



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

“COMPROBACIÓN ÓPTICA DEL CONTROL SOBRE
LA DEFORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Ag
IMPLANTADAS POR IRRADIACIÓN IÓNICA EN
MATRICES DE SiO₂”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
F Í S I C O

P R E S E N T A:

JORGE AMIN SEMAN HARUTINIAN



TUTOR: DR. JORGE ALEJANDRO REYES ESQUEDA

2006



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.

Hoja de datos del jurado

<p>1. Datos del Alumno Seman Harutinian Jorge Amin 54 40 22 90 Universidad Nacional Autonoma de Mexico Facultad de Ciencias Física 402061632</p>
<p>2. Datos del tutor Dr Jorge Alejandro Reyes Esqueda</p>
<p>3. Datos del Sinodal 1 Dr Federico González García</p>
<p>4. Datos del Sinodal 2 Dr Juan Carlos Cheang Wong</p>
<p>5. Datos del Sinodal 3 Dra Ana Cecilia Noguez Garrido</p>
<p>6. Datos del Sinodal 4 Dra América Rosalba Vázquez Olmos</p>
<p>7. Datos del trabajo escrito Comprobación óptica del control sobre la deformación de nanopartículas de Ag implantadas por irradiación iónica en matrices de SiO₂ 72 p 2006</p>

A mi Yuyu, quien a pesar de haber sido
despiadadamente trizado por los Tashnatzaganes,
supo salir adelante.

AGRADECIMIENTOS.

Cualquier Tesis contiene una sección llamada “Agradecimientos”. Desde el punto de vista del físico recalcitrante que a veces me gusta tomar, esta sección no es otra cosa que el reconocimiento del hecho de que vivimos en un universo causal en el que todo lo que sucede tiene un antecedente que lo provoca. Efectivamente, cualquier evento tiene asociada una cantidad inconmensurable de eventos anteriores que le dan forma y origen.

Desde luego, la presente Tesis no es la excepción. Esta Tesis no existiría si no hubiese sido precedida por una cantidad gigantesca de sucesos que condujeron a su autor a escribirla. Esa cantidad gigantesca de sucesos es tan grande que sólo mencionar el 1% de ellos generaría un archivo tan grande que no cabría en el disco duro de la computadora con mayor capacidad de memoria del mundo, así que sólo me centraré en mencionar los más importantes o al menos, aquellos de los que tengo conciencia.

En primer lugar, quisiera expresar mi más profundo agradecimiento a mis padres. Mi cariño y mi admiración hacia ellos es imposible expresarlo con palabras, simplemente lo siento en lo más profundo de mi corazón. Los amo.

Yo creo que una de las cosas que más fortaleza le da al ser humano es el amor. Quiero agradecer a mis dos grandes amores: mis hermanas. Nadie sabe aguantar mi mal genio como ustedes.

Cuando se habla de fortaleza, no puedo evitar pensar en mis abuelos, que vencieron a los descomunales monstruos del hambre y la guerra, y que cruzaron el inmenso océano en busca de un mejor porvenir.

No sólo yo soy heredero de ese porvenir. En este barco navego con toda mi familia, que me ha colmado de enseñanzas y cariño. Muy especialmente quisiera agradecer a mis contemporáneos en esta travesía: mis primos Felipe, Julio Andrés, Rodrigo, Allan, Manuel Alejandro, Sofía, Michael, Barbara y Riad.

Gran parte de las enseñanzas que poseo, las adquirí de mis maestros. Recuerdo con mucho cariño a Oswalth Basurto, a Jesús Flores Téllez y a Alicia Izaguirre; lo más importante que aprendí de ellos no lo aprendí dentro del aula.

Mi pasión por la Física dio lugar a esta Tesis, pero fue la UNAM la institución que le brindó un lugar a esa pasión para que diera frutos. La Facultad de Ciencias de la UNAM me ha forjado como profesionista y como alguien útil a la sociedad. El trabajo que han hecho todos mis profesores es invaluable. Agradezco muy especialmente a mis queridos maestros Luis Briseño, Armando Gracia, Fermín Castillo, Julio Herrera, Jorge Hirsch, José Ignacio Jiménez, Víctor Romero y Jorge Alejandro Reyes.

Existen diferentes criterios para medir la riqueza de una persona. Si se usara este criterio en términos de la cantidad y la calidad de amigos que tiene dicha persona, entonces yo sería millonario. Quiero aprovechar este minúsculo espacio para agradecer a cada uno de los amigos que me han acompañado en las diferentes etapas de mi vida hasta llegar al día de

hoy. Amigos míos, ustedes saben quiénes son, estoy seguro que no necesito mencionar sus nombres.

Finalmente quisiera agradecer a aquellos que estuvieron involucrados directamente en la creación de esta Tesis. Empezando por el Instituto de Física de la UNAM y la REGINA (Red de Grupos de Investigación en Nanociencias) que brindaron todo el apoyo para llevar a cabo mi proyecto de Tesis. Al técnico Héctor Chávez Rivera y en general a todo el personal del Taller de Estado Sólido del Instituto de Física por su valiosa y amable ayuda. A Víctor Velásquez por todo el material de laboratorio que me prestó y con el cual pude realizar mediciones importantes. A mis sinodales Federico González, América Vázquez, Cecilia Noguez y Juan Carlos Cheang, junto con los investigadores Alicia Oliver, Alejandro Crespo y Luis Rodríguez que estuvieron directamente involucrados con mi trabajo de investigación, que me hicieron sentir como un miembro importante de su grupo de investigación y que me enseñaron mucha física. Pero principalmente quisiera dar las gracias a mi asesor Jorge Alejandro Reyes quien además de haber sido un excelente asesor y maestro, ha sido un gran amigo.

Es muy probable que haya olvidado mencionar a alguien, pues como dije al principio, la cantidad de factores que me han traído a donde estoy es incalculable. Pido una sincera disculpa a todos aquellos que deberían estar mencionados en estas páginas y no lo están por culpa de un descuido de mi parte, no dejo de estar agradecido con ellos aunque en el momento en el que escribía estas líneas no hayan llegado a mi memoria.

