetar en gran medida la tendencia real en las muestras de estas magnitudes. En cuanto a los órdenes de magnitud, nuestros valores son consistentes con los reportados en la literatura [1,8]. Además, pese a la imprecisión en el cálculo del radio de los cúmulos, un resultado de microscopía electrónica de barrido de la muestra implantada con Ag y calentada hasta 900°C en AO, concuerda bastante con el valor reportado en la tabla III.2, ver figura III.5. Eso nos da más confianza en los resultados obtenidos.

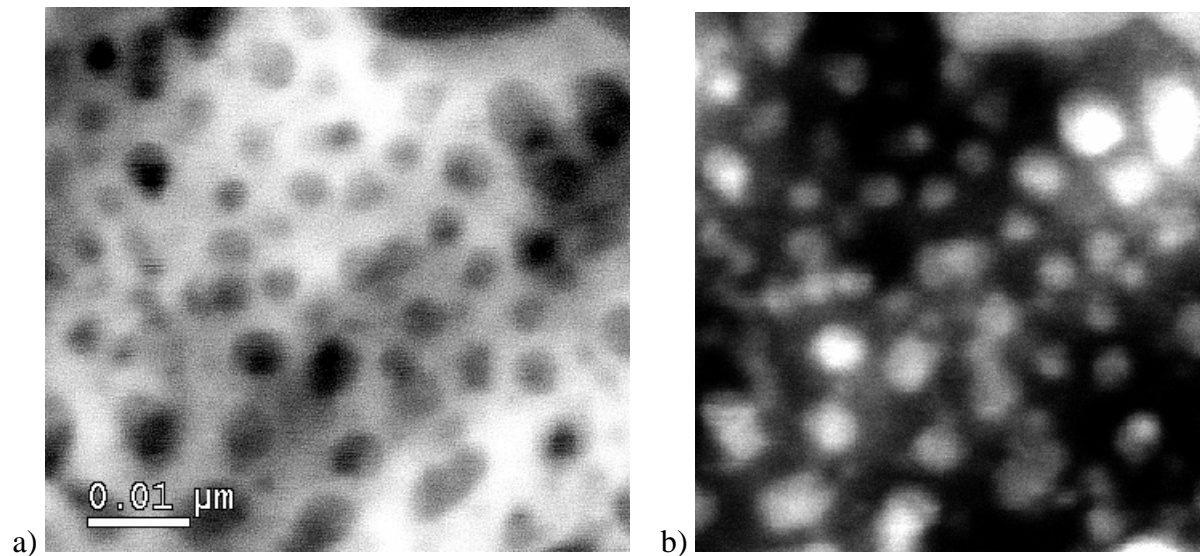


Figura III.5. Micrografía STEM a) de campo claro de cúmulos de Ag de la muestra calentada en aire a 300°C (1h) + 600°C (1h) + 900°C (1h), b) usando un detector de contraste z donde se ven los cúmulos de Ag perfectamente diferenciada del soporte.

III.2.2.1. Influencia de la atmósfera de calentamiento

El diferente comportamiento en ambas atmósferas de la difusividad y del número de cúmulos metálicos nosotros lo explicamos en términos de la evolución de los defectos en la matriz y del *Esquema general del efecto de los defectos sobre la formación de cúmulos*. A ese esquema llegamos luego de analizar los resultados experimentales sobre la base de la forma posible de interacción de los defectos con los átomos de metal que difunden. El esquema se expone a continuación.

Esquema general del efecto de los defectos sobre la formación de cúmulos

- En el proceso de crecimiento o disolución de los cúmulos compiten varios factores, algunos favorecen el crecimiento y otros lo entorpecen o provocan la disolución de los cúmulos. Los defectos participan en ese proceso en la medida que afecten esos diferentes factores. Finalmente es la resultante entre el arribo de soluto a la superficie del cúmulo y la pérdida de soluto desde la superficie del cúmulo la que determina el crecimiento o la disolución de los cúmulos. Entre los factores que favorecen están:

- (+) mayor concentración de soluto en la matriz alrededor de los cúmulos
- (+) mayor difusividad
- (+) baja concentración de cúmulos y de centros de nucleación
- (+) mayor tamaño de los cúmulos
- (+) menor estrés superficial en los cúmulos
- (+) mayor confinamiento espacial del soluto en la zona de crecimiento de los cúmulos

Entre los factores que entorpecen o provocan disolución están todos los contrarios a éstos señalados, haciendo la salvedad de que en el segundo factor más que la *menor difusividad* influye la combinación de baja difusividad con alta temperatura.

- Las vacancias de oxígeno constituyen centros de atrapamiento para los átomos de metal que difunden. La existencia de estos centros provoca que la energía de activación media para la difusión de los átomos de metal en la matriz sea mayor que en la matriz sin defectos. Consecuentemente, mientras mayor sea la concentración de vacancias menor es la difusividad del soluto en la matriz.
- Los centros de atrapamiento pueden convertirse en centros de nucleación de cúmulos de soluto. Ésto último debido a que aumenta la probabilidad de que a ese sitio lleguen otros átomos de soluto justo cuando se encuentre un átomo de soluto temporalmente inmovilizado en el sitio. Por tanto, mientras mayor sea la concentración de centros de atrapamiento, mayor puede ser la concentración de cúmulos en la matriz. La disminución de la difusividad y el aumento de la concentración de cúmulos a consecuencia del aumento en la concentración de defectos, en general conlleva a la disminución del tamaño y al aumento del número de los cúmulos.
- Durante los tratamientos térmicos los defectos tienden a desaparecer a una razón que depende de la temperatura y de la composición de elementos en la matriz (vengan o no de la atmósfera de calentamiento). Desde el punto de vista de la formación de cúmulos, mientras mayor sea la difusividad del soluto, relativamente mayor es el tiempo de permanencia de los defectos como posibles centros de nucleación. O sea, a mayor difusividad mayor aprovechamiento de los defectos como centros de nucleación. Por lo tanto, la difusividad del soluto y la razón de desaparición de posibles centros de nucleación, determinan la concentración y el tamaño medio final de los cúmulos.
- Los átomos de hidrógeno en su difusión en la matriz tienden a ocupar los sitios de mayor energía de activación, dejando disponibles los sitios más superficiales en cuanto a la profundidad del pozo de activación. Por tanto, en una matriz con alto contenido de defectos, el efecto del hidrógeno difundido es el de aumento de la difusividad de los átomos de soluto a causa de la disminución de la energía media de activación. Por otro lado, la energía media de atrapamiento disminuye con la presencia de hidrógeno lo que se traduce en disminución de la concentración de centros de nucleación. Entonces concluimos que el efecto del hidrógeno sobre la formación de cúmulos es el de tender a aumentar el tamaño y reducir el número de los cúmulos.
- La formación de Si-H y Si-OH en las matrices (dañadas por la implantación) calentadas en AR causa que la matriz tarde más en recuperar los enlaces Si-O-Si cuando se calienta en AR que en AO. Los resultados de Infrarrojo dan evidencia de esta afirmación. En la figura III.6 se muestra espectros IR de reflectancia de muestras implantadas con Ag, luego de calentar a 185°C por 45 min y a 240°C por 45 min en AO y en AR (las atmósferas no fueron intercambiadas).

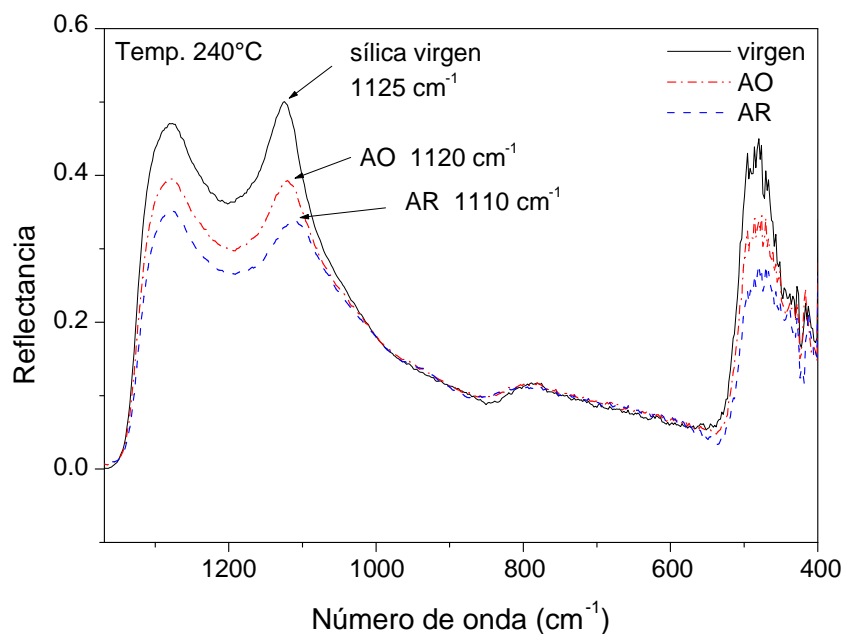


Figura III.6. Espectros IR de reflectancia para muestras implantadas con Ag⁺ y calentadas a 185°C (45 min) + 240°C (45 min), una AO y la otra en AR.

El máximo de reflectancia en 1125 cm⁻¹ corresponde al modo de estiramiento (stretching) del Si-O-Si [9]. Este máximo decrece y se corre a números de onda más bajos debido a cambios en el ángulo de enlace Si-O [9]. Ésto es una evidencia de que en las muestras calentadas en AR hay más defectos que mantienen alterado el ángulo Si-O que en las calentadas en aire..

Analicemos los resultados para cada especie implantada sobre la base de lo anterior.

Cu

De acuerdo a los resultados de la tabla III.2, el cobre es el que mayor difusividad tiene en la matriz. En este caso la concentración de cúmulos es mayor cuando se calienta en aire que en atmósfera rica en hidrógeno. La difusividad sin embargo, hace lo contrario, es mayor en atmósfera reductora. Analizando los resultados según lo expuesto anteriormente, a pesar de la mayor difusividad en atmósfera reductora, la velocidad de desaparición de centros de nucleación fue mayor en presencia del hidrógeno de la atmósfera de calentamiento. Como resultado de eso se formaron menos cúmulos con tamaño medio mayor en presencia de hidrógeno.

Ag

En el caso de la plata, la difusividad, a pesar de ser menor que la del cobre, parece ser lo suficientemente alta como para tener un comportamiento similar al del cobre.

Au

El Au es el que menor difusividad tiene en la matriz y por eso experimenta de manera diferente la evolución de los defectos. En dependencia de la temperatura y de la atmósfera de calentamiento la formación de cúmulos pasa por diferentes etapas, éstas son:

1. Inicialmente cuando se calentó a 300°C, en la matriz calentada en aire permanecen más centros de atrapamiento (vacancias desnudas) que cuando se calienta en atmósfera reductora (a causa del hidrógeno). Debido a la “baja” difusividad de Au⁰ en sílica, el efecto de atrapamiento por los defectos es equivalente, desde el punto de vista del crecimiento de cúmulos, a la disminución de la concentración de soluto. En el caso del calentamiento en aire a 300°C la concentración de soluto se encontraba por “debajo” del límite de solubilidad en sílica, por lo que se favoreció la disolución de los cúmulos. En atmósfera reductora, en cambio, la mayor difusividad y menor atrapamiento que en AO, facilitó que se formaran muchos cúmulos, de manera que el tamaño medio al final fue menor que antes de calentar, ver tabla III.1.
2. Cuando se calienta a 600°C, los defectos desaparecen a una razón elevada, y con mayor rapidez en las muestras calentadas en aire. Eso se entiende si se tiene en cuenta que la presencia de hidrógeno, a diferencia de cuando se calienta en aire, retarda la recuperación de los enlaces normales del SiO₂. A esa temperatura, los cúmulos en las muestras calentadas en aire crecen notablemente porque desaparecen centros de nucleación y aumenta la difusividad. En atmósfera reductora la baja concentración de soluto que resultó del calentamiento a 300°C y el aumento de la temperatura a 600°C, favoreció la disolución de los cúmulos. En este caso el aumento en la difusividad por la temperatura (entorpecido por los defectos hidrogenados y las vacancias) no contrarrestó la disolución (aumentada por la temperatura).
3. Cuando se calienta a 900°C o más la difusividad aumenta y la concentración de defectos se hace muy baja. Por eso en las muestras calentadas en aire, la difusividad efectiva aumenta considerablemente y los cúmulos más grandes que cierto tamaño crítico continúan creciendo mientras los más pequeños se disuelven. En muy baja concentración de defectos, para el Au, el hidrógeno en la matriz lejos de favorecer su movilidad la entorpece y eso combinado con la mayor concentración de cúmulos en AR hace que éstos crezcan menos que en AO. La menor movilidad en AR también provoca que haya más disolución de cúmulos que en AO (ver en la tabla III.1 el % del Au en los cúmulos). Al igual que en AO, en AR los cúmulos mayores de cierto tamaño continúan creciendo y los de menor se disuelven.

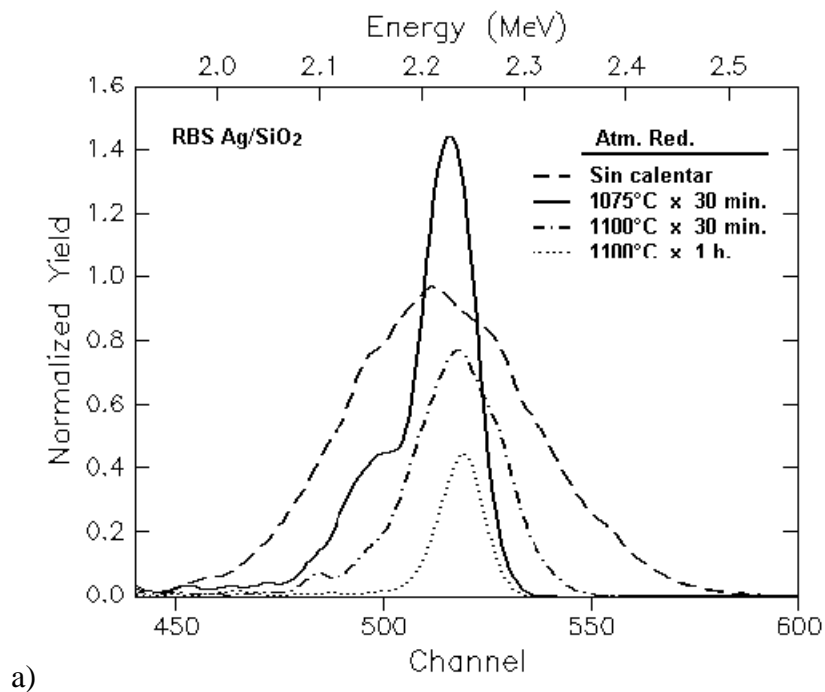
Cuando vimos las propiedades ópticas de las muestras implantadas con Ag⁺ quedó pendiente analizar la posibilidad de que la banda de absorción que aparece centrada entre 215 nm y 217 nm se deba a la absorción óptica de cúmulos moleculares de plata. En ese momento vimos que la banda desaparece cuando se calienta a temperaturas de 600°C o más. Intentemos analizar esa posibilidad desde el punto de vista del crecimiento de los cúmulos.

En el epígrafe 3.1.1 vimos que la temperatura de fusión del material del cúmulo sigue una ley $radio^{-1}$ y por ejemplo, un cúmulo de Ag de 1.6 nm de diámetro ve reducida su temperatura de fusión a la mitad, es decir, a 480°C (sin tener en cuenta cambios en la estructura de la red). A 600°C los cúmulos con diámetro inferior a 2.1 nm son líquidos y por tanto entre ellos los más pequeños se disuelven rápidamente. Es decir, cuando se calienta a 600°C o más de temperatura, esperaríamos que al cabo de cierto tiempo en la muestra no se encuentren cúmulos moleculares. Eso concuerda con que a esa temperatura no se encuentra en la absorción óptica ninguna banda que se pueda asociar a cúmulos moleculares. En cambio cuando se calienta a 400°C (< 480°C) o menos aumenta considerablemente la probabilidad de encontrar estos cúmulos y concuerda con que la banda se ve en los espectros de absorción

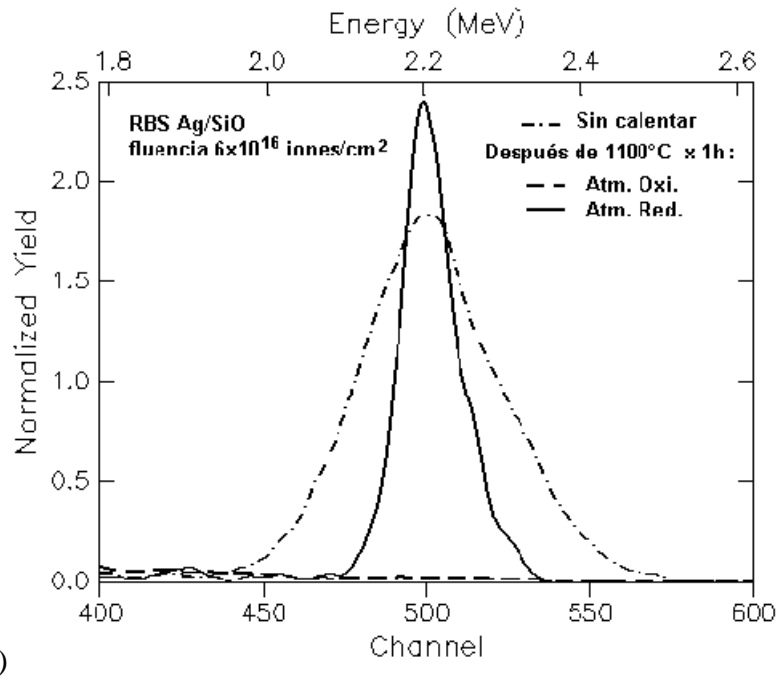
óptica. Es también más probable encontrar cúmulos moleculares en las muestras calentadas en aire, puesto que en éstas los cúmulos son más y tienen menor tamaño. Eso concuerda con que esa banda es más intensa en las muestras calentadas en aire. Si la implantación se realiza con corriente “alta”, disminuye la probabilidad de encontrar cúmulos moleculares debido a que la alta temperatura tendería a disolverlos. Pero también la probabilidad disminuye si la corriente es tan “baja” que la baja movilidad de las especies implantadas y la alta concentración de defectos no permite que se formen. Eso concuerda con que las muestras recién implantadas no muestran claramente la banda de absorción alrededor de 215 nm. Durante los tratamientos térmicos las muestras con mayor concentración de defectos (corriente baja) tienen más probabilidad de contener estos cúmulos debido a que los cúmulos crecen menos. Eso también concuerda con los espectros de absorción. Por lo tanto, no podemos descartar que la banda de absorción en 215-217 nm se deba a cúmulos moleculares de plata y por el contrario esa sea una probable explicación.