ÍNDICE GENERAL

1.. <i>Introducción: Una Nanoembarrada de Nanotecnología.</i>	3
2.. <i>Motivación y Objetivos.</i>	19
2.1. <i>Antecedentes: Deformación de nanopartículas mediante haces iónicos.</i>	19
2.2. <i>Nuestros Objetivos.</i>	23
3.. <i>El Experimento.</i>	24
3.1. <i>Síntesis y Deformación de Nanopartículas de Plata.</i>	24
3.1.1. <i>Fuente de iones negativos.</i>	25
3.1.2. <i>Acelerador Peletrón.</i>	25
3.1.3. <i>Tratamiento térmico de las muestras implantadas.</i>	27
3.2. <i>Absorción Óptica.</i>	28
3.2.1. <i>Arreglo Experimental.</i>	29
3.3. <i>Otras técnicas de caracterización.</i>	33
4.. <i>Resultados y Discusión.</i>	34
4.1. <i>Resultados Experimentales.</i>	34
4.2. <i>Resultados Teóricos.</i>	48
5.. <i>Conclusiones</i>	53
 <i>Apéndice</i>	 55
A.. <i>Modelación Teórica.</i>	56
A.1. <i>Teoría Exacta de Mie.</i>	57
A.2. <i>Resonancias Superficiales de Plasma y Dispersión Superficial: Dos Efectos de la Forma y del Tamaño.</i>	59
A.2.1. <i>Resonancias Superficiales de Plasma.</i>	59
A.2.2. <i>Dispersión Superficial.</i>	61
B.. <i>Retrodispersión de iones.</i>	63
C.. <i>Microscopía electrónica de transmisión.</i>	65

1. INTRODUCCIÓN: UNA NANOEMBARRADA DE NANOTECNOLOGÍA.

La Nanotecnología no es una invención humana; todos los seres vivos, desde las pequeñas bacterias hasta los primates más inteligentes, almacenan toda la información de su constitución química en una diminuta pero complejísima molécula llamada ADN. Esta molécula contiene, únicamente, la información necesaria para ensamblar, con precisión atómica, a las diferentes proteínas que darán lugar a todo lo que define a un determinado ser vivo, ya sea su especie, su tamaño, su sexo, los diversos mecanismos químicos para hacer una u otra cosa, todo, se encuentra codificado en el ADN. Esta molécula es leída e interpretada por nanométricas máquinas, llamadas ribosomas, que se encuentran en el interior de cada célula y que armarán, una por una, las millones y millones de distintas proteínas que, en su conjunto, tendrán como resultado a una explosión de cientos de millones de especies vivas, todas diferentes, muchas de ellas varios órdenes de magnitud más grandes que los mecanismos que las generan, pero todas con un rasgo en común: las máquinas moleculares que almacenan, interpretan y expresan toda su información. Estas máquinas no son otra cosa que nanotecnología aplicada en su máxima expresión: simplemente para crear los sistemas más complejos del universo.

Durante las últimas dos décadas, gran parte de la investigación científica se ha enfocado en el desarrollo de conocimientos y técnicas con la meta de entender y manipular el mundo nanométrico, un mundo más pequeño que los objetos macroscópicos que nos son cotidianos, pero más grande que los átomos y las moléculas. Un mundo casi inexplorado, en el que las reglas de la física clásica y de la mecánica cuántica se combinan y enredan en fascinantes formas.

La Revolución Tecnológica que la nanotecnología representa es, sin duda, la más impactante y con la mayor cantidad y diversidad de aplicaciones de la historia. La interdisciplinariedad que se requiere para abordar los problemas de la nanotecnología es abrumadora, y las aplicaciones de esta disciplina abarcan prácticamente todos los aspectos de la sociedad moderna. Óptica, electrónica, informática, medicina, biología, química, ingeniería, comunicaciones y exploración espacial son sólo algunos de los campos de acción de la nanotecnología.

El objetivo de esta Introducción es dar un panorama muy general y extremadamente simplificado de los logros que se han tenido en nanotecnología. Más que dar un panorama, se pretenden mostrar algunos ejemplos de las muy diversas aplicaciones existentes en ciertos campos del conocimiento humano, dando especial énfasis en el tema que interesa a esta Tesis: las nanopartículas.

En cualquier trabajo en el que se intente exhibir tal panorama, es imposible no citar la profética plática "*There's Plenty of Room at the Bottom*" [1] del épico físico y Premio Nobel Richard P. Feynman, emitida el 29 de diciembre de 1959 en la reunión anual de la American Physical Society en Caltech. En esta plática, Feynman habla sobre el problema de manipular y controlar cosas a escalas muy pequeñas. Comienza divagando acerca de la posibilidad de leer la enciclopedia británica entera previamente escrita en la cabeza de un alfiler, para lo cual, cada letra tendría que estar reducida unas 25,000 veces. A pesar de que en el año de 1959 sólo se disponían de las herramientas necesarias para leer una enciclopedia de ese diminuto tamaño, Feynman propone varios métodos para escribirla, métodos que no se encontraban tan lejanos de la tecnología existente en aquella época. Después de esto, imagina la posibilidad de almacenar información de cualquier tipo usando pequeños bits de información que consistieran en cubos de cien átomos, y muestra que toda la información que la humanidad ha recabado en toda su historia (aprox. 24 millones de libros) cabría en un cubo de 1/200 de pulgada de lado. Desde luego, en realidad esto no es nada nuevo, pues en una molécula de ADN cada bit de información consta de 50 átomos.

De esta manera, después de discutir el problema de la información, Feynman se desplaza hacia otros

campos de la física, teniendo como pregunta central “¿qué pasaría si fuera posible ensamblar, átomo por átomo, toda clase de materiales, dispositivos y máquinas, qué propiedades tendrían y qué usos podrían dárseles?”, nunca dejando de argumentar las posibles dificultades técnicas y las limitantes físicas que tendrían que enfrentarse, y proponiendo ingeniosas maneras de resolverlas.

Es así como Feynman reflexiona sobre un nuevo y extensísimo campo de investigación en donde los resultados y las creaciones son inimaginables, y el mayor obstáculo es la creatividad de los investigadores. El día de hoy, muchas de las preguntas que Feynman formuló en aquel discurso han sido respondidas a través de miles de investigaciones e invenciones, que han sido publicadas desde aquel año de 1959.