III.2.2.2. Pérdida de soluto a temperaturas superiores a 1000°C

En muestras implantadas con iones Ag^+ o Cu^+ notamos que al ser calentadas a temperaturas superiores a 1000°C, se perdía Ag y Cu de las muestras. En las muestras implantadas con Au^+ no ocurrió este fenómeno. Por los resultados de RBS determinamos que la pérdida de material se produce por los bordes laterales de la muestra. Es decir, el soluto se desplaza lateralmente y al alcanzar los bordes de la muestra se evapora a la atmósfera dentro del horno. En la figura III.7 se muestran espectros RBS donde se puede notar la pérdida lateral de material. La pérdida es mayor cuando la muestra se calienta en aire que cuando se calienta en atmósfera rica en hidrógeno, como se muestra en la figura III.7 b). En la figura III.8 se muestran los espectros RBS de las muestras de mayor fluencia implantadas con Au^+ y Cu^+ , antes de calentar y después de calentar a 1100°C en AO y en AR.

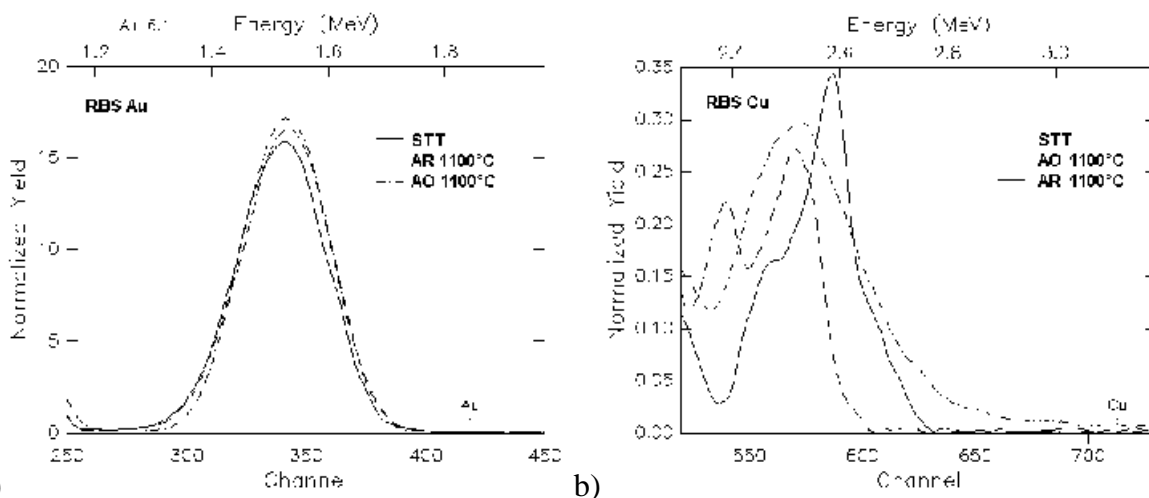


a)



b)

Figura III. 7. Espectros RBS de muestras implantadas con Ag^+ . a) Muestra de fluencia 3×10^{16} iones/ cm^2 , antes de calentar y después de calentar secuencialmente en AR a varias temperaturas por encima de 1000°C . b) Muestra de mayor fluencia antes de calentar y después de calentar hasta 1100°C en AO y en AR.



a)

b)

Figura III.8. Espectros RBS de muestras implantadas con a) Au^+ (6×10^{16} iones/ cm^2) y b) Cu^+ (5×10^{16} iones/ cm^2), antes de los tratamientos térmicos (STT) y después de calentar a 1100°C en AO y en AR.

Es difícil presuponer si los átomos de Ag y Cu difundieron a través de la sílica por gradiente de concentración o por fuerzas de arrastre. En cualquier caso, la magnitud de las pérdidas de material es muy elevada y en algunas muestras la pérdida fue total. Dada las dimensiones de las muestras ($\sim 5 \times 7 \text{ mm}^2$), es evidente que la movilidad de soluto a esas temperaturas es muy alta y debe ser en varios órdenes superior a la movilidad que se espera a esa temperatura según la relación de Arrhenius. Por ese motivo nos dimos a la tarea de estimar el coeficiente de difusión en las muestras implantada con Ag, suponiendo que el material se pierde por simple difusión. Para eso contábamos con los datos de concentración obtenidos por RBS en ciertos puntos de la muestra, luego de calentar a 1075°C . Todo lo que teníamos que hacer era resolver el problema de la difusión en dos dimensiones y encontrar numéricamente el valor

del coeficiente de difusión para el que la solución se aproximara más a los datos experimentales. En el apéndice B se expone el método de cálculo del coeficiente de difusión.

Al resolver el problema, nos percatamos de que los datos experimentales no seguían claramente un perfil de difusión, ver figura III.9. Eso nos lleva a pensar que la movilidad no era homogénea en la muestra. Dado que las implantaciones tienen cierto grado de inhomogeneidad, sobre todo en los bordes de la muestra, no nos resulta muy raro que una porción cortada de la muestra implantada, donde algún o algunos lados corresponden al borde, se comporte de forma inhomogénea. El coeficiente de difusión calculado a partir de los datos experimentales resultó ser $D \sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Si calculamos el coeficiente de difusión que se espera según la ley de Arrhenius a esa temperatura éste es $\sim 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Aparentemente, por encima de 1000°C en la matriz de sílica, específicamente en la zona implantada, ocurren cambios importantes en la estructura de la sílica responsables por la alta movilidad de los átomos de Ag y Cu. Este comportamiento para nosotros resultó ser inesperado y de hecho constituye un problema abierto.

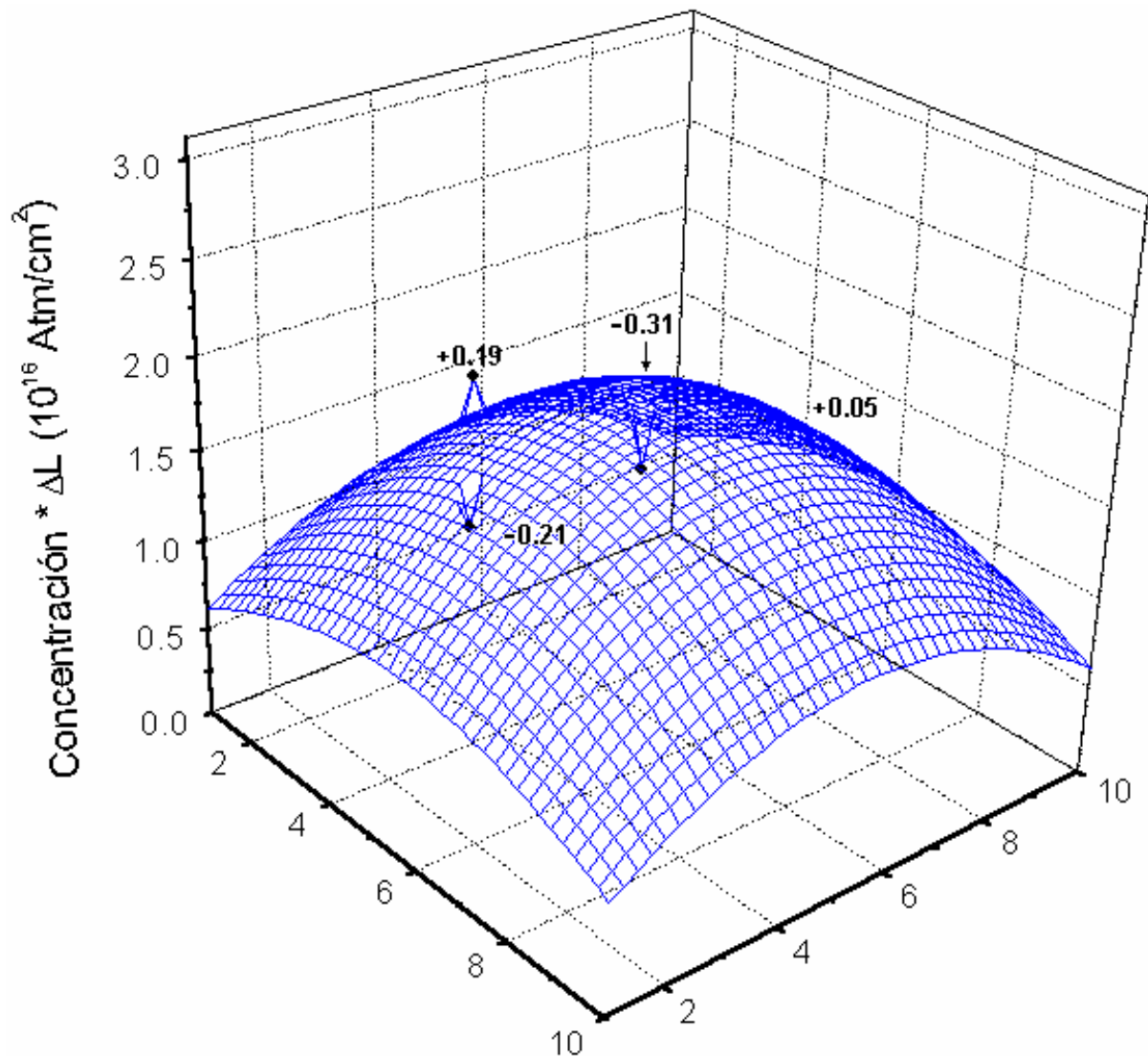


Figura III.9. Una solución al problema de difusión lateral en una muestra implantada con Ag^+ a la fluencia $3.1 \times 10^{16} \text{ iones/cm}^2$, después de calentarla en AR a 1100°C . En la figura se muestra el resultado de $\text{Concentración} * \Delta L$ (ΔL es el espesor de la zona implantada), además se señalan las diferencias con los puntos experimentales.

En la literatura hemos encontrado que en materiales amorfos (vidrios), en la vecindad de la temperatura de transición T_g , la difusividad puede cambiar en varios órdenes de magnitud [10]. En la referencia 10 los autores midieron la conductividad iónica en sistemas de vidrios en formación. En la figura III.10 se muestran estos resultados de la referencia 10. Según los autores este comportamiento se debe a que por encima de la temperatura de transición T_g , la estructura a través de la cual las partículas difunden varía con la temperatura debido a la expansión que tiene lugar en el líquido. Por debajo de la temperatura de transición, la estructura del vidrio es rígida y por lo tanto la movilidad sigue la ley de Arrhenius (como se puede ver en la figura III.10).

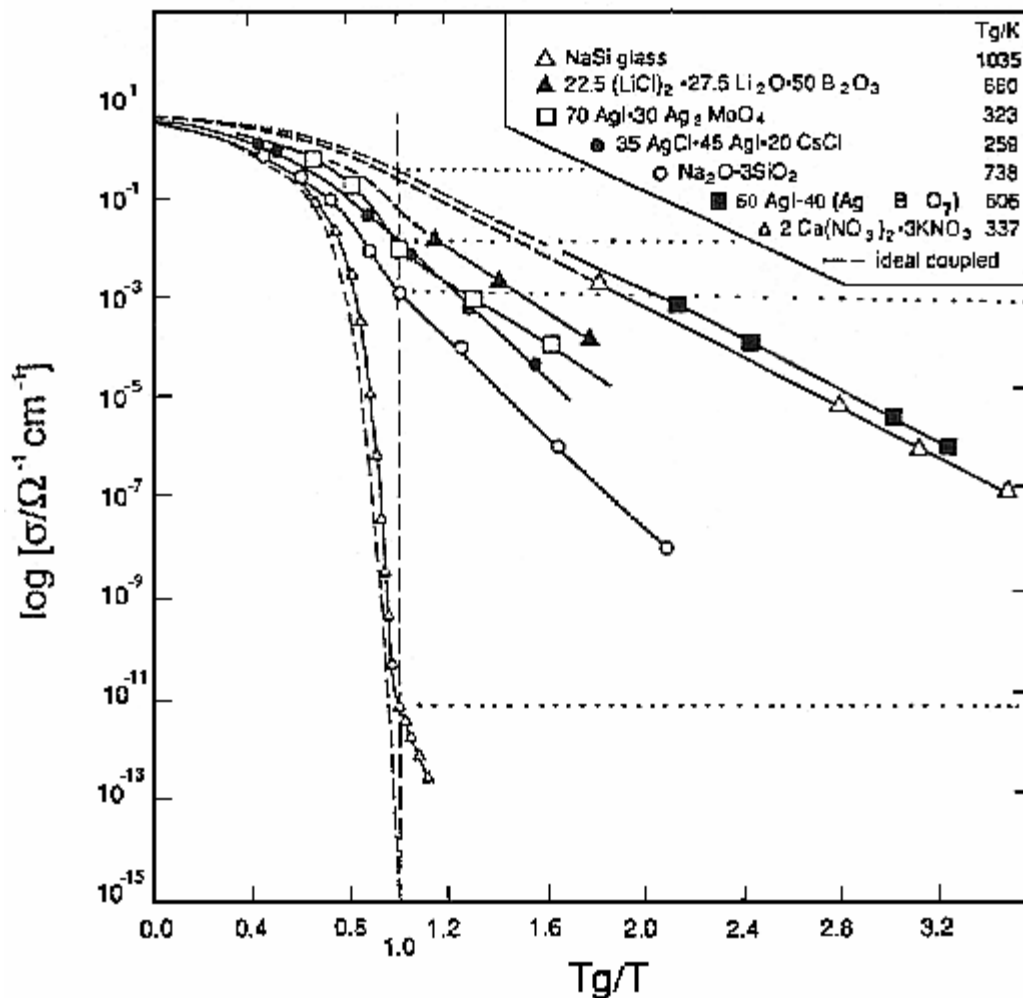


Figura III.10. Conductividad iónica en sistemas de vidrios en formación en el estado líquido o vítreo, tomado de la referencia 10.

La temperatura de transición de la sílica puede estar entre 1500 y 2000 K. Sin embargo, la presencia de impurezas puede provocar que esa temperatura disminuya. En nuestro caso habría que investigar el efecto de la presencia de átomos y cúmulos de Cu y Ag sobre la temperatura de transición de la sílica. También habría que estudiar el efecto de la presencia de vacancias, cúmulos de vacancias y oxígeno intersticial sobre esta temperatura. Esos defectos pudieran estar presentes en nuestras muestras. Hasta el momento no descartamos que en nuestras muestras ocurra el fenómeno de aumento de la difusividad en el intervalo de transición del material en la zona implantada cuando se calienta por encima de 1000°C. Por lo tanto, es un buen punto de partida para investigar este fenómeno. La búsqueda de la

explicación también tendría que tener en cuenta la mayor movilidad de Ag y Cu cuando se calienta en aire a cuando se calienta en atmósfera de H_2+N_2 y explicar por que no ocurre igual con los átomos de Au.

III.3. Distribución en profundidad

Para estudiar la distribución del metal implantado en la dirección de la implantación, implementamos una simulación numérica consistente en un método de Monte Carlo cinético en 3D. En el apéndice C se describe el método. Mediante esta simulación realizamos un estudio de la influencia de los defectos sobre el perfil de la distribución en profundidad del metal implantado.

En la simulación sólo tuvimos en cuenta dos tipos de defectos, éstos son las vacancias y los átomos autointersticiales. Como desconocemos a ciencia cierta la reactividad química de los átomos intersticiales de oxígeno con las especies implantadas, simplemente no la vamos a tener en cuenta. De estos defectos sólo vamos a considerar el campo de estrés que éstos generan a su alrededor. Estos campos actúan como fuerzas de arrastre sobre las partículas, por lo que la distribución espacial de defectos va a tener influencia sobre el desplazamiento neto de las partículas de soluto.

Dado que la interacción entre las vacancias y los átomos de metal intersticiales es atractiva, podemos describir a las vacancias como pozos de potencial de energía de estrés. Específicamente, de la parte de la energía de estrés que interviene en la migración de los átomos intersticiales. Un mínimo local de energía se produciría cuando el átomo de metal se aloja en el sitio de la vacancia. Por tanto las vacancias, en principio, pueden actuar como “trampas” de átomos metálicos y constituir centros de nucleación de cúmulos.

Así, los defectos vacancias y átomos intersticiales son introducidos en la simulación asignándole un campo de energía de estrés mediante la variable E_{adi} . La distribución espacial de los defectos y de los átomos intersticiales se comportan según los resultados de la simulación con TRIM (capítulo 1) como se muestra en la figura III.11.