Por ejemplo, el grupo de la investigadora Natalia Dubrovinskaia, de la Universidad de Bayreuth, en Alemania, logró sintetizar un material de mayor dureza que el diamante [2]. Este material, conocido como Agregado de Nanotubos de Carbono (ACNR por sus siglas en inglés) fue creado sometiendo moléculas de carbono-60 (también conocidas como *bucky balls*) a una presión de 200 atmósferas y calentándolas, simultáneamente, a una temperatura de 2226°C . Los creadores del ACNR encontraron que el nuevo material es 0.3% más denso que el diamante y más resistente a la presión que ningún otro material conocido.

Sin embargo, la nanotecnología actual no se limita a la creación de materiales con propiedades increíbles, tal como lo son los ACNR, sino también al diseño y construcción de nanomáquinas capaces de realizar algún tipo de trabajo. El equipo de los químicos Nadrian Seeman y William Sherman de la Universidad de Nueva York, inventó un robot bípedo, con piernas de 10 nanómetros de longitud hechas con fragmentos de ADN [3]. Este pequeño robot, literalmente camina sobre un riel también hecho con cadenas de ADN. Las piernas del aparato pueden desprenderse una de la otra, moverse un poco sobre el riel, y volverse a unir después de haber recorrido una pequeña distancia. Los inventores de la nanomáquina explican que, para que la manufactura a escala nanométrica de toda clase de dispositivos sea una realidad, serán necesarios robots microscópicos móviles, como el que han construido, para ensamblar otras nanomáquinas o simplemente para transportar átomos y moléculas de un lugar a otro.

Otro ejemplo de nanomáquina es la desarrollada por David Leigh, de la Universidad de Edinburgo, y sus colegas de la Universidad de Bolonia, Italia, y del Centro de Ciencias de Materiales de la Universidad de Groningen en Holanda. Ellos construyeron un motor molecular con la capacidad de mover pequeñas gotas de líquido cuesta arriba. Este motor opera aprovechando el movimiento Browniano y es encendido externamente iluminándolo con luz ultravioleta [4]. Leigh declara que ésta es la primera vez en la que se utiliza el movimiento a nivel molecular para mover un objeto macroscópico. Esta clase de motores, llamados “nano-shuttles”, pueden emplearse para crear toda una gama de “superficies inteligentes”, superficies adhesivas que pueden ser encendidas o apagadas. También podrían emplearse en chips de silicio para bombear pequeñas cantidades de fluido, pues a esta escala la viscosidad de los líquidos es muy grande, y bombearlos de otra manera sería muy complicado. Cabe mencionar que los motores moleculares son ampliamente utilizados por los organismos vivos en toda clase de tareas tales como transportar objetos de un lugar a otro en el interior de las células, en la contracción muscular, en la transformación de señales luminosas en señales nerviosas en la retina del ojo y en muchísimas actividades más.

La construcción de nanomáquinas y robots nanométricos es un campo de investigación verdaderamente apasionante que se encuentra en pleno crecimiento. Sin embargo, pueden existir limitaciones físicas importantes en el diseño y construcción de estos artefactos, tal como lo muestra el trabajo del equipo de Denis Evans, de la Universidad Nacional Australiana, en Canberra. Este grupo demuestra de manera experimental el ‘teorema de la fluctuación’ [5], que predice violaciones apreciables y medibles de la segunda ley de la termodinámica para sistemas pequeños durante intervalos de tiempo cortos. El experimento consistió en seguir la trayectoria de partículas coloidales micrométricas atrapadas en una trampa óptica, que se mueve con respecto al agua en la que se encuentran suspendidas. Para cada trayectoria se calcula el cociente de producción/consumo de entropía sobre la duración de la trayectoria y se determina la fracción de dicha trayectoria en la que la segunda ley de la termodinámica es violada. El resultado muestra que hay un consumo de entropía en sistemas coloidales durante varias

décimas de segundo. De acuerdo con los autores, este resultado podría imponer un límite fundamental en la miniaturización, ya que demuestra que los aparatos micrométricos (y por tanto, los nanométricos también) no se comportarán como simples versiones reducidas de sus contrapartes macroscópicas. Esto representa un verdadero reto para los nanotecnólogos, que tendrán que desarrollar nuevas e ingeniosas técnicas para poder entender y continuar inventando nanosistemas útiles.

Estos han sido algunos breves ejemplos de lo que recientemente la nanotecnología ha podido hacer y de los retos a los que se enfrenta, sin embargo, como se mencionó anteriormente, los nanosistemas que son de interés en este trabajo son las nanopartículas. A partir de ahora, nos enfocaremos en ilustrar las propiedades de tales nanosistemas y en la importancia que tienen en áreas de la ciencia como la biología, la medicina y la física.

Las nanopartículas son las nanoestructuras más simples que existen, sus tamaños pueden oscilar entre uno y 100 nm, sus formas son muy variadas y normalmente están constituidas de un único material que puede ser un metal o un semiconductor, al que puede añadirse otra sustancia para cumplir fines muy diversos. Adicionalmente, es muy importante mencionar que las propiedades químicas, físicas y biológicas de los sistemas nanométricos en general, y de las nanopartículas en particular, se ven alteradas conforme el tamaño de las estructuras disminuye, importando cada vez más parámetros que eran irrelevantes a escala macroscópica, tales como el tamaño, la forma, la topología, la relación superficie-volumen, entre otros [6]. Es por esto que gran parte del trabajo de investigación en este campo tiene como fin el desarrollo de técnicas que permitan tener control sobre el tamaño y la forma de las nanopartículas, ya sea durante su síntesis o a través de procesos posteriores a ésta. En esta Tesis, las propiedades más relevantes serán las propiedades ópticas como función del tamaño y la forma de las nanopartículas.

Trabajos notables en esta dirección son los realizados por el grupo del investigador Chad A. Mirkin, del Departamento de Química y del Instituto de Nanotecnología de la Universidad de Northwestern, Illinois. Ellos desarrollaron una técnica de fotoinducción que transforma nanopartículas esféricas de plata en nanoprismas [7]. Inicialmente, se sintetizan las nanoesferas por medio de un método químico: se inyecta una solución de $NaBH_4$ en una solución acuosa de $AgNO_3$ en presencia de citrato trisódico, siendo el resultado de esta reacción una solución coloidal de nanoesferas de plata. Posteriormente, el sistema es irradiado con luz fluorescente de 40W. La exposición del sistema a esta luz es la que induce la transformación de las nanoesferas en nanoprismas. Esta transformación es gradual, de acuerdo a los análisis de absorción óptica que se realizaron a diferentes tiempos durante el proceso¹. Finalmente, después de 70 hrs. de irradiación, prácticamente todas las esferas se han convertido en prismas de aprox. 100 nm de longitud.