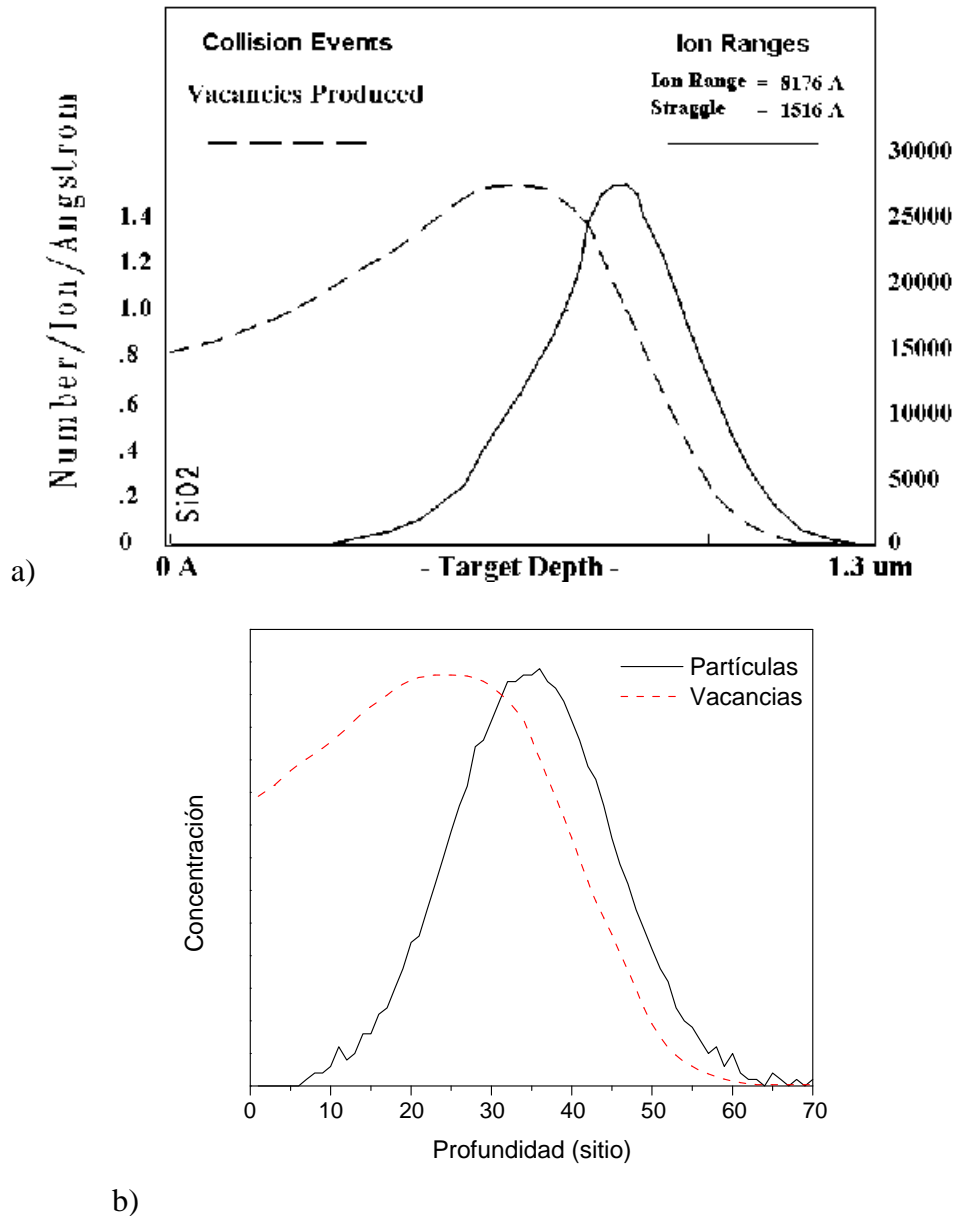
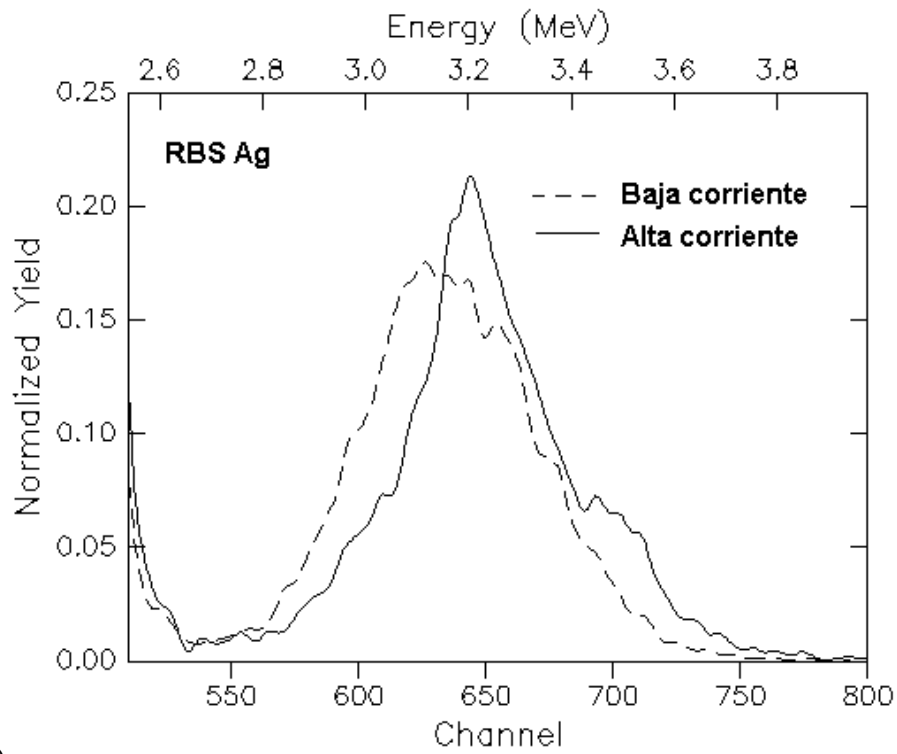


Figura III.11. Distribución en profundidad de defectos y de partículas implantadas, a) calculado con el TRIM, b) en la simulación por el método cinético de Monte Carlo en 3D. Las concentraciones de vacancias y de partículas en la simulación están representadas en el gráfico al mismo nivel solo por conveniencia visual, en principio sus magnitudes difieren.

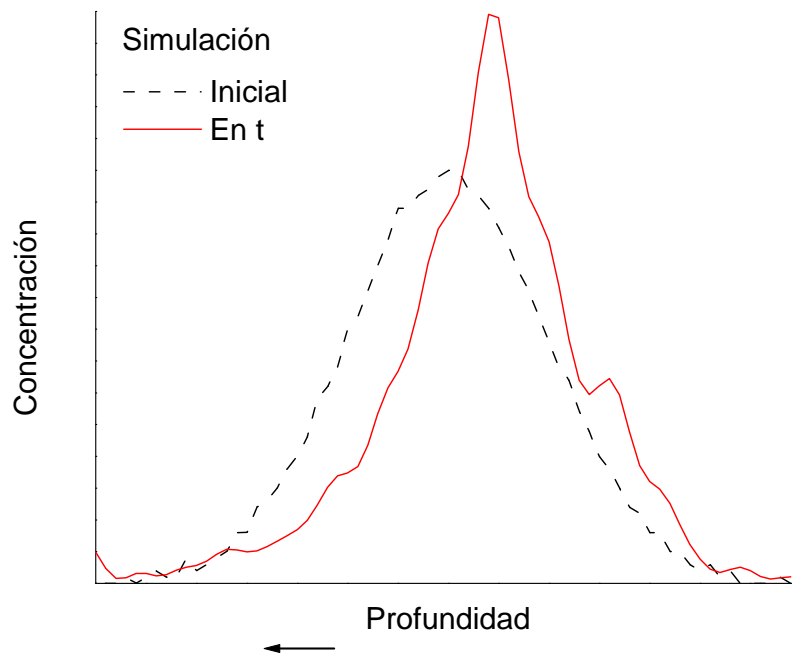
Si z es la dirección de implantación (perpendicular a la superficie de la muestra), entonces en los planos xy la distribución de partículas y vacancias es uniforme y aleatoria. Para los defectos autointersticiales la distribución en la dirección z es la misma que para las vacancias.

De las muestras implantadas a alta y baja corriente obtuvimos que después de la implantación la distribución en profundidad de Ag entre ambas resultó un poco diferente, ver figura III.12 a). Las diferencias más notables en la muestra de corriente alta con respecto a la de corriente baja son: la distribución en profundidad de Ag resultó bimodal (en la de corriente baja resultó aproximadamente gaussiana), el máximo de la distribución de Ag se encuentra corrido ligeramente hacia la superficie de implantación de la muestra y la distribución se estrechó en la zona de concentración más alta. Un resultado similar se obtiene con la simulación de Monte Carlo para cierta combinación de parámetros, como se muestra en la figura III.12 b). En la

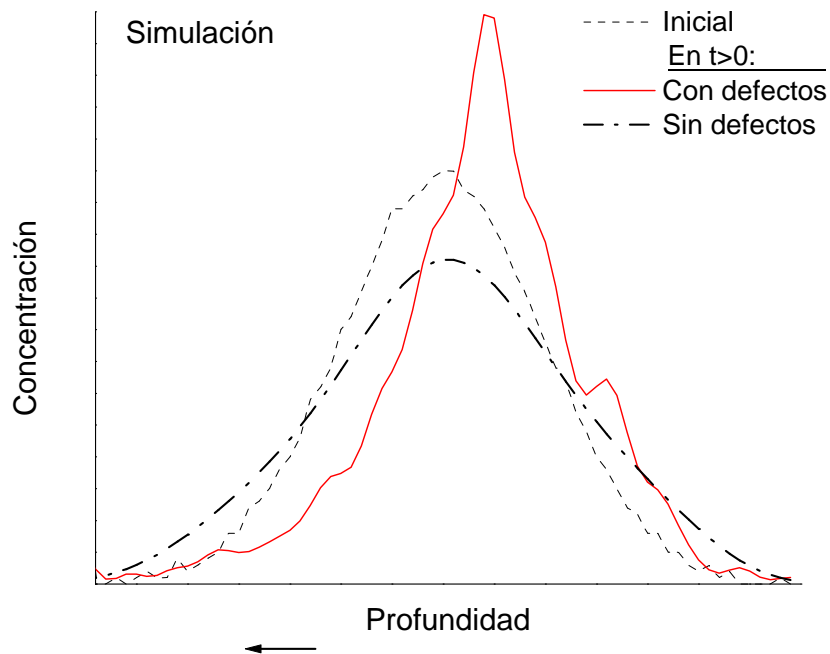
figura III.12 c) se muestra además el resultado de la simulación sin defectos. Se puede notar como en ese caso la distribución de partículas en profundidad sigue un esperado perfil de difusión.



a)



b)



c)

Figura III.12. a) Picos de Ag en espectros RBS de muestras implantadas a baja y alta corriente, b) Resultado de una simulación con el método cinético de Monte Carlo en 3D de la migración de partículas inicialmente distribuidas en profundidad según una gaussiana y con una distribución de defectos como la que se muestra en la figura III.11. c) Al resultado b) se le añadió el resultado de la simulación cuando no hay defectos.

En la simulación intervienen varios parámetros que definen el experimento. Con esos parámetros en principio nos podríamos acercar a lo que sucede en una muestra real. Entre los parámetros y los factores que afectan estos parámetros se encuentran:

- La energía de activación para el salto de un sitio a otro con sus variaciones aleatorias entre sitios adyacentes.
- La temperatura.
- La concentración de partículas
- La concentración y el gradiente de concentración de defectos
- La movilidad de los defectos
- La evolución de los defectos en el tiempo.
- La forma y la magnitud del campo de interacción de los defectos con las partículas difusoras.
- La magnitud de la energía de enlace de las partículas en un cúmulo en dependencia de su tamaño
- El tiempo del experimento, en este caso, el número promedio de saltos de las partículas.

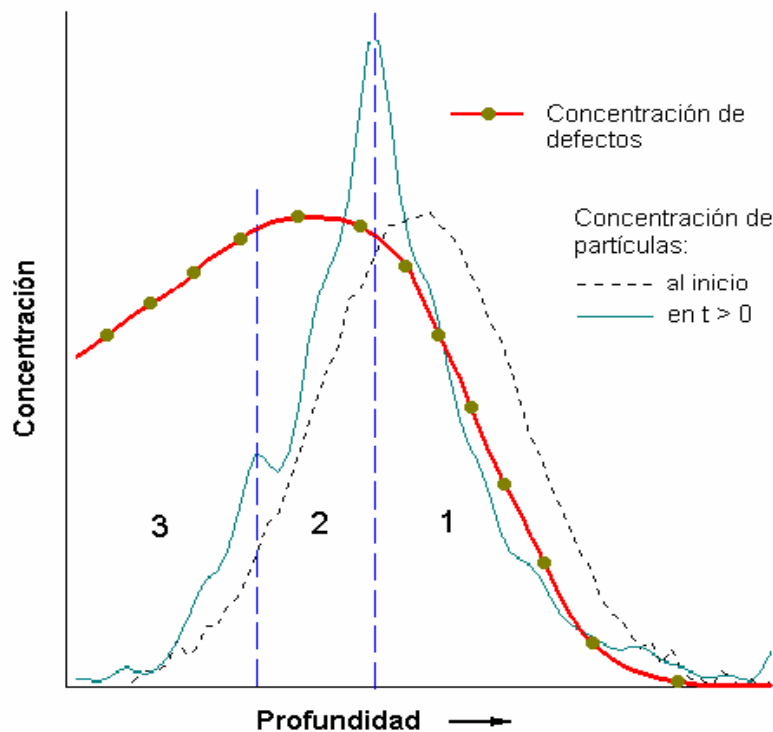
Son muchos los factores y parámetros que intervienen en la simulación, pero la mayoría de ellos se pueden determinar o estimar a partir de datos experimentales o de la teoría. En nuestro caso empleamos valores más o menos estimados a partir de datos experimentales pero mayormente probamos valores dentro del intervalo físicamente posible, buscando la similitud con los espectros de RBS. Eso le imprime un carácter muy preliminar a los resultados. Sin embargo, es claramente factible lograr el refinamiento de la simulación, por lo que continuaremos trabajando en ese sentido.

Pese a lo preliminar de los cálculos, de los resultados hemos extraído una explicación tentativa al origen del comportamiento bimodal de la distribución de Ag. Primeramente encontramos que la distribución en profundidad de defectos se puede dividir en 3 zonas principales. En la figura III.13 a) se muestran estas zonas. En la simulación, la distribución en profundidad de partículas se determina por los factores anteriormente señalados y en especial por: el gradiente de concentración, la temperatura, las fuerzas de arrastre definidas por los campos de potencial de atracción de los defectos y el atrapamiento de las partículas por los cúmulos y por los defectos. Entre estos factores destacan el gradiente de concentración y la fuerza de arrastre creada por los defectos, los cuales definen las tres zonas señaladas. De los campos de interacción de los defectos con la partículas se puede determinar el potencial de interacción medio en profundidad el cual sigue la misma forma, sólo que invertida, de la distribución en profundidad de defectos, ver figura III.13 b). Este campo genera una fuerza de arrastre media que está dada por el gradiente del campo. Por otro lado, el gradiente de concentración en función de la profundidad también juega un papel preponderante en la conformación de la distribución espacial de partículas con el tiempo. Cuando en la simulación se obtiene una distribución bimodal las zonas 1, 2 y 3 se caracterizan por lo siguiente:

zona 1: zona de máximo arrastre por los defectos, el campo de arrastre predomina sobre el gradiente de concentración de partículas, que se opone al arrastre en casi toda la zona excepto en el lado más a la superficie del máximo de concentración.

zona 2: El arrastre por los defectos es mínimo. En esta zona predomina el gradiente de concentración que provoca la difusión de las partículas en la dirección de la superficie implantada.

zona 3: El gradiente de concentración se opone al arrastre de los defectos pero la magnitud de ambos factores es comparable. En el caso de la distribución bimodal predomina levemente el gradiente de concentración.



a)

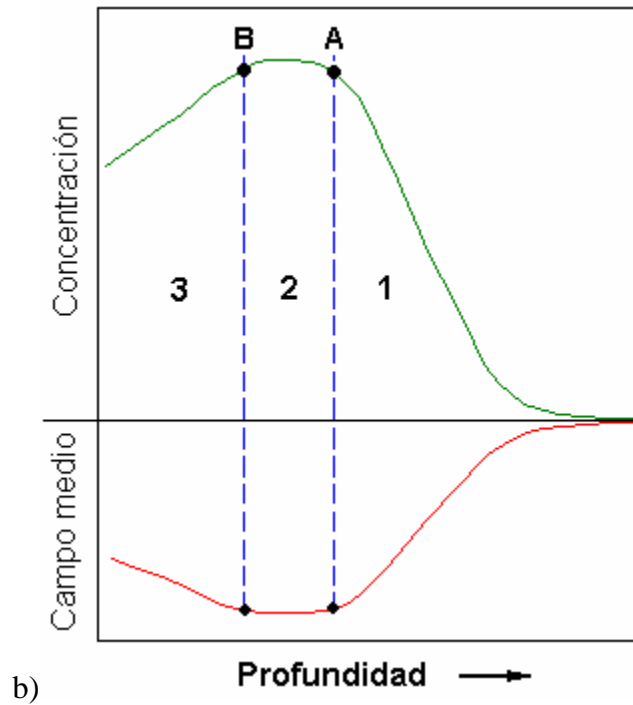


Figura III.13. a) Distribuciones en profundidad de partículas y defectos en la simulación. b) Esquema de las zonas principales donde predominan diferentes procesos en la migración de las partículas

Los puntos marcados con las letras A y B, ver figura III.13 b), señalan las profundidades a las que se forman los máximos locales en la distribución bimodal. Alrededor de estas profundidades, que coinciden con los límites de las zonas 1, 2 y 3, ocurren cambios importantes en la velocidad de migración en profundidad de las partículas. En la zona 1 aledaña al punto A el arrastre del campo medio generado por los defectos disminuye bruscamente lo que causa una disminución brusca de la velocidad de migración. Ese cambio brusco es el principal causante del acumulamiento de partículas alrededor del punto A. En la zona 2 aledaña al punto B ocurre algo similar cuando las partículas que difunden hacia la superficie, a causa del gradiente de concentración, son bruscamente retenidas por el campo medio de los defectos. De esa forma esa zona también se hace susceptible a la formación de un segundo lóbulo en la distribución en profundidad de partículas.

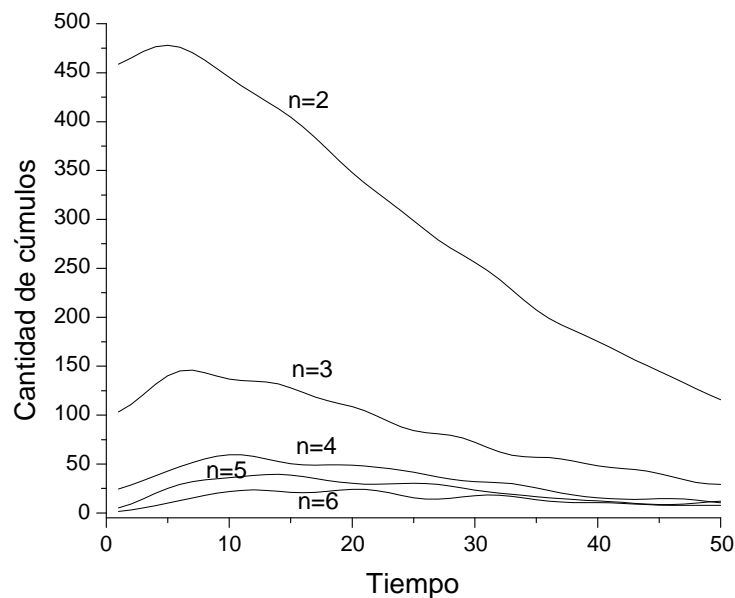
En el caso de la muestra implantada a baja corriente, pese a que la concentración de defectos es mayor que en la implantada a alta corriente, el perfil de concentración en profundidad se asemeja más a la gaussiana que resultaría si no ocurrieran procesos difusivos (ver figura III.12 a)). Eso nos indica que en esa muestra la temperatura durante la implantación se mantuvo suficientemente baja, de manera que la movilidad de Ag fue también muy baja. Es decir, en esa muestra los átomos de Ag migraron relativamente poco después de haber perdido totalmente el impulso que tenían antes de entrar a la muestra.

La similitud entre los resultados experimentales y los simulados es un fuerte argumento a favor de las suposiciones que hemos hecho en la simulación. Especialmente lo relacionado con el campo de atracción entre defectos y especies implantadas. Pero lo más fuerte es la evidencia de que la distribución espacial de los defectos creados durante la implantación interviene significativamente en la migración del soluto en la matriz. Lo cual finalmente se refleja en las propiedades ópticas del material, puesto que afecta la distribución de tamaños y la disposición espacial de los cúmulos.

III.4. Formación y crecimiento

La nucleación de cúmulos en una matriz ocurre espontáneamente cuando la concentración de soluto excede el límite de solubilidad en la matriz, el cual depende de la temperatura. Es a partir de ese punto que el balance del flujo de soluto favorece el crecimiento de cúmulos. Sin embargo en ese proceso no todos los cúmulos crecen. En la etapa inicial del proceso ocurre la nucleación máxima de cúmulos, pero de muy pequeño tamaño. La nucleación tiende a disminuir la concentración de soluto en la matriz por lo que el balance se va desplazando desfavoreciendo a los cúmulos más pequeños los cuales tienden a disolverse. En la figura III.14 a) se presenta la evolución de los cúmulos más pequeños, hasta de 6 átomos, obtenido de la simulación. Durante el proceso, en la medida que pasa el tiempo, le va tocando el turno a cada vez cúmulos más grandes de disminuir en cantidad. Mientras mayor sea el tamaño de los cúmulos más probabilidad tiene de sobrevivir y de crecer, gracias a la energía de enlace que aporta cada átomo del cúmulo. El proceso de crecimiento de los cúmulos más grandes a costa de los más pequeños comúnmente se denomina Ostwald ripening. El resultado de este proceso es la disminución con el tiempo de la cantidad de cúmulos y el aumento del tamaño medio de éstos. En la figura III.14 b) se muestra la evolución simulada de la cantidad de cúmulos con más de n partículas por cúmulo, hasta $n > 6$. El número total de cúmulos lo da la curva de $n > 1$. En la figura III.14 c), se muestra el tamaño medio de los cúmulos. Notar como crece con el tiempo a pesar de que el número total de cúmulos disminuye.

Este comportamiento de la evolución de la cantidad de cúmulos según su tamaño nos indica que a partir de cierto momento mientras más calentemos la muestra, la probabilidad de encontrar cúmulos moleculares va disminuyendo. Esto implica que estos cúmulos deben manifestarse ópticamente en etapas tempranas de formación y crecimiento de los cúmulos y su respuesta óptica alcanza un máximo. Si el proceso continúa por más tiempo la contribución óptica de estos cúmulos pequeños tenderá a desaparecer. Las bandas de absorción que hemos encontrado en el ultravioleta y que parecen estar asociadas a cúmulos moleculares tienen este mismo comportamiento a medida que las muestras son tratadas térmicamente.



a)

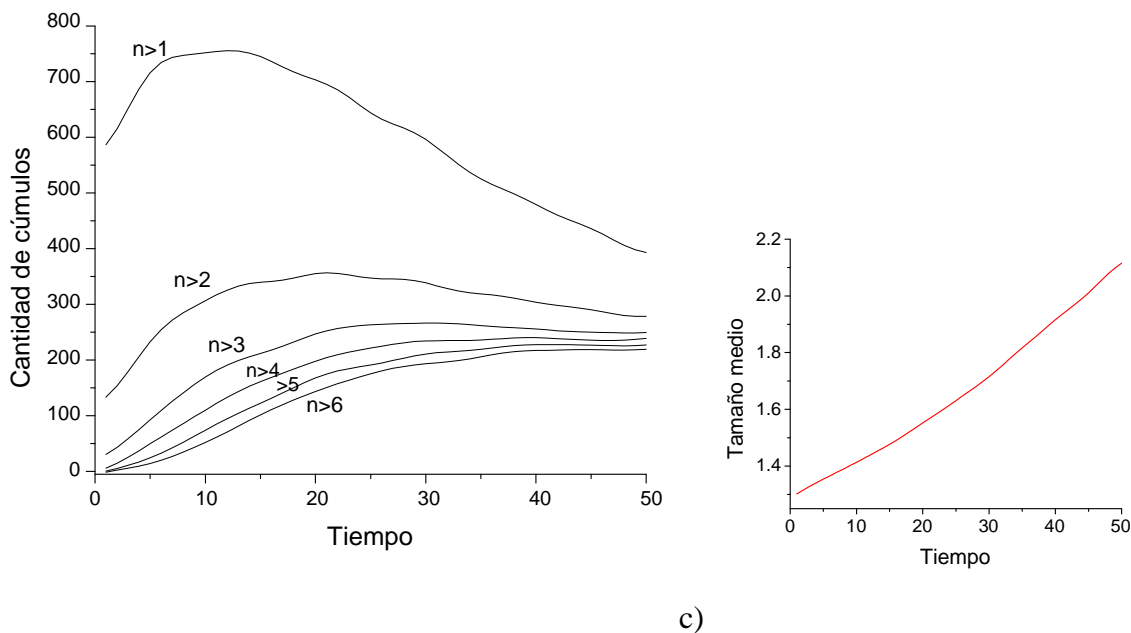
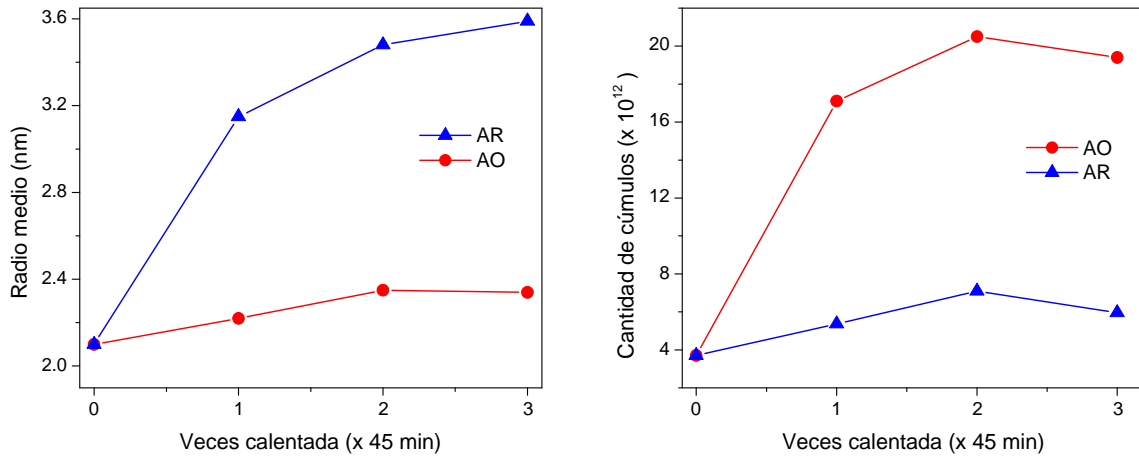


Figura III.14 Resultado de una simulación de a) evolución de la cantidad de cúmulos con tamaños menores que 6 átomos (n es la cantidad de átomos por cúmulo), b) evolución de la cantidad total de cúmulos de más de n átomos (hasta $n=6$), c) evolución del tamaño medio de los cúmulos.

La nucleación puede ser **homogénea** que es cuando los átomos de soluto actúan como centros de nucleación, o **heterogénea** que es cuando otros agentes actúan como centros de nucleación. En principio los dos mecanismos se pueden presentar y la contribución de cada uno depende en gran medida de la matriz.

Contribución de la atmósfera de calentamiento

Al calentar las muestras implantadas con Ag^+ notamos que existen diferencias notables, en cuanto a la formación de cúmulos, entre las que se calientan en AO y las que se calientan en AR. En AO se forman mayor cantidad de cúmulos que en AR, pero a su vez el tamaño de los cúmulos es menor en AO. En la figura III.15 se muestra como evoluciona, en muestras implantadas con Ag^+ , el tamaño y la cantidad de cúmulos con las veces que se calentaron a $230^{\circ}C$ en AR o en AO. Estos valores se determinaron a partir de los espectros de extinción y de los resultados de RBS como hemos descrito anteriormente.



a) b)
 Figura III.15. Radio medio y cantidad de cúmulos en función de las veces que se calentaron dos muestras implantadas con Ag^+ (3.1×10^{16} ions/cm²) en AR o en AO a 230°C.

El estudio de este fenómeno mediante la simulación nos sugiere que el comportamiento que se muestra en la figura III.15 se debe a que la nucleación en las muestras es predominantemente heterogénea. De esa forma se garantiza que la cantidad de centros de nucleación rija la cantidad de cúmulos que quedan en la muestra después de calentar y que el tamaño medio de éstos disminuya con el aumento de la cantidad de centros de nucleación. Esto quiere decir que en la muestra real los cúmulos deben formarse más fácilmente alrededor de un centro de nucleación que alrededor de átomos libres de soluto. Esa condición le exige a los centros de nucleación al menos dos características:

- (1) estos centros deben ser capaces de atraer hacia sí los átomos de soluto que están a su alrededor hasta cierta distancia más allá de los sitios primeros vecinos.
- (2) la probabilidad de que un átomo de soluto escape a la atracción del centro de nucleación debe ser notablemente menor a que escape de la atracción del enlace con otro átomo de soluto.

Para ejemplificar, probemos la simulación con dos configuraciones distintas de centros de atrapamiento. En el primer caso el centro de atrapamiento es un pozo de potencial que sólo ocupa un sitio de la red de cubos y en el segundo éste se extiende a los sitios vecinos con una dependencia del inverso de la distancia (ver figura III.16).

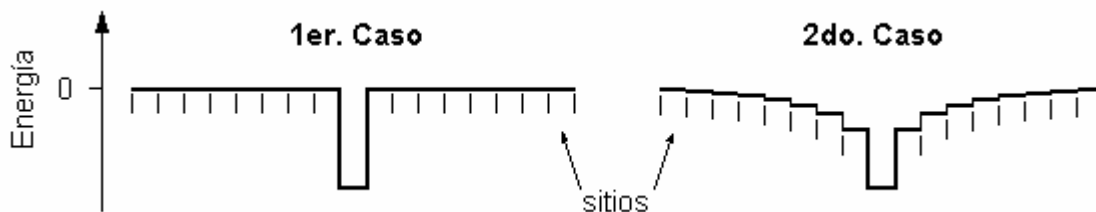
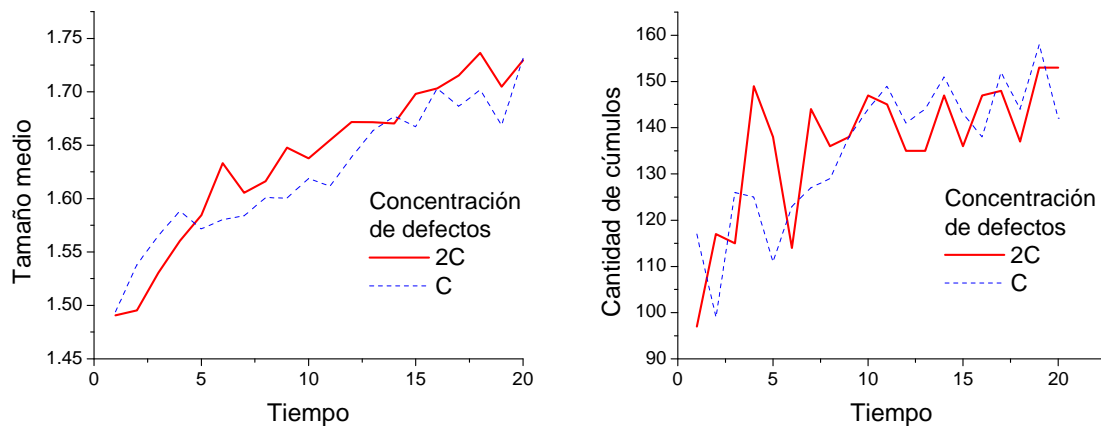


Figura III.16. Dos configuraciones distintas de centros de atrapamiento.

La primera configuración es la misma que la de la nucleación homogénea (nucleación entre partículas de soluto), sólo que la profundidad del pozo es mayor que la energía de enlace entre

dos partículas (2da característica). Con el segundo caso le conferimos al centro de atrapamiento las dos características del centro de nucleación.

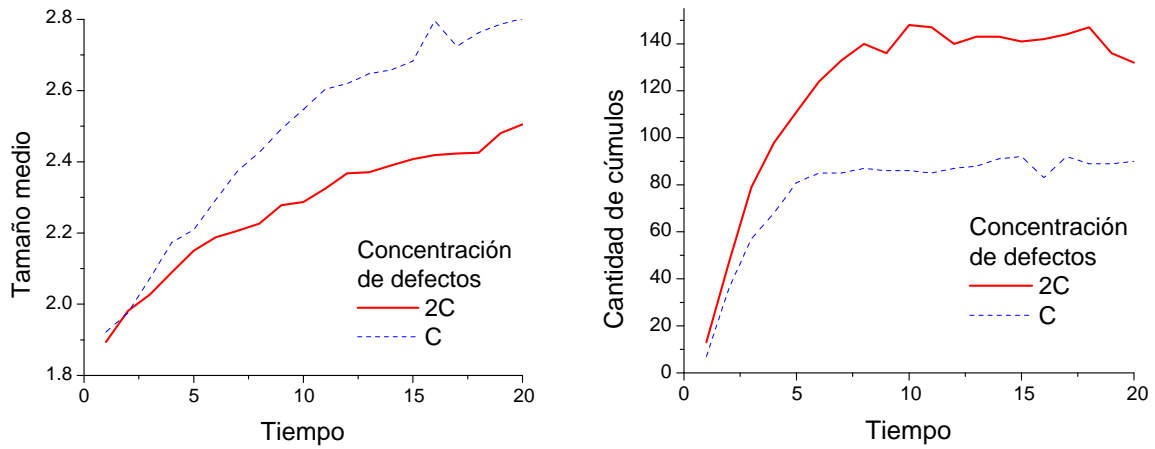
En AO la concentración de centros de atrapamiento es mayor que en AR. Ésto como vimos anteriormente se entiende sobre la base de que el hidrógeno difundido en la matriz debe reducir el atrapamiento de los átomos de Ag por la red. En base a eso probamos la simulación con dos concentraciones distintas de centros de atrapamiento C y 2C. La concentración 2C haría el papel de AO y la concentración C el de AR. De la simulación obtuvimos magnitudes equivalentes al radio medio de los cúmulos y a la cantidad, para comparar con la figura III.15. El tamaño de los cúmulos está dado por $n^{1/3}$, donde n es la cantidad de partículas en el cúmulo. En la figura III.17 se muestran los resultados del cálculo cuando se usa la primera configuración de centro de atrapamiento de la figura III.16.



a) b)
 Figura III.17. Tamaño medio y cantidad de cúmulos obtenidos por simulación, cuando se usa la primera configuración de centro de nucleación para dos concentraciones distintas de defectos.

Evidentemente el comportamiento es diferente al de la figura III.15. En la figura III.17 sólo se muestra el resultado de la simulación para una combinación dada de parámetros. En principio para otra combinación el resultado puede ser diferente. Nosotros experimentamos con muchas combinaciones y llegamos a la conclusión de que la primera configuración no garantiza el comportamiento del tamaño medio y de la cantidad de cúmulos que se observa en las muestras calentadas en AO y en AR. Para esta configuración con frecuencia los cúmulos crecen más donde la concentración de cúmulos es mayor.

El resultado de la simulación cuando se usa la segunda configuración de centro de atrapamiento, sí tiende más al comportamiento de las muestras calentadas en AO (2C) y en AR (C). En la figura III.18 se muestra el resultado cuando se emplea la segunda configuración. Se puede notar la semejanza con la figura III.15. Exceptuando la forma de los centros de atrapamiento, los parámetros que se usaron fueron los mismos que para la primera configuración. Hay que señalar que esta forma de los centros de atrapamiento contribuye al crecimiento de los cúmulos.

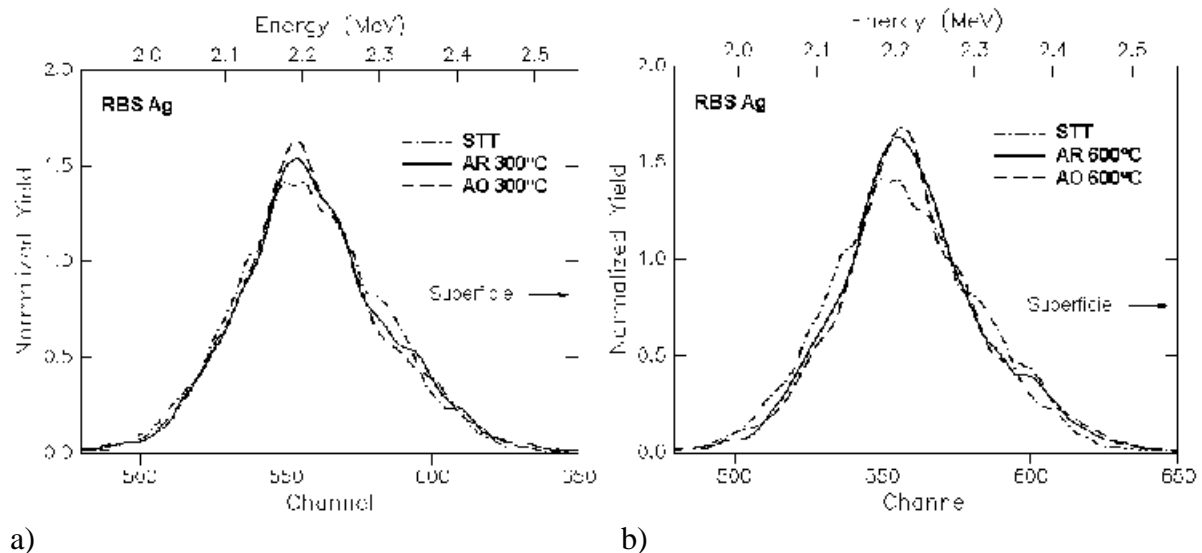


a) b)
 Figura III.18. Tamaño medio y cantidad de cúmulos, cuando se usa la segunda configuración de centro de nucleación para dos concentraciones distintas de defectos.