Este mismo grupo de investigadores muestra posteriormente [8] que el proceso de crecimiento de nanoprismas anteriormente descrito puede ser extendido para sintetizar nanoprismas con la longitud de lado deseada dentro de un intervalo entre los 30 y los 120 nm, con una dispersión de tamaños bastante pequeña. Esto se logra iluminando a las nanopartículas con dos haces de luz de diferente longitud de onda, donde el tamaño de los nanoprismas dependerá de la longitud de onda elegida. En la Figura 1.1 se muestran fotografías por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) de tres diferentes tamaños de estos nanoprismas.

En ambos trabajos, el parámetro más importante que les permite saber la forma y el tamaño de las nanopartículas es el llamado *plasmón de superficie*, que se trata de una resonancia en la absorción óptica. La posición de tales resonancias depende de la forma y el tamaño de las nanopartículas, de manera que midiendo la absorción óptica es posible conocer con exactitud ambas propiedades. El plasmón de superficie será un concepto central en esta Tesis y se explicará con mayor claridad posteriormente.

Otro trabajo interesante es el de los investigadores Yugang Sun y Younan Xia, del Departamento de Química de la Universidad de Washington, en Seattle. En este trabajo se describe una técnica química para sintetizar, en grandes cantidades, nanocubos de plata y nanocajas de oro, ambas con una dispersión de tamaños muy pequeña [9]. Los nanocubos de plata son sintetizados por medio de un proceso químico, conocido como *proceso polyol*, que involucra la reducción de $AgNO_3$. El resultado del proceso

¹ Recordemos que las propiedades ópticas de las nanopartículas dependen de su forma [83, 87, 89, 95], este tema será abordado con mayor detalle en el Apéndice A.

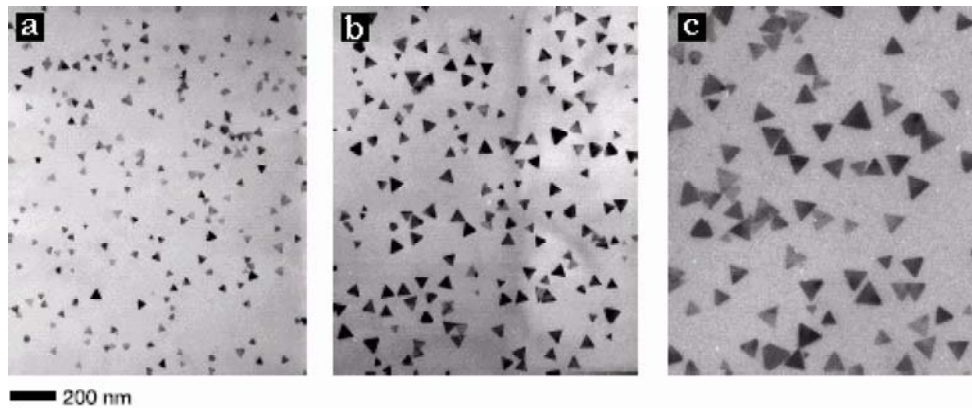


Fig. 1.1: Imágenes por TEM de nanoprismas de (a) 38 nm, (b) 72 nm y (c) 120 nm de lado obtenidos en la referencia [8].

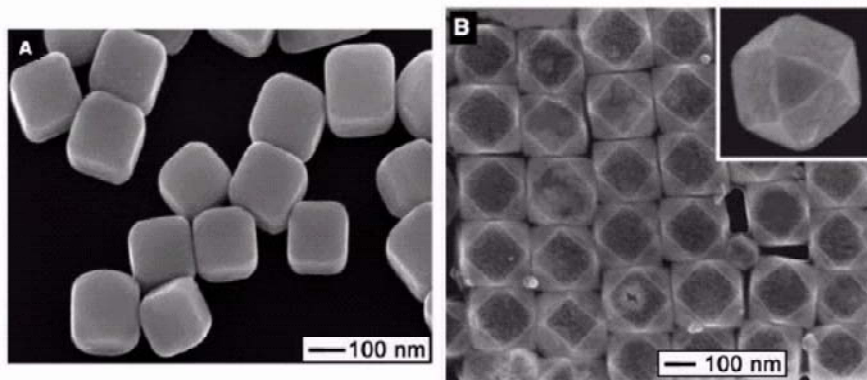


Fig. 1.2: Imágenes por TEM de (a) nanocubos de plata y (b) nanocajas de oro obtenidos en la Ref. [9].

son nanocubos con las esquinas y las orillas ligeramente truncadas. Uno de los resultados importantes es que la morfología y las dimensiones del producto dependen fuertemente de las condiciones de la reacción, tales como la temperatura, la concentración de $AgNO_3$, el cociente molar entre los distintos reactivos y el tiempo de crecimiento. El intervalo de tamaños que pueden obtenerse variando estos parámetros va desde los 50 nm hasta los 175 nm, manteniendo en cada caso una dispersión de tamaños muy pequeña.

En este mismo trabajo, los nanocubos de plata son utilizados como moldes para generar nanocajas huecas de oro con una forma bien definida. La forma de las nanocajas de oro resultantes es de un cubo altamente truncado. La Figura 1.2 muestra dos fotografías por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los nanocubos de plata y las nanocajas de oro obtenidos en la referencia [9].

Los resultados de los tres trabajos recién descritos son una muestra de que los métodos químicos de síntesis de nanopartículas metálicas con formas y tamaños bien definidos son una realidad palpable.

Las nanopartículas metálicas no sólo pueden tomar formas esféricas, triangulares o cúbicas. José Yacamán, de la Universidad de Texas, junto con sus colegas del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares en el Estado de México y del Departamento de Química de dicha universidad publicaron un artículo de revisión [10] en el que, entre otras cosas, estudian las diferentes formas que pueden tomar las nanopartículas de oro y otros metales sintetizadas por depósito por vapor o por métodos coloidales, y que se encuentran en un intervalo de tamaños entre 1 y 100 nm, hallando que las formas más comunes son los siguientes poliedros: cuboctaedro, icosaedro, decaedro regular, decaedro de Marks, decaedro

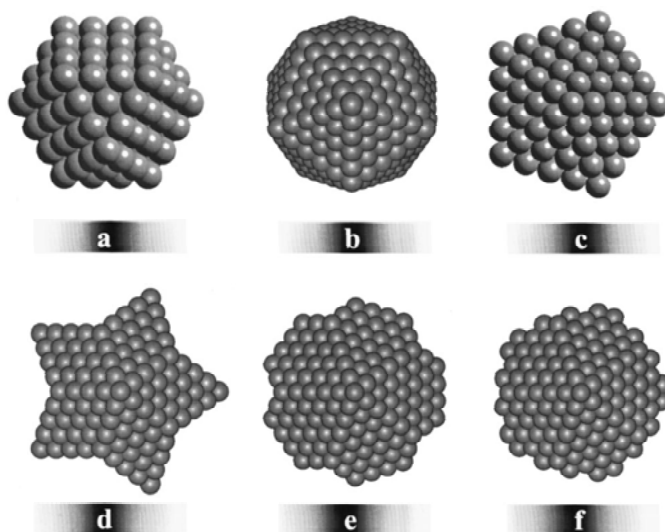


Fig. 1.3: Formas observadas en la Ref. [10]. (a) Cuboctaedro, (b) icosaedro, (c) decaedro regular, (d) decaedro estrella, (e) decaedro de Marks, y (f) decaedro redondeado.

estrella y decaedro redondeado. La Figura 1.3 es una ilustración de las formas de estas nanopartículas. Este artículo es muy extenso e interesante, y se citará nuevamente más adelante. Por el momento, basta decir que las nanopartículas sintetizadas por los métodos mencionados toman tales morfologías poliédricas.

Otro trabajo sobre la misma línea de investigación es el de los científicos H. Hofmeister y G.L. Tan del Instituto Max Planck de Física Microestructural, en Alemania, y M. Dubiel, del Departamento de Física de la Universidad de Halle-Wittenberg, también en Alemania. Este grupo investiga las distintas formas que pueden tomar las nanopartículas de plata embebidas en vidrio y sintetizadas a partir de dos métodos [11]. El primero es un método químico conocido como *intercambio de iones Ag^+/Na^+* (también conocido como *procesamiento termoquímico*), que consiste en sumergir un vidrio *soda-lime* constituido en un 72,4% de SiO_2 , 13,8% de Na_2O y 6,4% de CaO , en una mezcla de $AgNO_3$ derretido y NaN_3 a una temperatura de $330^\circ C$. Debido a la presencia de un poco de Fe^{2+} como agente reductor termosensible, los iones de plata difundidos dentro del vidrio fueron reducidos a Ag^0 y precipitados hasta formar nanopartículas embebidas en el vidrio. El segundo método es la *implantación de iones*, en éste se utilizó vidrio *soda-lime* con casi la misma composición que el usado en el método anteriormente descrito, pero con un contenido de hierro inferior. Iones de Ag^+ con energía de $200keV$ fueron implantados a diferentes dosis, usando un haz con densidad de corriente en el intervalo de $0,5 - 2mA/cm^2$. Si la dosis de iones es la suficiente, las nanopartículas de plata se formarán en una delgada región del vidrio muy cercana a la superficie irradiada.

El resultado obtenido es que las formas de las nanopartículas de plata sintetizadas por ambos métodos es la misma, sólo que determinadas formas aparecen con mayor frecuencia dependiendo del tamaño de la partícula y del método de síntesis. Las formas obtenidas fueron poliedros, al igual que en el trabajo del equipo de José Yacamán: cuboctaedros, octaedros truncados, decaedros regulares, decaedros truncados e icosaedros.

Por otro lado, existen diversos trabajos en los que se muestra que es posible sintetizar nanopartículas esféricas por la técnica de implantación de iones. Por ejemplo, Andrey Stepanov de la Universidad de Graz, en Austria y R.I. Khaibullin de la Academia de Ciencias Rusa, escribieron un artículo de revisión [12] sobre las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas embebidas en matrices poliméricas sintetizadas por implantación de iones. En este artículo se citan alrededor de cuarenta trabajos en los que la forma de las nanopartículas obtenidas es esférica. De igual manera, las referencias [13, 57] son dos trabajos en los que los autores han logrado producir nanopartículas metálicas esféricas por

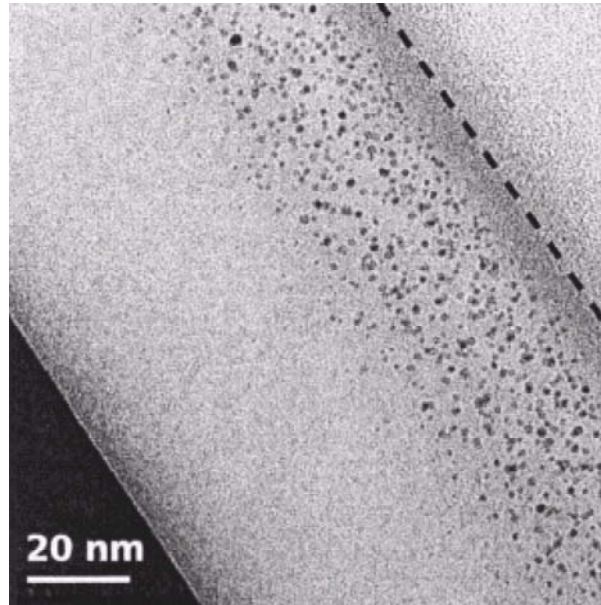


Fig. 1.4: Imagen por TEM de las nanopartículas de Ag sintetizadas en la Ref. [13]. La línea punteada indica la posición de la superficie de la matriz.

implantación de iones en matrices de SiO_2 . La Figura 1.4 es una fotografía por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las nanopartículas de plata sintetizadas en la Ref. [13].