Esta última forma de centro de atrapamiento es también la que empleamos para obtener la distribución bimodal de la concentración de partículas. La coincidencia en comportamiento de la simulación con los resultados experimentales refuerza el esquema de los defectos, con un campo de atracción asociado, actuando como centros de nucleación y como origen de un campo de arrastre sobre los átomos de soluto. Por otra parte la poca interacción electrostática de los átomos neutros de Cu, Ag y Au conduce a considerar seriamente a las vacancias de oxígeno, con el campo de estrés asociado, como los responsables de esos efectos.

Efecto de la atmósfera de calentamiento sobre la distribución en profundidad de Ag

Si la atmósfera de calentamiento afecta la evolución de los defectos y a su vez los defectos ejercen atracción sobre los átomos de soluto, entonces de acuerdo a lo obtenido hasta este momento, la distribución en profundidad también debe afectarse con la atmósfera de calentamiento. Eso puede comprobarse en la figura III.19. La figura corresponde al calentamiento de muestras implantadas con Ag^+ (3×10^{16} iones/cm²) que fueron calentadas por 45 min a 300°C, 600°C y 900°C por separado.



a) b)

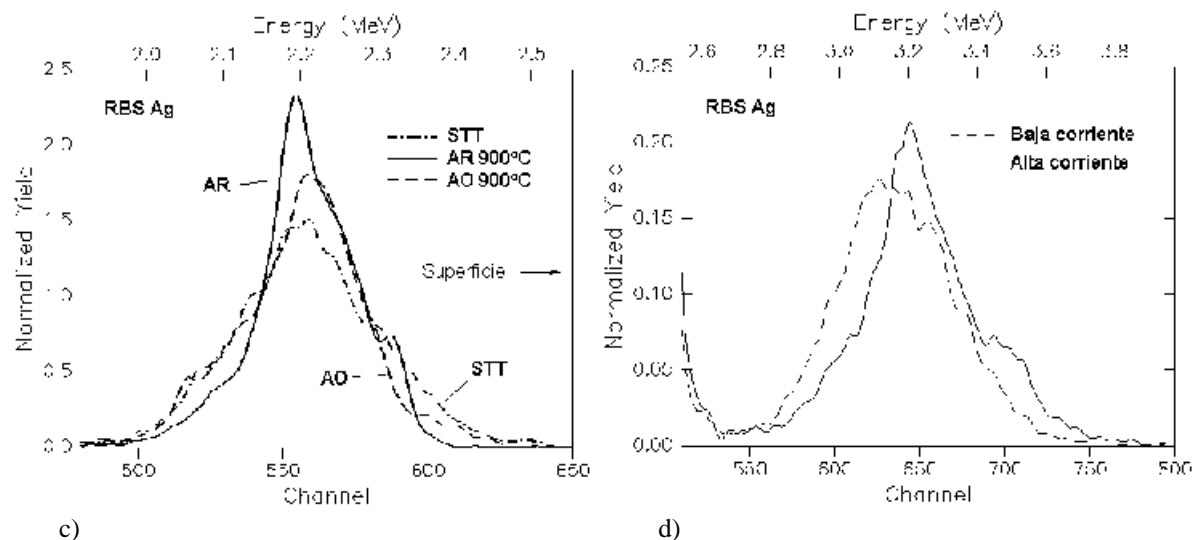


Figura III.19. Espectros RBS de muestras implantadas con Ag^+ (3×10^{16} iones/ cm^2) que fueron calentadas por 45 min a: a) 300°C, b) 600°C y c) 900°C por separado. La figura d) son los espectros RBS de muestras implantadas con Ag^+ ($\sim 3 \times 10^{16}$ iones/ cm^2) con corriente alta y con corriente baja.

En la figura III.19 a) y b) se observa que hasta 600°C el comportamiento del perfil de distribución de Ag en profundidad es muy similar en ambas atmósferas. Se puede notar que el perfil ya tiende a la distribución bimodal y en AO se encuentra ligeramente mejor definida que en AR. Ese comportamiento concuerda con la suposición de que el hidrógeno difundido en la matriz reduce el efecto de los campos de estrés sobre los átomos de soluto. Cuando se calienta a 900°C los perfiles de distribución se hacen notablemente diferentes entre ambas atmósferas. Solo en AR el perfil se aproximó al bimodal, en AO la zona más profunda de la distribución permaneció casi inmóvil. A esa temperatura esperamos una rápida disminución de defectos en AO y la influencia del aire difundido proveniente de la atmósfera de calentamiento. En cambio en AR esperamos que el hidrógeno retarde la recuperación de los enlaces Si-O-Si en la matriz, por recombinación de pares de Frenkel. Así en AR el perfil de distribución en profundidad de defectos debe conservar una forma más parecida a la de la muestra recién implantada. A diferencia de lo que ocurre al calentar la muestra en atmósfera, la muestra que se implanta se calienta al vacío dentro de la cámara de implantación. En esas condiciones en la muestra existe el perfil de distribución en profundidad de defectos de la figura III.11 y alta temperatura. Por lo tanto la distribución en profundidad de Ag resulta diferente (figura III. 19 d)) a cuando se calienta en atmósfera a alta temperatura (figura III. 19 c)). Las diferencias en la figura III.19 también refuerzan la suposición de que son los defectos y su interacción con la atmósfera de calentamiento difundida en la muestra los responsables de las variaciones en el perfil de concentración en profundidad de las especies implantadas.

III. Referencias

- [1] A. L. Stepanov and D. E. Hole, Recent Res. Devel. Applied Phys., **5** (2002): 1-25 ISBN: 81-7895-047-2.
- [2] N. Matsunami and H. Hosono, Appl. Phys. Lett. **63** (15) (1993).
- [3] D. L. Griscom, J. Appl. Phys. **58** (7), 2524 (1985).
- [4] M. Vitiello, N. Lopez, F. Illas, G. Pacchioni, J. Phys. Chem. A **104** (2000) 4674-4684.
- [5] A. Oliver, J.C. Cheang-Wong, J. Roiz, J.M. Hernández, L. Rodríguez-Fernández, A. Crespo. NIM in Phys. Res. B **175-177** (2001) 495-499
- [6] R. J. Borg and G. J. Dienes, “*An introduction to Solid State Diffusion*”, Academic Press 1988.
- [7] Jean Philibert, “*Atom movements-Diffusion and mass transport in solids*” (Les Éditions de Physique 1991).
- [8] G. W. Arnold, J. of Applied Phys, **46**, No. 10 (1975) 4466-4473.
- [9] G. W. Arnold, J. Non-Cryst. Solids **179** (1994) 288-299.
- [10] J. Shao and C. A. Angell, “*Diffusion in amorphous materials*”, Proceedings of an international symposium held in Pittsburg, Pennsylvania on October 18-19, 1993 (A publication of the Minerals, Metals & Materials Society, 1994).

Conclusiones

En este trabajo logramos obtener nanocúmulos de Cu, Ag y Au embebidos en matriz de sílica de alta pureza por el método de implantación iónica y tratamientos térmicos, en atmósfera oxidante (aire) y en atmósfera reductora (H_2+N_2). A las muestras se les hizo seguimiento por extinción óptica en el intervalo de longitudes de onda de 200 a 800 nm. En los espectros de extinción se identificaron, basándonos en cálculos por la teoría de Mie, las características asociadas a la absorción óptica de cúmulos metálicos de Cu, Ag y Au. A través del ancho a la semialtura de la banda del plasmón de superficie se logró estimar el tamaño medio de los cúmulos en función de los tratamientos térmicos. La técnica RBS conjuntamente con la simulación con el software TRIM nos permitió determinar la concentración de especies de Cu, Ag y Au en función de la profundidad en diferentes momentos de los experimentos. En general se pudo hacer seguimiento de los defectos paramagnéticos con los tratamientos térmicos por la técnica EPR. Algunas muestras implantadas con Ag^+ fueron analizadas por espectroscopía infrarroja de reflectancia con la que se encontraron diferencias entre las muestras calentadas en ambas atmósferas. Esta técnica además permitió examinar cualitativamente el daño creado por implantación en las muestras. Una muestra implantada con Ag^+ fue vista al microscopio electrónico y se pudo comprobar la formación de cúmulos y corroborar la validez de la estimación por el método óptico de las dimensiones de los cúmulos.

Del análisis de los resultados experimentales llegamos a las siguientes conclusiones:

En cúmulos de Cu, Ag y Au embebidos en sílica inferiores a 10 nm de diámetro, aparecen en los espectros de extinción óptica varias características que evidencian la manifestación de fenómenos cuánticos asociados al tamaño de cúmulo. Las más evidentes son el ensanchamiento y el corrimiento de la banda del plasmón de superficie. Los corrimientos dependen de la atmósfera de calentamiento y de la temperatura.

Después de la implantación, durante la formación y crecimiento de cúmulos de Ag, la estructura de niveles electrónicos en los cúmulos presenta diferencias notables respecto a Ag bulto. La evidencia más notable es un fuerte corrimiento al azul de la banda del plasmón. Nuestros resultados apuntan fuertemente hacia efectos cuánticos superficiales y de tamaño de cúmulo como los responsables de estas diferencias.

La atmósfera de calentamiento afecta las propiedades ópticas de los cúmulos. En AR la banda del plasmón asociada a los cúmulos tiende a estar corrida ligeramente hacia el azul con respecto a esa banda cuando se calienta en AO. También la absorción en el ultravioleta en cúmulos de Ag se reduce cuando se calienta en AR con respecto a cuando se calienta en AO. Pensamos que ese resultado se debe a que la estructura de niveles electrónicos en los cúmulos se ve afectada por la presencia en su interior de hidrógeno intersticial.

Cuando se calienta en AO a 800°C o más, la banda del plasmón asociada a cúmulos de Ag (radio < 5 nm) se corre hacia el rojo con respecto a 400 nm, que es la longitud de onda esperada para el máximo de la banda del plasmón en cúmulos menores de 10 nm de

Conclusiones

diámetro. Pensamos que eso se debe a la interacción del aire difundido en la muestra con la superficie de los cúmulos.

En la zona ultravioleta en etapas tempranas de formación y crecimiento de los cúmulos, que es cuando existen muchos cúmulos de tamaño muy pequeño, aparecen bandas de absorción que parecen estar asociadas a cúmulos moleculares. La banda aparece centrada en el caso de: Cu en ~ 220 nm, Ag en ~ 217 nm y Au en ~ 200 nm.

Cuando se calientan las muestras en AR a 800°C o más, aparece una banda ancha de absorción centrada entre 240 y 262 nm que está asociada a defectos de la matriz de sílica relacionados con hidrógeno.

Producto de la implantación de iones la matriz absorbe en todo el rango de longitudes de onda medido (190-2500 nm). Creemos que esta absorción se debe a conductividad por huecos en la matriz. Los huecos pensamos que se forman por la transferencia de electrones de la banda de valencia de la matriz a niveles asociados a defectos, creados durante la implantación o formados a partir de éstos durante los tratamientos térmicos. Se requiere de hacer más experimentos, como por ejemplo de medición de conductividad en las muestras, para determinar la naturaleza de esa absorción.

La formación de cúmulos es predominantemente heterogénea. Es decir, está dominada por centros de nucleación constituidos por defectos de la matriz. Nuestros resultados sugieren que estos defectos son principalmente vacancias de oxígeno las cuales tienen un campo de estrés asociado.

De acuerdo a lo anterior, el resultado de la formación y crecimiento de cúmulos es afectado por la atmósfera de calentamiento en la medida que esta atmósfera afecta la concentración o la interacción de estos defectos con los átomos de soluto. La dinámica de nucleación y crecimiento de los cúmulos a una temperatura dada la determina principalmente la concentración de centros de nucleación.

El hidrógeno de la atmósfera de calentamiento AR difundido en la muestra provoca que la concentración de centros de nucleación disminuya, debido a que el hidrógeno también interacciona con los defectos. Sin embargo, en esta atmósfera la concentración de defectos en general disminuye más lentamente que en AO.

En las etapas iniciales de formación de cúmulos de Ag y Cu, se forman mayor cantidad en las muestras calentadas en AO que en AR. Esto se debe a la mayor concentración de centros de nucleación al calentar en AO que en AR y a que la difusividad de Ag y Cu es suficientemente alta como para nuclearse en estos centros de nucleación. En el caso del Au por tener menor difusividad, el atrapamiento de los defectos reduce la nucleación. Por ese motivo al calentar en AO se forman menos cúmulos que en AR.

Cuando la temperatura de calentamiento supera los 1000°C en las muestras implantadas con Cu y Ag la difusividad puede aumentar en varios órdenes de magnitud. En las muestras implantadas con Ag^+ se estimó que el aumento en la difusividad puede ser de 10 órdenes de magnitud. La difusividad efectiva en esas condiciones es mayor en las muestras calentadas

Conclusiones

en aire que en AR. Este fenómeno se debe a cambios estructurales en la matriz a esas temperaturas pero aun hace falta realizar experimentos para comprobarlo.

La distribución en profundidad bimodal de átomos de Ag es consecuencia principalmente de la distribución en profundidad de defectos con un campo de atracción asociado y de la difusión por gradiente de concentración de soluto.

Las propiedades ópticas del material dependen también de la atmósfera de calentamiento en la medida que ésta afecta la formación y crecimiento de cúmulos.

Muchas cosas han quedado pendientes en este trabajo pero hemos avanzado al menos hasta una primera etapa de reconocimiento de los fenómenos. En lo que sigue se requiere de hacer experimentos más específicos, encaminados a descifrar fenómenos tales como:

1. la interacción de oxígeno atómico y molecular con los cúmulos
2. el efecto en las propiedades ópticas del hidrógeno intersticial en los cúmulos
3. la conductividad por huecos en la matriz
4. las propiedades ópticas de cúmulos moleculares de Cu, Ag y Au
5. la identificación de los defectos que producen la banda ancha de absorción en el UV
6. la interacción del campo de estrés de las vacancias con los átomos intersticiales
7. los cambios en la estructura de la matriz a temperaturas superiores a 1000°C en dependencia del estado de la zona implantada.

Obviamente los experimentos que se realicen deberán ir a la par con estudios teóricos de esos fenómenos para poder llegar a conclusiones finales. Por otro lado, continuaremos mejorando la simulación por el método de Monte Carlo cinético en 3D. Por lo pronto se requiere de introducirle a la simulación valores más realistas de los parámetros, acordes con los experimentos que hemos realizado. La simulación también puede ser utilizada como herramienta para comprender la acción de la atmósfera de calentamiento y en ese sentido continuaremos trabajando.

La conclusión general de la tesis es que en el método de implantación iónica y tratamientos térmicos hay que prestarle mucha atención a la evolución de los defectos en la matriz. En la literatura no se encuentran estudios sobre estos materiales obtenidos por implantación iónica donde se hayan tenido en cuenta, más allá de una simple mención, los defectos. Nuestros resultados sin embargo son un llamado de atención sobre este problema. Otros métodos de obtención del material que no impliquen radiación ionizante tal vez no requieran de tener demasiado en cuenta a los defectos. Esto último debido a que en esos métodos la concentración de defectos no es muy importante porque se forman mayormente por procesos termodinámicos. Con el método de implantación iónica se producen concentraciones de defectos superiores a las de equilibrio en la matriz que tienen un peso considerable en los procesos de formación y en las propiedades ópticas resultantes.

Apéndice A.

Efecto de la compresión de la estructura sobre la frecuencia de plasma de los electrones de conducción

La frecuencia de plasma de los electrones de conducción depende de la masa efectiva de estos electrones en el nivel de Fermi y de la densidad de electrones libres según la expresión

$$\omega_p = \left(\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_{ef}} \right)^{1/2},$$

como se describe en el capítulo 2. Esos dos parámetros en principio varían con la compresión de la estructura del cúmulo. En el epígrafe II.1 del capítulo 5 obtuvimos que la densidad de electrones de conducción aumenta al disminuir el parámetro de red, lo que conlleva al aumento de la frecuencia de plasma. Quedaría por analizar el efecto neto sobre la frecuencia de plasma al incluir la variación de la masa efectiva de los electrones de conducción.

En el caso de los metales nobles Cu, Ag y Au, la banda de conducción es s-p. Esta banda tiene una forma aproximadamente parabólica en el espacio de las k. Para analizar a grosso modo que sucede con la masa efectiva de los electrones de conducción, vamos a tomar la relación de dispersión parabólica.

$$E(k) = c \cdot k^2$$

Si reducimos el parámetro de red de a a a' , tenemos que esta expresión cambia a

$$E'(k) = c' \cdot k^2.$$

La masa efectiva se define como

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E(k)}{dk^2}}$$

Aplicando la definición obtenemos

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2c} \text{ y } m^{*'} = \frac{\hbar^2}{2c'}.$$

El factor de aumento o disminución del cuadrado de la frecuencia de plasma que introduce la variación de la masa efectiva es

$$fm = \frac{m^*}{m^*} = \frac{c'}{c}$$

En una red cúbica lejos del borde de la banda, c es aproximadamente proporcional a βa^2 , donde β es la energía de salto del electrón al primer vecino y a es el parámetro de red. Desarrollando, tenemos

$$fm = \frac{\beta' a'^2}{\beta a^2}$$

Asumamos que para disminuciones del parámetro de red inferiores al 2%, la variación de β es suficientemente pequeña. Si desarrollamos β' en términos de $\Delta a/a$ hasta el primer orden, obtenemos para fm

$$fm = \frac{\left(\beta + b \frac{\Delta a}{a}\right)(a - \Delta a)^2}{\beta a^2} = \left(1 + \frac{b}{\beta} \frac{\Delta a}{a}\right) \left(1 - \frac{\Delta a}{a}\right)^2.$$

El término $\left(1 - \frac{\Delta a}{a}\right)^2$ es menor que 1, o sea, reduce la frecuencia de plasma. Analicemos el primer término. Normalmente si reducimos el parámetro de red por debajo del valor en el equilibrio (metal bulto), el módulo de la energía β aumenta, por lo que el factor $\frac{b}{\beta}$ debe ser mayor que cero. Por lo tanto, el primer término aumenta la frecuencia de plasma.

Tratemos de analizar el efecto neto. El factor de aumento del cuadrado de la frecuencia de plasma por el aumento de la densidad de electrones de conducción es

$$fa = \left(1 - \frac{\Delta a}{a}\right)^{-3}.$$

El efecto neto es entonces

$$fa \cdot fm \approx \left(1 + \frac{b}{\beta} \frac{\Delta a}{a}\right) \left(1 - \frac{\Delta a}{a}\right)^{-1} > 1.$$

Esto quiere decir que con la reducción del parámetro de red en el cúmulo, la frecuencia de plasma debe aumentar.

Apéndice B.

Método de cálculo de la difusividad lateral en una muestra implantada con Ag⁺ después de calentar a 1075°C en AR.

El problema consistía en estimar el coeficiente de difusión en una muestra implantada con Ag⁺, la cual fue calentada secuencialmente en atmósfera de H₂+N₂ desde 300°C hasta temperaturas por encima de 1000°C. En este caso contábamos con datos de concentración de Ag en 4 puntos de la muestra, medidos por RBS, después de calentar a 1075°C. Antes de esta temperatura a simple vista la muestra se notaba homogénea.

Si podemos resolver el problema de la difusión en una muestra con las dimensiones de la muestra real (5×7 mm), en principio podemos hacer un estimado del coeficiente de difusión D . De acuerdo con los resultados de RBS el movimiento importante de Ag fue lateral por lo que se puede aproximar el problema a la difusión en dos dimensiones. De lo que se trata es de resolver la ecuación de Fick para la difusión en 2D:

$$\frac{\partial}{\partial t} C(r,t) = D \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} C(r,t) + \frac{\partial^2}{\partial y^2} C(r,t) \right)$$

donde r representa los puntos x,y de una superficie plana con las dimensiones de la muestra, t es el tiempo. Estamos considerando que la muestra es homogénea, por lo que D no depende de la posición.

Las condiciones de frontera son

$$-D \frac{\partial}{\partial r} C(r_F, t) = A \cdot C(r_F, t)$$

Es decir, que el flujo hacia fuera de átomos de soluto en cualquier punto de la frontera r_F de la muestra es proporcional a la concentración de soluto en el punto r_F . El parámetro A es la constante de proporcionalidad.

Para simplificar aun más el problema consideramos que en la muestra no existen cúmulos, sino que todas las partículas que difunden se encontraban disueltas. En ese caso la condición inicial es

$$C(r,0) = C_0,$$

C_0 es la concentración de soluto en $t=0$ y vamos a considerarla constante en toda la muestra. La fluencia de la muestra real medida por RBS es 3.1×10^{16} iones/cm². Para resolver el problema de la difusión podemos obviar el espesor en la dirección z de la distribución de Ag y tomar como valor inicial de concentración 3.1 (eliminamos también el factor 10^{16} para mayor comodidad). De esta forma es más cómodo el cálculo puesto que de

RBS sólo podemos evaluar con precisión la magnitud at/cm^2 en los puntos experimentales y no la concentración real.

El problema de la difusión lo resolvimos numéricamente con un esquema en diferencias finitas. De manera que obteníamos los valores de C al cabo del tiempo t (el tiempo de calentamiento en el experimento fue aproximadamente de 0.6 horas), en los puntos (x_i, y_m) de una malla que en nuestro caso la tomamos de 20×20 cuadrículas.

La estimación del coeficiente de difusión la hicimos encontrando los valores de los parámetros que minimizan la siguiente expresión

$$\sum_i [S_i(D, A) - S_{\text{exp}_i}]^2 = L(D, A),$$

donde i es el índice que corre por los puntos experimentales, S_{exp_i} es el valor experimental de la concentración después de calentar a 1075°C en los puntos (x_i, y_i) y $S_i(D, A)$ es el valor calculado de concentración de Ag después de difundir a 1075°C el tiempo que duró el calentamiento. Por tanto hay que encontrar los valores de D y A que minimicen la función L .

Este problema lo resolvimos primeramente tanteando valores de D y de A para los que visualmente la solución de $C(r)$ se aproximara suficientemente a los puntos experimentales. Luego implementamos un procedimiento de aproximación sucesiva al mínimo de $L(D, A)$, encontrando alternadamente el mínimo parcial de L por uno de los parámetros D o A . Por ejemplo:

Primero fijamos un valor de A y encontramos el valor de D que cumple con

$$\frac{\partial}{\partial D} L(D, A) = 0.$$

Esto lo hacíamos con el método de las tangentes, que converge rápidamente a la solución. Luego repetíamos el procedimiento fijando D y encontrando el mínimo parcial por A y así sucesivamente. El procedimiento lo repetíamos hasta que la diferencia en los valores de L fuera lo suficientemente pequeña.

De esta forma llegamos al resultado $D \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $A \sim 7 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$. Con este cálculo sólo pretendíamos hallar el orden de magnitud del coeficiente de difusión, pues los resultados experimentales evidenciaban un aumento dramático de la difusividad al calentar por encima de 1000°C .

Apéndice C

Descripción del método de Monte Carlo cinético en 3D

El método consiste en simular el proceso de migración de las partículas en una red tridimensional a través de probabilidades de salto de un sitio a otro vecino. La simulación está basada en el modelo simple de difusión de camino aleatorio. En este modelo no existe correlación entre saltos sucesivos. Es decir, en el modelo se asume que luego de cada salto la partícula permanece en el sitio de arriba el tiempo suficiente para olvidar por donde vino; o sea, que el sistema no tiene memoria de los saltos.

En nuestra simulación los posibles sitios a donde se pueden mover las partículas están definidos por una red tridimensional de cubos unidos por sus caras. La unión de los cubos conforma un prisma de base rectangular. Cada cubo, exceptuando algunos de las fronteras, está rodeado por 26 cubos vecinos. Un cubo sólo puede ser ocupado por una partícula y cuando no está ocupado, representa un sitio intersticial en la matriz.

En el SiO₂ cristalino, un sitio intersticial está rodeado por 12 sitios vecinos. La probabilidad de saltar de un sitio intersticial a otro en ese caso siempre es la misma. Teniendo en cuenta la naturaleza amorfa de la sílica, nosotros para simplificar el problema, obviamos la restricción del número realista de sitios vecinos en nuestra matriz de sílica. En cambio, consideramos de base diferencias aleatorias en la probabilidad de salto de un sitio a otro. De esta forma pretendimos tener en cuenta la desigualdad que existe entre los saltos entre sitios normales en la matriz amorfa. En la simulación esas diferencias no cambian con el tiempo ni en el espacio. Esto implica que cambios de la matriz con el tiempo tampoco los hemos considerado, exceptuando la eliminación de pares vacancia-átomo autointersticial, que si modifica su entorno. Es necesario puntualizar que nunca pretendimos hacer una simulación realista del problema. Más bien nuestro objetivo era crear un banco de pruebas para estudiar los fenómenos que intervienen en la migración de los átomos de metal dentro de la sílica implantada, sólo considerando a grosso modo los fenómenos predominantes y aspectos geométricos.

En la simulación, un evento de salto consiste en dos etapas. En la primera se selecciona aleatoriamente uno entre los sitios vecinos posibles. En la segunda etapa se evalúa la probabilidad de salto a ese sitio, que es un número entre 0 y 1, y se genera un número aleatorio también entre 0 y 1. Si el número aleatorio es mayor que la probabilidad de salto, entonces el salto se realiza, de lo contrario la partícula permanece en su lugar. Terminadas estas dos etapas, se procede a seleccionar otra partícula, la cual se selecciona al azar.

Concretamente, la probabilidad de salto de una partícula de un sitio intersticial a otro vecino es

$$p = e^{-(E_a + E_{adic})/kT},$$

donde E_a es la energía de activación del salto y E_{adic} es la energía adicional que proveen las fuerzas de arrastre al salto. k es la constante de Boltzmann y T la temperatura, la cual se

mantiene constante durante el tiempo de simulación. Esta expresión es consistente con la relación de Arrhenius para la dependencia de la difusividad con la temperatura (epígrafe 3.3). La constante de difusión D_0 no la tuvimos en cuenta pues sólo introduce consideraciones temporales. En esta simulación el tiempo real no tiene mucho significado, en cambio es más valioso la cantidad aproximada de saltos por partícula, que es un parámetro que se puede tomar del experimento real. Tal parámetro es un índice bastante realista del tiempo de difusión.

La interacción entre partículas de soluto sólo se tuvo en cuenta cuando éstos se localizaban en sitios adyacentes. En ese caso la probabilidad de salto a un sitio disponible es

$$p = e^{-(E_a + E_{adic} - (nf - ni) \cdot E_b) / kT},$$

cuando $ni < nf$ y

$$p = e^{-(E_a + E_{adic} + ni \cdot E_b) / kT}, \text{ cuando } ni > nf,$$

donde ni y nf son el número de vecinos soluto en el sitio inicial y el posible sitio final respectivamente. E_b es la energía de enlace entre partículas de soluto. Dado que los metales nobles tienen estructura *fcc* en bulto, lo que implica que su número de coordinación es 12, para acercarnos un poco más al experimento los valores ni y nf que en la simulación varían entre 0 y 26 son renormalizados a 12. Para eso simplemente se multiplican por el término $12/26$.

En aras de acelerar la simulación, sólo se consideraron entre los posibles sitios de salto, aquellos que no estaban ocupados por otras partículas.

El efecto de tamaño del cúmulo sobre la temperatura de fusión se tuvo en cuenta a través de la energía de enlace E_b . Ésta se consideró dependiente del tamaño tal como sigue

$$E_b = E_{b0} \left(1 - \frac{\delta}{R} \right)$$

donde E_{b0} es una constante que representa la energía de enlace entre las partículas para un cúmulo de tamaño infinito, δ es un parámetro que indica el grado de reducción de la energía de enlace con el radio R del cúmulo.

Condiciones de frontera

Si consideramos z como la dirección de la implantación (perpendicular a la superficie de la muestra), entonces en los planos xy las fronteras son cíclicas. En la dirección z , las fronteras son superficies por donde se pierde la partícula.

Conclusiones generales

El objetivo fue probar a partir de un análisis morfológico la existencia de los ciclos económicos de corto plazo en la economía mexicana en el lapso 1895-2002 y por tanto se procedió a:

- Identificarlos en sus modalidades de “ciclos de crecimiento” y “ciclos clásicos”.
- Constatar sus diferencias en correspondencia a su pertenencia a las distintas etapas del desenvolvimiento de la economía mexicana.
- Establecer sus semejanzas o “hechos estilizados” de acuerdo a lo que la literatura revela como tales en las economías capitalistas modernas.
- Aprovechar el conocimiento de los ciclos analizados para proponer un índice líder del ciclo económico que permite predecirlos.
- Formular un índice de presiones especulativas que precede o coincide con las crisis cambiarias y las recesiones cíclicas.

En ese sentido los principales aportes de la investigación son los siguientes:

- Establece una metodología para identificar, diferenciar, asemejar y predecir los ciclos económicos de corto plazo, que constituye una adaptación al caso mexicano de la que se utiliza internacionalmente.
- Muestra la consistencia del conocimiento generado respecto a los ciclos económicos en México, pues ellos fueron hallados considerando:
 - Datos de distinta frecuencia: anuales, trimestrales, y mensuales.
 - Lapsos diversos de análisis de acuerdo a la disponibilidad de los datos utilizados.
 - Definiciones diferentes de ciclo económico de corto plazo.
- Halla que las características reveladas de los ciclos económicos de corto plazo no se contraponen:

- Con lo que desde otras perspectivas se conoce como rasgos de la evolución de la economía mexicana.
- Con los “hechos estilizados” comprobados en estudios para otros países capitalistas.
- Constata que el conocimiento de los ciclos económicos permite formular un “Índice líder del ciclo económico de corto plazo” útil para el pronóstico, cuyos componentes aunque elegidos a través de un proceso inductivo, responden a una teoría del ciclo que los vincula con el movimiento de la masa y la tasa de ganancia. Lo que si bien es el punto de llegada de la investigación, puede constituir el punto de partida de otras subsecuentes que a partir de estimaciones de la ganancia y la tasa de ganancia de corto plazo en México ayuden a vincular los ciclos - aquí identificados, diferenciados asemejados, y predichos- en un relato de causalidad, que sin embargo estuvo fuera del alcance de esta investigación.
- Elabora un “índice de presiones especulativas” que tiene la propiedad de preceder o coincidir con las crisis cambiarias y las recesiones cíclicas de los últimos veinte años.

En particular y de manera más específica los hallazgos de la investigación son los siguientes:

1. Se comprobó que en el lapso 1895-2002 existen claros indicios de la existencia de dieciséis “ciclos de crecimiento” y catorce “ciclos clásicos”. Los que vinculados con las etapas de crecimiento de la economía mexicana se clasifican así:

- *Etapas 1: Anterior a 1940.*
 - Sub-etapa 1895-1910: Ciclo de crecimiento #1: 1895-1898-1902 y Ciclo clásico #1: 1895-1898-1899 y Ciclo clásico #2: 1899-1901-1902; Ciclo de crecimiento #2: 1902-1905-1906 y Ciclo clásico #3: 1902-1905-1906; Ciclo de crecimiento #3: 1906-1908-1910 y Ciclo clásico #4: 1906-1908-1909.
 - Sub-etapa 1921-1940: Ciclo de crecimiento #4: 1921-1926-1927 y Ciclo clásico #5: 1921-1923-1924; Ciclo de crecimiento #5: 1927-1928-1932 y

Ciclo clásico #6: 1924-1926-1932; Ciclo de crecimiento #6: 1932-1936-1940.

- *Etapa 2: De alto crecimiento: 1940-1981.*
 - Crecimiento con inflación 1940-1954: Ciclo de crecimiento #7: 1940-1944-1949; Ciclo de crecimiento #8: 1949-1951-1953 y Ciclo clásico #7: 1949.-1951.-1953.3
 - Desarrollo estabilizador 1955-1970: Ciclo de crecimiento #9: 1953-1957-1962 y Ciclo clásico #8: 1953.3-1957.-1961.3; Ciclo de crecimiento #10: 1962-1964-1967 y Ciclo clásico #9: 1961.3-1970.4-1971.2; Ciclo de crecimiento #11: 1967-1968-1971.
 - Desarrollo compartido y auge petrolero o populismo Mexicano 1971-1981: Ciclo de crecimiento #12: 1971-1973-1977 y Ciclo clásico #10: 1971.2-1976.2-1976.4; Ciclo de crecimiento #13: 1977-1981-1983 y Ciclo clásico #11: 1976.4-1981.4-1983.2.
- *Etapa 3: Bajo crecimiento o de cambio en el balance mercado-estado 1982-2002*
 - Ciclo de crecimiento #14: 1983-1985-1988 y Ciclo clásico #12: 1983.2-1985.3-1986.4
 - Ciclo de crecimiento #15: 1988-1994-1995 y Ciclo clásico #13: 1986.4-1994.4-1995.2
 - Ciclo de crecimiento #16: 1995-2000-2001 y Ciclo clásico #14: 1995.2-2000.3-2002.1

2. Las características de los “ciclos de crecimiento” y los “ciclos clásicos” son muy similares:

- En promedio: duran cerca de siete y seis años respectivamente; sus ascensos son más prolongados y más amplios que sus descensos.
- Los ciclos más prolongados, menos volátiles y de mayor amplitud son los que pertenecen a la etapa de alto crecimiento, por lo que es una regularidad comprobada que en la medida en que disminuyó la tasa de crecimiento de largo

plazo de la economía mexicana los ciclos tendieron en promedio a ser más cortos, más volátiles y de menor amplitud.

3. Considerando el lapso 1962 y 2002 en el que hay claros indicios de la presencia de siete “ciclos de crecimiento” y seis “ciclos clásicos”, es notable que mientras los primeros muestran en el promedio por etapas una similitud en la amplitud relativa de sus ascensos y descensos; no sucede lo mismo con los de tipo clásico en los que en promedio los ascensos resultan de una mayor amplitud relativa que sus descensos, ratificando que los “ciclos de crecimiento” suelen ser más simétricos que los “ciclos clásicos” como revelan estudios morfológicos para otros países.

Así mismo se confirma la apreciación cualitativa aquí comprobada cuantitativamente de que en promedio los “ciclos clásicos” desde los sesenta han mostrado un período de ascenso menos vigoroso y una caída más profunda en correspondencia con el tránsito de un etapa de alto crecimiento a otra de bajo crecimiento.

4. La aplicación de las técnicas modernas de análisis de los ciclos económicos mediante el filtro de Hodrick-Presscot revela que la mayoría de los “hechos estilizados” no difieren de la experiencia internacional. Por lo que son regularidades bien establecidas de los ciclos económicos en México las siguientes:

- Los componentes de la demanda interna son todos procíclicos y más volátiles que el PIB (salvo los inventarios), pero mientras el consumo privado es el más procíclico, la inversión pública es el más volátil, y si bien el consumo del gobierno es procíclico ello solo se acentúa en los ciclos más recientes.
- Los componentes externos de la demanda agregada tiene un comportamiento diverso. Las exportaciones y las importaciones son más volátiles que el PIB, pero el excedente de exportaciones no lo es; las importaciones son procíclicas, pero las exportaciones son anticíclicas en los últimos ciclos, mientras que el excedente de exportaciones es consistentemente anticíclico.
- Los componentes de la producción sectorial son procíclicos, y más volátiles que el PIB.
- Las variables monetarias son todas más volátiles que el PIB, y las nominales y su velocidad son anticíclicas, mientras en reales son procíclicas.