Asimismo, investigadores del grupo GAMMAI, del Instituto de Física de la UNAM, integrado por Alicia Oliver Guirrez, Alejandro Crespo Sosa, Luis Rodríguez Fernández, Juan Carlos Cheang Wong y Janier Roiz, también han logrado producir nanopartículas de cobre y plata esféricas por implantación de iones [62, 63, 64, 65]. Aunque en estos trabajos no se menciona explícitamente que las nanopartículas obtenidas son esféricas, los estudios ópticos proporcionan evidencia contundente de que las nanopartículas efectivamente toman esta forma.

El método de síntesis de nanopartículas metálicas por implantación de iones es de central importancia en esta Tesis, ya que las nanopartículas de plata estudiadas fueron así sintetizadas, de manera que este método de síntesis será explicado en la Sección 3.1 y citaremos al trabajo de este grupo de investigadores continuamente. Por el momento sólo diremos que la implantación de iones es una técnica común de introducir iones “extraños” dentro de un material de manera muy controlada, que a su vez es un precursor muy importante para la formación de nanocristales de un material dentro de otro [14].

En cuanto a las aplicaciones de las nanopartículas, el campo de investigación es muy extenso y tratar de abarcarlo completamente sería imposible. No obstante, se mencionarán algunos ejemplos interesantes e ilustrativos de las aplicaciones de estos sistemas en disciplinas tales como la Biología, la Medicina y la Física.

En el campo de la biología, las nanopartículas han sido ampliamente utilizadas para tener cierto control sobre moléculas de ADN, o para detectar la presencia de alguna secuencia de ADN en particular. Un trabajo en este tema es el realizado en el Departamento de Química de la Universidad de Northwestern, Illinois, por el equipo formado por Chad Mirkin, Robert Letsinger, Robert Mucic y James Storhoff. En este trabajo, los autores muestran un método para ensamblar nanopartículas coloidales de oro en agregados macroscópicos, de manera racional y reversible, utilizando moléculas de ADN como “pegamento” [15]. En este método, inicialmente se tiene un coloide de nanopartículas de Au de aprox. 13 nm de diámetro que se divide en dos conjuntos. En cada conjunto, sobre la superficie de todas las nanopartículas, se adhieren varias cadenas cortas e iguales de ADN (también llamadas *oligonucleótidos*), de modo que la secuencia de ADN usada en uno de los conjuntos de nanopartícu-

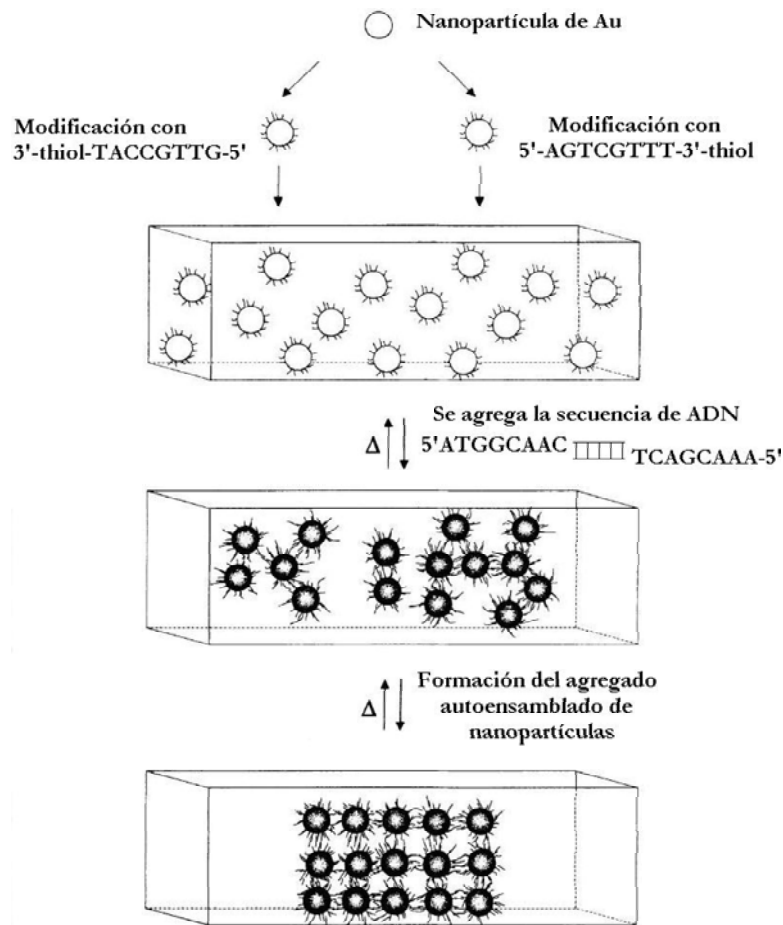


Fig. 1.5: Esquema del método síntesis de ensamblados de nanopartículas usando ADN como "pegamento" empleado en la Ref. [15].

las no es complementaria a la usada en el otro conjunto y por lo tanto no pueden unirse. Después se mezclan ambos conjuntos en una solución que contiene determinada concentración de una tercer cadena de ADN, tal que la secuencia de uno de los extremos de esta última cadena es complementaria a la secuencia utilizada en el primer conjunto de nanopartículas y la secuencia del otro extremo es complementaria a la empleada en el segundo conjunto, de manera que esta tercer cadena de ADN funciona como pegamento para formar agregados autoensamblados de nanopartículas. La Figura 1.5 es un esquema del proceso de formación de estos ensamblados. Este arreglo puede ser revertido al elevar la temperatura.

Este nuevo material, que es un híbrido ADN/coloide, puede ser caracterizado fácilmente por microscopía de transmisión de electrones, microscopía de fuerza atómica, así como espectroscopía óptica, ya que las propiedades ópticas de la solución de nanopartículas cambian abruptamente cuando éstas se agregan. De acuerdo con los autores, esta nueva clase de materiales tienen propiedades eléctricas, ópticas y estructurales útiles que pueden ser moduladas dependiendo del tamaño y composición de la nanopartícula, y de la longitud y secuencia del oligonucleótido empleado. La Figura 1.6 muestra dos fotografías por TEM de estos arreglos de nanopartículas.

Estos cambios en las propiedades ópticas de la solución al formarse el agregado, pueden ser muy útiles para detectar la presencia y concentración de una secuencia de ADN muy particular. Supongamos que se quiere detectar determinada secuencia de ADN, que llamaremos A , en una solución. Entonces,

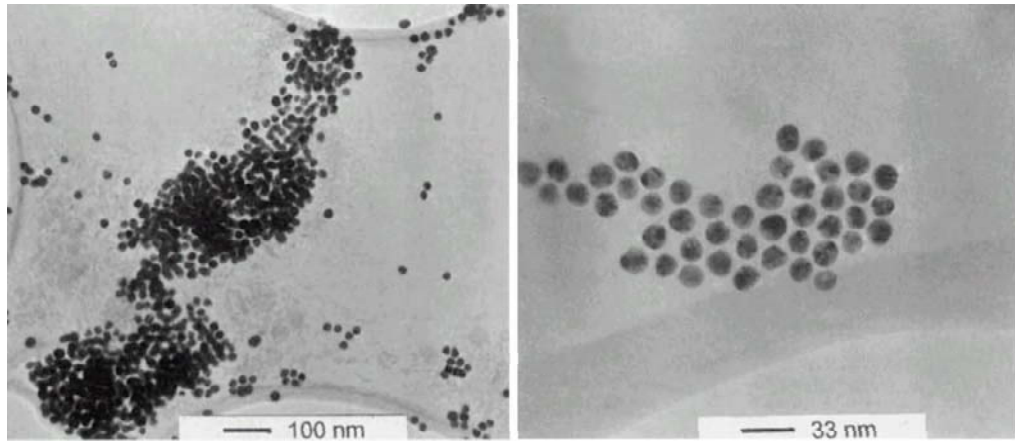


Fig. 1.6: Fotografías por TEM de la Ref.[15] de ensambles de nanopartículas usando DNA como “pegamento”.

adherimos varias cadenas de la secuencia complementaria de uno de los extremos de A a un conjunto de nanopartículas de Au, y hacemos lo mismo en un segundo conjunto de nanopartículas con la secuencia complementaria al otro extremo de A . Se mezclan los tres componentes en las condiciones experimentales adecuadas y si se observa un cambio en las propiedades ópticas de la mezcla con respecto a las propiedades ópticas del coloide de nanopartículas de Au, entonces tendremos que la secuencia A está presente. Las referencias [16, 17] son trabajos experimentales que hacen justamente lo que se acaba de describir, uno de los resultados de estos trabajos es que la intensidad de la señal óptica está correlacionada con la concentración de ADN detectado. Los autores de ambos trabajos explican que este método, que es relativamente sencillo, será útil para detectar secuencias de ADN que sean riesgosas para la salud y tomar las medidas necesarias antes de que la enfermedad o el riesgo se presenten.

Como vemos, la detección de pequeñas concentraciones de secuencias de ácidos nucleicos es importante, no sólo para el diagnóstico médico, sino también en el entendimiento de los mecanismos biomoleculares. Otra estrategia para realizar este objetivo usando nanopartículas semiconductoras fue desarrollada por los investigadores Chun-Yang Zhang, Hsin-Chih Yeh, Marcos T. Kuroki y Tza-Huei Wang, del Departamento de Ingeniería Mecánica y del Instituto Whitaker de Ingeniería Biomédica, ambos en la Universidad John Hopkins en Baltimore. Ellos contruyeron un sensor [18] basado en la técnica de *transferencia de energía por resonancia fluorescente* (FRET, por sus siglas en inglés), que se describe a continuación. Inicialmente se tienen dos secuencias de ADN no complementarias, a una de las cuales llamaremos secuencia *de captura* y a la otra secuencia *reportera*, ésta última está etiquetada con un aceptor fluorescente $Cy5$. Estas dos secuencias están escogidas de manera que la secuencia de captura es complementaria a uno de los extremos del *ADN objetivo* (*i.e.*, la cadena de ADN que se quiere detectar), mientras que la reportera es complementaria al otro extremo. Varias copias de la secuencia de captura están adheridas a la superficie de nanopartículas semiconductoras de $CdSe-ZnS$, de manera que la secuencia objetivo queda unida entre la secuencia de captura y la secuencia reportera. La idea propuesta por Zhang *et al.* es detectar al ADN objetivo a través de la emisión fluorescente de la nanopartícula de dos longitudes de onda distintas. Una longitud de onda corresponde a la emisión de la nanopartícula, y la otra, a la emisión de aceptor fluorescente que etiqueta a la secuencia reportera. En ausencia del ADN objetivo, la nanopartícula y la secuencia reportera están separadas y sólo la emisión de la nanopartícula es detectable. No obstante, cuando el ADN objetivo está presente, la secuencia reportera está unida a la nanopartícula, y la emisión ocurre en ambas longitudes de onda debido a la transferencia de energía por resonancia de la nanopartícula al aceptor fluorescente que tiene adherido. Según los autores, la sensibilidad de este sensor es mucho mayor que la de cualquier otra técnica, la desventaja es que con este método sólo será posible detectar pocas cadenas de ADN objetivo distintas

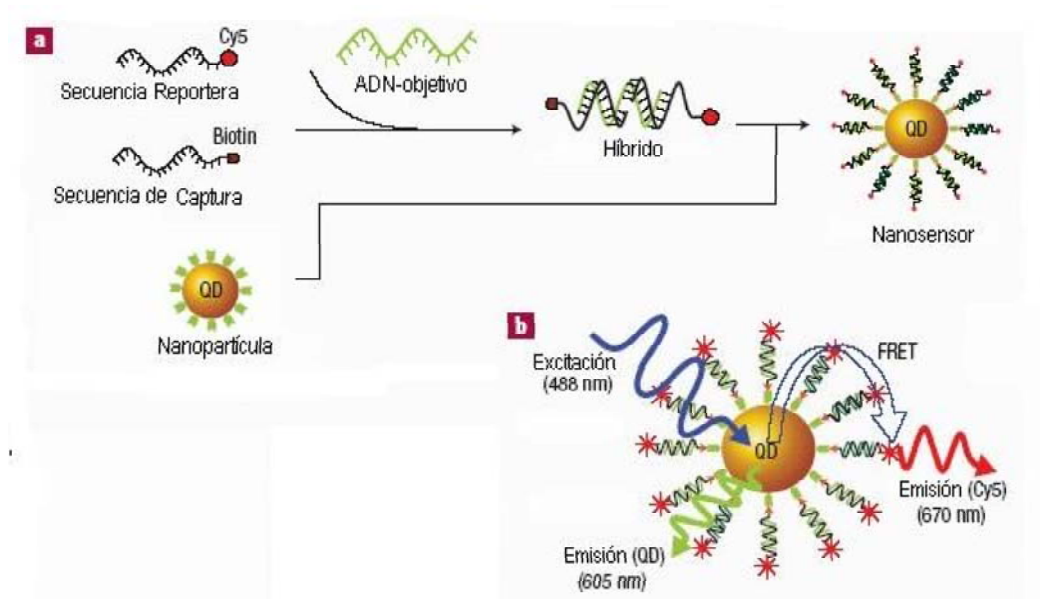


Fig. 1.7: (a) Esquema que ilustra la estructura del nanosensor de la Ref. [18]. (b) Emisión fluorescente del aceptor Cy5 al estar unido con la nanopartícula.

a la vez. Un esquema de este nanosensor se ilustra en la Figura 1.7.