- Los precios relativos son más volátiles que el PIB, los precios al consumidor son anticíclicos, mientras que el tipo de cambio también lo es aunque débilmente. En ambos casos se trata de un rasgo que se manifiesta más claramente en los ciclos recientes.
 - El ahorro y sus componentes son más volátiles que el PIB (salvo el ahorro externo), y son procíclicos (salvo el ahorro público), pero sólo el ahorro total lo es en todos los ciclos estudiados, pues sus componentes cambian el signo de su ciclicidad en varios de ellos.
5. Al aplicar el "enfoque índices de ciclo" para construir un índice líder del ciclo económico en México, resulta integrado por once indicadores: Aumento en el empleo manufacturero; Aumento en la producción manufacturera; Volumen de la producción de metales básicos, Insuficiencia de inventarios en la manufactura, Índice de la Bolsa de Valores, Índice del tipo de cambio real, Tasa de interés, Tasa de crecimiento de la oferta monetaria, Gasto Público de capital, Precio del petróleo e Índice de la producción industrial en EE.UU.
6. Los indicadores mencionados no son ajenos a la lógica económica, pues juegan un papel en la determinación de las expectativas de ganancias y por tanto en la marcha cíclica de la economía así:
- El alza (baja) del índice de la bolsa de valores alienta mayores expectativas de ganancias, estimula (desestimula) los gastos de inversión y eleva (baja) la demanda y por consiguiente las ventas de la economía y el ascenso (descenso) en el ciclo económico.
 - Un crecimiento (decrecimiento) de agregado monetario más amplio estimulará (desestimulará) la demanda interna en la economía y por tanto las ganancias impulsando el ascenso (descenso) del ciclo económico.
 - Si el empleo se eleva (desciende), y se detecta un aumento (disminución) de los reportes de inventarios insuficientes en la manufactura, hay indicios de incremento (decremento) de los gastos de consumo y por consiguiente de la demanda y las ventas, por lo que es de esperar un alza (baja) de las ganancias que impulsara el ascenso (descenso) en el ciclo.

- Si hay indicaciones de aumento (disminución) de la insuficiencia de inventarios, señales positivas (negativas) del movimiento de los niveles de actividad manufacturera y del incremento (decremento) en la producción de productos metálicos vinculados a la fabricación de bienes de capital, ello es síntoma del alza (baja) del número y valor de los proyectos de inversión en ejecución y por tanto de las ganancias y del ascenso (descenso) en el ciclo económico.
- Si se eleva (desciende) el gasto público destinado a la compra de bienes de capital y la construcción de infraestructura, ello estimulará (desestimulará) la demanda de la economía y por tanto las ganancias y el ascenso (descenso) del ciclo económico.
- Un aumento (disminución) de la producción industrial en EE.UU. estimulará (desestimulará) la demanda de exportaciones no petroleras, y el alza (baja) de los precios del petróleo incrementará (decrementará) el valor de las exportaciones petroleras y por tanto las ganancias y el ascenso (descenso) del ciclo económico).
- Una alza (baja) del tipo de cambio real encarecerá (abatará) el costo de las importaciones decrementará (incrementará) las ganancias e impulsará el descenso (ascenso) del ciclo económico.
- Un incremento (decremento) de las tasa de interés encarecerá (abatará) los costos financieros y afectará a la baja (alza) las ganancias y por tanto el ascenso (descenso) del ciclo económico.

7. El índice líder propuesto es una herramienta útil para el pronóstico, pues:

- Ex-post anticipa los 8 puntos de inflexión del ciclo de referencia y lo hace con una mediana de 4.5 meses.
- Ex-ante, los índices derivados suavizados mediante promedios móviles: Índice líder; tasa de crecimiento del índice líder expresada como cambio porcentual mensual anualizado; índice de difusión; relación entre el índice líder y el índice coincidente; y la relación entre el índice líder y el índice coincidente expresado como porcentaje de cambio mensual anualizado. Permiten identificar el inicio y el fin de las recesiones tales que:

- Si el índice líder suavizado, muestra una señal de proximidad de un “pico”, entonces la recesión podría iniciarse en un lapso de 2 a 6 meses.
 - Si los cada uno de los cinco índices líderes derivados muestra señales de la proximidad de un “valle”, entonces la recesión podría concluir en un lapso de 2 a 6 meses.
8. El Índice de presiones especulativas formulado se eleva si el tipo de cambio y la tasa de interés crecen y las (reservas internacionales/agregado monetario) decrecen. Y tiene la propiedad de superar en valor absoluto la unidad por varios meses consecutivos cuando las recesiones son inminentes y/o ya están presentes.

Bibliografía

- Alba, Enrique de. (1990). "Estimación del PIB trimestral para México (1967-1975)". *Estudios Económicos* #5. vol. 2, COLMEX.
- Adelman, Irma y Adelman F.L. (1959). "The Dynamics Properties of the Klein-Goldberg Model". *Econometrica* 27. pp.596-625.
- Adrianzén, Carlos C. (1986). *Notas sobre expectativas racionales (una guía introductoria)*. Pontificia Universidad Católica del Perú. Facultad de Ciencias Sociales.
- Annunziato, Paolo. (1994). "The Use of Cyclical Indicators in Business Cycle Analysis". En *Baldassari (1994). Is the economic cycle still alive?: Theory, Evidence and Policy*. Macmillan Press.
- Auerbach, A. (1982). "The Index of Leading Indicators: 'Measurement without theory', thirty-five years later". *Review of Economics and Statistics* #64. November.
- Backus, David K. y Kehoe, Patrick J. (1992). "International Evidence on the Historical Properties of Business Cycles". *American Economic Review*. Vol. 82. #4. September.
- Baldassarri, Mario. (1994). *Is the economic cycle still alive?: Theory, Evidence and Policy*. Macmillan Press.
- Banerji, Anirvan y Hiris, Lorene. (2001). *A Multidimensional Framework for Measuring Business Cycles*. Pagina INTERNET del Economic Cycle Research Institute.
- Baumol, William J. y Benhabib J. (1989). "Chaos: Significance, Mechanism and Economic Applications". *Economic Perspectives*. # 3. pp.77-106.
- BEA. (1977). *Handbook of Cyclical Indicators: A supplement to the Business Condition Digest*.
- Beckman, Barry y Tapscott. (1987). "Composite Indexes of Leading, Coincident, and Lagging Indicators". *Survey of Current Business*. November.
- Bergstrom, Villy y Vredin, Anders. (1994). *Measuring and interpreting business cycles*, Clarendon Press.
- Beveridge, Stephen y Nelson, Charles R. (1981). "A New Approach to Decomposition of Economic Time Series into Permanent and Transitory Components with Particular Attention to Measurement of the Business Cycle". *Journal of Monetary Economics*. Vol. 7. pp.151-174.
- Beziz, Pierre y Petit Gerald. (1997). "The 1994 crisis: were signals inadequate?". *Cambridge Review of International Affairs*, Summer/Fall, vol. VI, #1.
- Blackburn K. y Ravn Morten O. (1992). "Business Cycles in the United Kingdom". *Economica* 59, p.383-401.
- Boddy, Raford, y Crotty, James. (1975). "Class Conflict and Macro-Policy". *Review of Radical Political Economics* .# 7. spring. p.1-p.17.
- Boldin Michael D. (1994). "Dating Turning Points in the Business Cycles". *Journal of Business*. vol.67. #1.

- Boschan, Charlotte y Banerji, Anirvan. (1990). "A Re-assessment of Composite Indexes", en Klein Philip A (ed.) (1990). *Analysing Modern Business Cycles*. Sharpe. Armonk.
- Boyer, Robert. (1988). "Technical Change and the Theory of 'regulation'", en Dosi, Giovanni et al (1988). *Technical Change and Economic Theory*. Londres. Pinter Publishing.
- Brandner, Peter y Neusser, Klaus. (1994). "Business Cycles in Open Economies: Stylized Facts for Austria and Germany". *Weltwirtschaftliches Archiv*.
- Bry, Gerhard y Boshan, Charlotte. (1971). *Cyclical Analysis of Time Series: Selected Procedures and Computer Programs*. Columbia University Press.
- Burns, Arthur y Mitchell, Wesley. (1946). *Measuring Business Cycles*. National Bureau of Economic Research.
- Calvo, Guillermo. (1995). "Varieties of Capital-Market Crises". *Working Paper # 306*. InterAmerican Development Bank.
- Camargo Almeida, Fernando José. (1985). *Ciclos Económicos. Antecedentes y Método de suavización Censur II. Un método para identificación de ciclos*. Tesis de Licenciatura. ITAM.
- Cárdenas, Enrique. (1996). *La Política Económica de México, 1950-1994*. FCE.
- Casar, José I. (1982). "Ciclos económicos en la industria y sustitución de importaciones: 1950-1980". *Economía Mexicana*. #4. CIDE.
- Cordera, Rolando y Ruiz Durán, Clemente. (1980). "Esquema de periodización del desarrollo capitalista de México. Notas". *Investigación Económica*. #153.
- Correia, Isabel H., Neves Joao L., y Rebelo, Sergio. (1992). "Business cycles from 1850 to 1950. New facts about old data". *European Economic Review*. # 36. p.459-467.
- Cullity, J. y Banerji, Anirvan. (1996). "Procedures for constructing composite index a re-assessment". *OECD 1996 Leading Indicator Meeting*.
- Cherry, Robert et al (eds.). (1987). *The Imperiled Economy*, New York. Union for Radical Political Economics.
- Danthine, Jean Pierre y Donaldson, John. (1993). "Methodological and empirical issues in real business cycle theory". *European Economic Review*. #37.
- Danthine, Jean Pierre y Girardin, Michael. (1989). "Business cycles in Switzerland. A Comparative Study". *European Economic Review*. #33.
- De Bernis, Gerard. (1985). *La crisis de las economías capitalistas avanzadas como crisis del modo de regulación de las economías capitalistas, en la Fase Actual del Capitalismo*. Nuestro Tiempo-UAM.
- de Leeuw, Frank. (1991). "Toward a Theory of Leading Indicators", en Lahiri (1991). *Leading Economic Indicators: New approaches and forecastings records*. Cambridge University Press.
- Devine, James. (1987). "Cyclical over-Investment and Crisis in a Labor-Scarce Economy". *Eastern Economic Journal*. #13. jul-sept. p.271-p.280.

- Dobb, Maurice. (1975). *Teorías del valor y la distribución desde Adam Smith*. Siglo XXI.
- Dosi, Giovanni et al. (1988). *Technical Change and Economic Theory*. Londres. Pinter Publishing.
- Dumenil, Gerard y Levy, Dominique. (1987). “Real and Financial Stability in Capitalism: The Law of the tendency toward increasing instability”. *Economic Forum*. Vol. XVI. Winter.
- Dutt, Kim y Singh. (1994). *The State, Markets and Development. Beyond the Neoclassical Dicotomy*. ELGAR.
- Erquizio, Alfredo. (1986). *Ciclos y Crisis: Alternativas Teóricas*. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima-Perú.
- Erquizio, Alfredo. (1994 a). “Los ciclos económicos en México: 1967-1992”. *Economía* #8. Junio. Dpto. de Economía. Universidad de Sonora.
- Erquizio, Alfredo. (1994 b). “La fase reciente del ciclo económico de México en perspectiva: 1967-1995”. Ponencia en el *Seminario: La Crítica de la Economía Política en el análisis de la realidad económica contemporánea*. 1, 2 y 3 de diciembre. Universidad Michoacana. Morelia.
- Erquizio, Alfredo. (1995). *Ciclos Económicos: Morfología, Modelos y Teorías*. División de Ciencias Económicas y Administrativas. Universidad de Sonora.
- Erquizio, Alfredo. (1996). “El contexto internacional de la fase reciente del ciclo económico en México”. en *Memorias del Primer Congreso Estatal de Economistas de Sonora*.
- Erquizio, Alfredo. (1999 a). “Un siglo de ciclos económicos en México”. en *ECONOMÍA* #5. enero-febrero. Departamento de Economía. Universidad de Sonora.
- Erquizio, Alfredo. (1999 b). “Identificación de los ciclos económicos en México: 1950-1998”. *Vértice* #1. enero-marzo. División de Ciencias Económicas y Administrativas. Universidad de Sonora.
- Erquizio, Alfredo. (1999 c). “La predicción de los ciclos económicos”. *Vértice* #4. Octubre-Diciembre. División de Ciencias Económicas y Administrativas. Universidad de Sonora.
- Erquizio, Alfredo. (1999 d). “Índice Líder del ciclo económico en México”. Ponencia en el *IV Congreso Estatal de Economía: Desarrollo Económico y Social hacia el Siglo XXI*, Departamento de Economía. Universidad de Sonora. 4 de noviembre.
- Erquizio, Alfredo. (2000 a). “Identificación de los ciclos económicos de corto plazo en México: 1895-2000”. Ponencia en el *X Coloquio Mexicano de Economía Matemática y Econometría*. 2 de octubre. Universidad Cristóbal Colón. Ciudad de Veracruz.
- Erquizio, Alfredo. (2000 b). “Crisis cambiarias y pronóstico de recesiones: el enfoque de señales de alerta”. Ponencia en el *V Congreso Estatal de Economía: “Sonora hacia el 2025. Una visión estratégica de largo plazo. Situación actual, retos y oportunidades, soluciones y perspectivas”*. 23 de noviembre. Departamento de Economía de la Universidad de Sonora.

- Erquizio, Alfredo. (2001 a). "Crisis cambiarias y señales del ciclo". *ECONomía* # 8. enero-marzo. Departamento de Economía. Universidad de Sonora.
- Erquizio, Alfredo. (2001 b). "Recesión 2001 en México". *Vértice* # 11 julio-septiembre. División de Ciencias Económicas y Administrativas. Universidad de Sonora.
- Erquizio, Alfredo. (2001 c). *Las Hipótesis de Marx. El debate actual*. Editorial UniSon.
- Erquizio, Alfredo. (2001 d). "Índices adelantados y recesiones en México" Ponencia en el *XI Coloquio Mexicano de Economía Matemática y Econometría*. Facultad de Economía de la UNAM. 24 del 28 de septiembre..
- Erquizio, Alfredo. (2001 e). "Índice líder y ciclo económico en México". *Economía Informa* # 301. octubre. Facultad de Economía. UNAM.
- Erquizio, Alfredo. (2002). "Índice Líder y recesiones en México: 1980-2002". Ponencia en el *XII Coloquio Mexicano de Economía Matemática y Econometría*. 28 al 31 de octubre. Universidad Autónoma Metropolitana. México, D.F.
- Fadl Kuri, Sergio y Puchot, Samuel (1994). "Consideraciones sobre la calidad de los indicadores del tipo de cambio real en México". *Comercio Exterior*. Diciembre.
- Fazzari, Steven y Papadimitriou, Dimitri. (editores). (1992). *Financial Conditions and Macroeconomic Performance Essays in honour in Hyman Minsky*. M.E. Sharpe. New York.
- Fernández García, José. (1994). *Proceso de acumulación y crisis en México: Una aproximación desde la perspectiva de las ondas largas*. Tesis de doctorado. Universidad de Barcelona.
- Ferri, Piero. (1992). "From Business Cycles to the Economics of Instability". En Fazzari, Steven y Papadimitriou Dimitri (editores). *Financial Conditions and Macroeconomic Performance Essays in honour in Hyman Minsky*. M.E. Sharpe. New York.
- Ferri, Piero y Minsky, Imán. (1994). "Procesos de Mercado y Sistemas Bloqueantes". *Investigación Económica* # 210. pp13-31.
- Fiorito, R. y Kollintzas T. (1994). "Stylized Facts of Business Cycles in the G7 from a Real Business Cycles Perspective". *European Economic Review*. # 38 . p.235-269.
- Fischer, Stanley. (1988). "Recent Developments in Macroeconomics". *The Economic Journal*. # 98. p.294-339.
- Foster, John. (1987). "What is Stagnation?". en Robert Cherry et al (eds). *The Imperiled Economy*. tomo 1. New York. URPE.
- Freeman, Christopher. (1984). *Long Waves in the World Economy*. London. Frances Pinter.
- Freidman, Milton. (1968). "The role of monetary policy". *American Economic Review*. #58. p.1-p.17.
- Frish, Ragnar. (1933). "Propagations problems and impulse problems in dynamic economics". En *Economic essays in honour of Gustav Cassel*. London. Georgr Allen and Unwin.

- Frunkin, Norman. (1987). *Tracking America's Economy*. M.E. Sharpe inc. New York.
- Gamboa Gonzalez, Rafael. (1992). *Elaboración de un Indicador Adelantado del Ciclo de la Economía Mexicana utilizando Análisis Espectral*. Premio Banamex de Economía. Mejor Tesis de Licenciatura.
- Gerrard, Bill. (1996) "Competing schools of thought in macroeconomics- an ever-emerging consensus?". *Journal of Economic Studies*. Vol. 23. #1. pp. 53-69.
- Giménez L. Eduardo y Rojas, Germán. (1996). "Sobre la prociclicidad de los precios en la economía mexicana". *Gaceta de Economía*. #3. ITAM.
- Goldstein, Jonathan. (1994). "Business Cycle Pedagogy". *Review of Radical Political Economics*.
- Gordon, David M. (1991). "Inside and Outside the long swing (The endogeneity debate and the social structures of accumulation approach)". *Review*. vol. XIV. #2. Primavera. pp. 263-312.
- Gordon, David M. (1989). "What Makes Epochs. A comparative analysis of technological and social explanation of long economic swing". En Di Mateo, M. Goodwin R.M. y Vercelli A.(edit). *Technological and Social Factors in Long Term Fluctuations*. Springer Verlag. New York.
- Gordon, David M., Edwards, Richard, y Reich, Michael. (1982). *Segmented Work, Divided Workers: The Historical Transformation of Labor in the United States*. Cambridge University Press.
- Gordon, David M., Weisskopf, Thomas, Bowles, Samuel. (1983). "Long Swings and the Non Reproductive Cycle". *American Economic Review*. May.
- Gordon, David, Weisskopf, y Bowles, Samuel. (1987). "Power, acumulation and crisis". En Cherry, Robert et al (eds.). *The Imperiled Economy*. Vol. 1. p.43-p58. New York. Union for Radical Political Economics.
- Green George R. y Beckman Barry A. (1993). "Business Cycle Indicators: Upcoming Revision of the Composite Indexes". *Survey of Current Business*.
- Hall, Thomas. (1990). *Business Cycles: The nature and causes of economic fluctuations*. New York. Praeger.
- Hansen, Roger. (1971). *La Política del Desarrollo Mexicano*. Siglo XXI.
- Heath, Jonathan. (2000). *La Maldición de las crisis sexenales. Sucesiones presidenciales y crisis económicas en el México moderno*. Grupo Editorial Iberoamericana.
- Hernández Laos, Enrique. (1973). *Evolución de la productividad de los factores en México*. Centro Nacional de Productividad.
- Hernández Laos, Enrique. (1993). *Evolución de la productividad total de los factores en la economía mexicana (1970-1989)*. Secretaría de Trabajo y Previsión Social. México.
- Herrera, Santiago y García, Conrado. (1999). "User's Guide to an Early System for Macroeconomic Vulnerability in Latino American Countries". Ponencia en el *XVII Latin American Meeting of the Econometric Society*. Cancun. Agosto.

- Hicks, John R. (1949). *A Contribution to the Theory of the Trade Cycle*. Oxford, Oxford University Press.
- Hodrick, Robert J. y Prescott, Edward C. (1997). "Postwar U.S. Business Cycles: An Empirical Investigation". *Journal of Money, Credit and Banking*. Vol. 29. #1. February.
- Huerta, Arturo. (1986). *Economía Mexicana: Más allá del milagro*. Ediciones Cultura Popular- UNAM.
- INEGI. (1994). *Sistema de Cuentas Nacionales de México. Oferta y Utilización Trimestral 1980-1993*.
- INEGI. (1997 a). *Indicadores de la actividad industrial. Serie empalmada 1980-1996, base 1993*. SCN de México.
- INEGI. (1997 b). *Sistema de Cuentas Nacionales de México. Oferta, Demanda Global y Producto Interno Bruto Trimestral (cálculo preliminar 1996)*.
- INEGI. (2000). *Indicador Global de la Actividad Económica*. Sistema de Cuentas nacionales de México.
- INEGI. (2001). *Sistema de Indicadores Compuestos Coincidente y Adelantado*. Sistema de Cuentas Nacionales de México.
- INEI. (1996). *Los ciclos económicos en el Perú: 1950-1996*. Lima.
- Jarsulic, Marc. (1993). "Recent developments in business cycle theory". *Review of Political Economy*. Vol 5. #3. pp 334-363.
- Kaldor, Nicholas. (1940). "A Model of the Trade Cycle". *Economic Journal*. #50. pp. 78-92.
- Kalecki, Michael. (1935). "A macroeconomic theory of business cycles", en *Econometrica*. #. p.327-p.344.
- Kaminsky, Graciela., Lizondo, Saul. y Reinhart, Carmen M. (1998). "Leading Indicators of Currency Crises". *IMF Staff Papers*. Vol. 45. #1. marzo.
- Klein, Philip A. (ed.). (1990). *Analysing Modern Business Cycles*. Sharpe. Armonk.
- Kleinkecht, A., Mandel. E., Wallerstein, I. (eds). (1992). *New Findings in long wave research*. New York. St. Martin`s Press.
- Kleinknecht, Alfred. (1987). *Innovations Patterns in Crisis and Prosperity: Shumpeter Long Cycle Reconsidered*. London. McMillan.
- Kondratieff, Nikolai. (1946). *Las Ondas Largas de la Economía*. Revista de Occidente.
- Kotz, David M. (1987). "Long Waves and Social Structures of Accumulation: A Critique and Reinterpretation". *Review of Radical Political Economics*. Vol. 19. # 4. p.16-38.
- Kotz, David M. (1994). "The regulation theory and the social structure of accumulation approach". en Kotz, David M., McDonough, Terrence, y Reich, Michael. *Social Structures of Accumulation. The Political Economy of Growth and Crisis*. Cambridge University Press.

- Kotz, David M., McDonough, Terrence, y Reich, Michael. (1994). *Social Structures of Accumulation. The Political Economy of Growth and Crisis*. Cambridge University Press.
- Kydland, Finn K. y Prescott, Edward C. (1990). "Business cycles: Real Facts and a Monetary Myth". *Federal Reserve Bank of Minneapolis Quarterly Review*. Spring.
- Laibman, David. (1988). "Cycles and Crisis: an overview". en *Value, Exploitation and Technical Change*. M.E. Sharpe.
- Lahiri, Kahal y Moore, Geoffrey. (1991). *Leading Economic Indicators: New approaches and forecastings records*, Cambridge University Press.
- Lipietz, Alain. (1986). "Acumulación, crisis y salidas a la crisis, algunas reflexiones metodológicas entorno a la noción de 'regulación'". *Estudios Sociológicos*. vol. 4. #11. mayo-agosto.
- Lucas, Robert. (1987). *Modelos de Ciclo Económico*. Alianza Editorial.
- Lucas, Robert. (1985). "Comprendiendo los Ciclos Económicos". *Cuadernos Económicos del ICE*. # 30.
- Lustig, Nora. (1995). *México. Hacia la reconstrucción de una economía*. FCE.
- Madison, Angus. (1986). *Fases del desarrollo capitalista. Una historia económica cuantitativa*. El Colegio de México- FCE.
- Mandel, Ernest. (1979). "Las ondas largas en la historia del capitalismo". En *El capitalismo Tardío*. Editorial ERA .
- Mandel, Ernest. (1986). *Las Ondas largas del Desarrollo Capitalista. la Interpretación Marxista*. Siglo XXI.
- Mankiw, N.G. (1985). "Small menu costs and large business cycles. A macroeconomic model of monopoly". *Quartely Journal of Economy*. Vol. (2). p.52-p.39.
- McDonough, Terrence. (1994). "Social structures of accumulation, contingent history, and stages of capitalism". En Kotz, David M., McDonough, Terrence, y Reich, Michael. *Social Structures of Accumulation. The Political Economy of Growth and Crisis*. Cambridge University Press.
- Minsky, Hyman. (1977). "A theory of systemic fragility, en Financial crisis: Institutions and markets in an fragile environment", ed. E.I. Altman y A.W. Sametz. New York, Wiley.
- Mitchell, Wesley Clark. (1927). *Business Cycles: The Problem and its Setting*. NBER.
- Modelski, George. y Thompson, Willian R. (1994). "K-waves, the Evolving Global Economy, and World Politics". *Economie Appliquée*. tomo XLVI. número 3.
- Moore, Geoffrey. y Shiskin, Julius. (1967). *Indicators of Business expansions and contractions*. National Bureau of Economic Research and Columbia University Press.
- Moore, Geoffrey M. (1983). *Business Cycles, Inflation and Forecasting*. second edition, Cambridge. Mass. Ballinger for NBER.

- Moreno Saenz, Javier. (1995). "Un sistema de indicadores de seguimiento de corto plazo para la economía mexicana: análisis, construcción y experiencias". *Ejecutivo de Finanzas*. marzo.
- Mullineux, Andy. (1990). *Business Cycle and Financial Crises*. The University of Michigan Press.
- Niemira, Michael P. y Klein, Philip A. (1994). *Forecasting Financial and Economic Cycles*. John Wiley y Sons Inc.
- Nilssen, Ronny. (1987). "OECD Leading Indicators". *OECD Economic Studies*. #9.
- OECD. (1996a). *Leading Indicator Meeting*. Página INTERNET.
- OECD. (1996b). *Main Economic Indicators. Sources and Methods*. México.
- Oppenlander, Karl Henrich. (editor) (1997). *Business Cycle Indicators*. Avebury Ashagate Publishing, England.
- Oppenlander, Karl Henrich. (1997). "Characteristics and classification of business cycle indicators". en Oppenlander. (editor). (1997) *Business Cycle Indicators*. Avebury Ashagate Publishing. England.
- Ortiz Cruz, Eteberto. (1994). *Competencia y Crisis de la Economía Mexicana*. Siglo XXI.
- Oyen, Duane B. (1991). *Business Fluctuations and Forecastings*. Dearborn Financial Publishing Inc.
- Passinetti, Luigi. (1974). "Fluctuaciones Cíclicas y Crecimiento Económico". En *Crecimiento Económico y Distribución de la Renta*. Alianza Editorial.
- Patiño Gorbea, María y Alerhand Will, David. (1986). *El ciclo económico una estimación par México: 1960-1984*, Tesis de Licenciatura. ITAM.
- Peterson, Wallace. (1987). "Macroeconomics: Where Are We?". *Review of Social Economy*. #45. Abril. pp.64-76.
- Philips, Keith, Vargas, Lucinda, Zarnowitz, Victor. (1996). "New Tools for analyzing the Mexican economy: Indexes of coincident and leading indicators". *Federal Reserve Bank of Dallas Economic Review*. Second Quarter. Fall.
- Pindick, Robert S. y Rubinfeld, Daniel L. (1991). *Econometric Models and Economic Forecast*. Mc Graw Hill.
- Plosser, Charles. (1989). "Understanding Real Business Cycles". *Journal of Economics Perspectives*. Summer. p.61-p.78.
- Reinjnders, Jan. (1990). *Long Waves in Economic Development*. Aldresshot. Edward Elgar.
- Rivera, Miguel Angel. (1986). *Crisis y reorganización del Capitalismo Mexicano: 1960-1985*. Editorial ERA.
- Rivera, Miguel Angel. (1993). "El pacto, viejos y nuevos problemas (un comentario sobre la reciente extensión del pacto antinflacionario)". *Economía Informa*. #215
- Rivera, Miguel Angel. (1996). "Comentario al segundo informe de gobierno ¿es viable la recuperación económica?". *Economía Informa*. #251.

- Rivera, Miguel Angel. (1991). *El Nuevo Capitalismo Mexicano. El Proceso de Reestructuración de los Ochenta*. Editorial ERA.
- Rodriguez, Mauro. (1994). “Los ciclos Kondratieff en la economía mexicana (1895-1992)”. *Investigación Económica*. # 207.
- Ros, Jaime. (1996). “Después de la crisis: la Política Económica”. *Nexos*. #226.
- Ros, Jaime. (1993). *Mexico's Trade and Industrialization Experience since 1960: a reconsideration of past policies and assement of current reforms*. Working paper. # 186. Hellen Kellog Institute for International Studies. University of Notre Dame.
- Ros, Jaime y Lustig, Nora. (1987). *Stabilization and adjusment programmes and policies, Mexico Country Study 7*. World Institute for Development Economic Research of the United Nations University.
- Ros, Jaime y Moreno, Juan Carlos. (1994). “Market Reform and Changing Role of the State in Mexico: a Historical Perspective”. En Dutt, Kim y Singh . *The State, Markets and Development. Beyond the Neoclassical Dycotomy*. ELGAR.
- Sachs J., Tornell A. y Velazco A. (1996). “Financial Crises in Emerging Markets: The Lessons from 1995” . *Brookings Papers on Economic Activity*. Vol. #1.
- Samuelson, Paul. (1939). “Interrelación entre el análisis por medio del Multiplicador y el Principio de Aceleración”. En *Ensayos sobre el Ciclo Económico*. FCE.
- Santaella, Julio A. (1998). “El crecimiento económico en México: explorando causas de su caída secular”. *Gaceta de Economía*. #6. ITAM.
- Shaik, Anwar. (1991). *Valor, Acumulación y Crisis*. Ediciones del Tercer Mundo.
- Shaikh Anwar (1992). “The Falling Rate of Profit as the cause of Long Waves: Theory and Empirical Evidence”. En Kleinknecht, A. et al (eds.). *New Findings in long wave research*. New York. St. Martin's Press.
- Sherman, Howard. (1989). “Theories of Economic Crisis: Demand Side, Supply Side, and Profit Squeeze”. *Science and Society*. vol. 53. #1. spring.
- Sherman, Howard. (1991). *The Business Cycles. Growth and Crisis under Capitalism*. Princepton.
- Shumpeter, Joseph. (1938). *Business Cycles*. New York. Mc Graw Hill.
- Slutzky, Eugen. (1937). “The Sumation of Random Causes as Source of Cycles Processes”. *Econométrica*. April 5 (2). pp. 104-146.
- Solomou, Solomos. (1987). *Phases of Economic Growth*. Cambridge. Cambridge. University Press.
- Solow, Robert. (1957). “Technical Change and the Aggregate Production Function”. *Review of Economic and Statistic*. #21. pp.75-78.
- Staedler, George W. (1994). “Real Business Cycles”. *Journal of Economic Literature*. Vol. XXXII. December. pp. 1750-1783.
- Steindl, Joseph. (1983). “Algunos comentarios sobre las tres versiones de la teoría de los ciclos económicos en Kalecki”. *Investigación Económica*. # 166.

- Stiglitz, Joseph. (1988). "Money, Credit and Business Fluctuation". *Economic Record*. December. p.307-p.322.
- Tello, Carlos. (1979). *La Política Económica en México 1970-1976*. Siglo XXI.
- Terrones, Marcos E. y Calderón, César. (1993). *El ciclo económico en el Perú*, Documento de Trabajo #20. GRADE.
- The Conference Board (TCB). (2001). *Business Cycle Indicators*. Página INTERNET.
- Tylecote, Andrew. (1993). *The Long Wave in the World Economy. The Present Crisis in Historical Perspective*. New York and London. Routledge.
- Tylecote, Andrew. (1994). "Long Waves, Long Cycles, and Long Swings". *Journal of Economic Issues*. Vol. XXVIII. #32. June.
- Valenzuela Feijóo, José. (1986). *El Capitalismo Mexicano en los Ochentas*. Editorial Era.
- Van Duijn, Jab J. (1983). *The Long Wave in Economic Life*. London, George Allen and Unwin.
- Warman, Fany y Thirwall, A.P. (1994). "Interest Rates, Saving, Investment and Growth in Mexico 1960-1990 Test of the Liberalisation Hypothesis". *Journal of Development Studies*. Vol. 30. #3. April. pp. 629-649.
- Zarnowitz, Victor. (1985). "Recent Work on Business Cycles in Historical perspective". *Journal of Economic Literature*. Vol. 23. June.
- Zarnowitz, Victor y Moore, Geoffrey. (1982) "Secuential signals of recession and recovery". *Journal of Business*. #5.
- Zarnowitz, Victor. (1990). "A Guide to What is Known about Business Cycle". *Business Economics*. July. p.5-p.13.
- Zarnowitz, Victor. (1992). *Business Cycle: Theory, History, Indicators, and Forecasting*. NBER. University of Chicago Press.

Cuadro 1.6
Modelos endógenos lineales del ciclo económico en la Economía Política del tipo multiplicador-acelerador

Ecuaciones	Multiplicador-acelerador	Enfatizan problemas de la demanda efectiva		Enfatizan problemas de costos		Enfatizan demanda y costos simultáneamente	
		Participación de los salarios en el ingreso descendente derrota el ascenso, vía descenso del consumo		Participación de los salarios en el ingreso ascendente derrota el ascenso vía incremento de los costos	Crecimiento de los precios de los bienes de capital más rápido que precios de bienes finales en el ascenso afectan las ganancias y lo derrotan	Ganancias exprimidas por demanda y costos pautan el ciclo: el ascenso se mantiene si los ingresos por demanda superan a los costos	
		Subconsumista (1)	Subconsumista (2)	Ejército de reserva	Sobreinversión	Exprimidor (1)	Exprimidor (2)
Identidad: Prod.=Gasto	$Y_t=C_t+I_t$	$Y_t=C_t+I_t$	$Y_t=C_t+I_t$	$Y_t=C_t+I_t$	$Y_t=C_t+I_t$	$Y_t=C_t+I_t$	$Y_t=C_t+I_t$
Consumo	$C_t=a+bY_{t-1}$	$C_t=a+bR_{t-1}+bW_{t-1}$	$C_t=a+bY_{t-1}+c(W/Y)_{t-1}$	$C_t=bY_{t-1}$	$C_t=bY_{t-1}$	$C_t=a+bR_t+W_t$	$C_t=a+bY_{t-1}+c(W/Y)_{t-1}$
Inversión	$I_t=v(Y_{t-1}-Y_{t-2})$	$I_t=v(Y_{t-1}-Y_{t-2})$	$I_t=v[(R/K)_{t-1}-(R/K)_{t-2}]$	$I_t=r+p[(R/K)_{t-1}-(R/K)_{t-2}]$	$I_t=r+p[(R/K)_{t-1}-(R/K)_{t-2}]$	$I_t=v[(R/K)_{t-1}-(R/K)_{t-2}]$	$I_t=v[(R/K)_{t-1}-(R/K)_{t-2}]$
Identidad: Prod=Ingres.		$Y_t=R_t+W_t$					
Tasa de ganancia			$(R/K)_t=r Y_t$	$(R/K)_t=(R/Y)_t(Y/K)_t$	$(R/K)_t=(R/Y)_t(Y/K)_t$		$(R/K)_t=p(Y/Z)_t-g(W/Y)_t-h(M/P)_t$
Ganancias					$(R/Y)_t=k$		
Salarios		$W_t=w+gY_t$	$(W/Y)_t=w-gY_t$	$(W/Y)_t=c-gU_{t-1}$		$W_t=c+wY_t$	$(W/Y)_t=w-z(Y/Z)_t-uU_t$
Empleo				$U_t=n-hY_t$			$U_t=j-rY_t$
Capacidad							$(Y/Z)_t=q+rY_t$
Costo capital				$(Y/K)_t=k$	$(Y/K)_t=a-eY_t$		
Costo mater.						$M_t=g+mY_t$	$(M/P)_t=m+nY_t$

Y = Producto o Ingreso Nacional

C = Consumo

I = Inversión

R = Ganancias

W = Salarios

K = Stock de capital

U = Tasa de desempleo

Z = Producto potencial

R/K = Tasa de ganancia

W/Y = Participación de los salarios en el Ingreso

R/Y = Participación de las ganancias en el Ingreso

Y/K = Relación producto/capital

Y/Z = Relación Producto a Producto Potencial o Indicador de la capacidad instalada utilizada

M = Índice de precios de materiales

P = Índice de precios de bienes finales

M/P = Relación de precios de materiales a precios de bienes finales