Las aplicaciones de la nanotecnología en el mundo de la medicina no se quedan atrás, un claro ejemplo de esto se encuentra en el campo del diagnóstico y tratamiento del cáncer. Mauro Ferrari publicó un extenso y accesible artículo de revisión sobre este tema [19], él menciona que existen dos metas sinérgicas en la investigación en cáncer: incrementar la selectividad de los fármacos para alcanzar la zona afectada y lograr que los fármacos superen las barreras biológicas del organismo que les impiden llegar a su objetivo. El autor afirma que la nanotecnología proporciona oportunidades extraordinarias para superar estos retos.

Una de las estrategias más exploradas en la investigación de aplicaciones de la nanotecnología en la lucha contra el cancer está en los llamados *nanovectores*. Los nanovectores son nanopartículas huecas o sólidas, cuyos tamaños oscilan entre 1 y 100 nm, las cuales pueden ser llenadas con fármacos anticáncer o con agentes de detección. También es posible añadir receptores químicos en su superficie para que el nanovector pueda adherirse a la membrana de determinados tipos de células.

Nanovectores inyectados vía intravascular pueden ser usados en la administración altamente dirigida de fármacos. Como ejemplo se encuentran los *liposomas*, que son una clase de nanovectores hechos de un núcleo de agua rodeado de lípidos. Los liposomas han sido útiles en el tratamiento de cáncer de mama [20] y del sarcoma de Kaposi. Los nanovectores también han sido útiles como agentes de contraste para generar imágenes de resonancia magnética (MRI, por sus siglas en inglés), este tipo de imágenes ha sido de gran utilidad en la detección de tumores cerebrales [21], por ejemplo. Al mismo tiempo, como ya se ha mencionado, los nanovectores pueden usarse también como biosensores en la detección de determinadas secuencias de ADN [16, 17, 18] asociadas a la aparición de algún tipo de cáncer, o en la identificación de células de leucemia en muestras de sangre [22].

Otra aplicación en el tratamiento del cáncer es una nueva clase de nanovectores, conocidos como *nanocapas*, que consisten en un núcleo de sílica rodeado por una capa de oro, cuyo grosor puede ser modulado con mucha precisión. Esta clase de nanovectores es inyectada directamente en un tumor y posteriormente activada con radiación infrarroja desde el exterior. El efecto es que la capa de oro de la nanocapa se calienta lo suficiente como para eliminar el tejido maligno que se encuentre a su alrededor. Este tipo de terapia ha sido usado recientemente para erradicar tumores venéreos en ratones [23]. Este

trabajo, más allá de sus propios méritos, muestra que los nanovectores pueden usarse como agentes terapéuticos altamente selectivos activados desde el exterior.

Se estima que varios miles de nanovectores distintos han sido reportados. Sin embargo, los nanovectores no son los únicos sistemas nanométricos que resultan útiles en la carrera contra el cáncer. Distintos arreglos de micro y nanocantilevers [24, 25], nanoalambres [26, 27] y nanotubos [28] han funcionado como sensores biomoleculares con la habilidad de ‘multiplexar’ masivamente, esto es, detectar una gran cantidad de especies moleculares distintas al mismo tiempo.

Cabe mencionar que Mauro Ferrari, en el artículo de revisión citado anteriormente, afirma que la nanotecnología tendrá un rol importante en la meta de detectar tempranamente poblaciones de células que pudiesen evolucionar en tejido cancerígeno, tanto en la generación de imágenes *in vivo*, como en el análisis de tejido *ex vivo*. Esto a su vez permitirá la adecuada elección de agentes basados en información biológica precisa sobre el tumor, dirigiendo a estos agentes a lesiones cancerígenas tempranas evitando las barreras biológicas, todo esto en ausencia de efectos secundarios negativos sobre el tejido sano y monitoreando en tiempo real los efectos del medicamento.

Sin duda alguna, las aportaciones que la nanotecnología puede brindar a la Biología y a la Medicina son prometedoras y cada día más cercanas.

En el campo de la Física, las aplicaciones de las nanopartículas también están a la vanguardia y con un ritmo de crecimiento vertiginoso. En esta disciplina, la propiedad más importante de las nanopartículas es el surgimiento de efectos cuánticos asociados a la disminución de tamaño. Estos efectos se deben principalmente a que los niveles de energía electrónicos son discretos, en otras palabras, si la nanopartícula es lo suficientemente pequeña, ésta se comportará como un pozo de potencial en el que se encuentran electrones confinados.

El espaciamiento entre niveles de energía δ está dado por [10]

$$\delta = \frac{4}{3} \frac{E_F}{N}, \quad (1.1)$$

en donde N es el número de electrones de conducción y E_F es la energía de Fermi, dada por

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad (1.2)$$

en donde m es la masa del electrón, n es la densidad de electrones y \hbar es la constante de Planck.

De la Ec. 1.1, es claro que

$$\delta \sim \frac{1}{V} \sim \frac{1}{d^3}$$

para partículas esféricas.

Por lo tanto, conforme disminuye el tamaño de las nanopartículas, la separación entre niveles aumenta. De acuerdo con el criterio de Kubo [29], para que los efectos cuánticos aparezcan es necesario que $\delta \gg K_B T$. Schaaff *et al.* [30] han calculado que a temperatura ambiente (0.025eV), en el caso del oro, la condición de Kubo se satisface si el número de átomos es menor a 400, lo que corresponde a partículas de alrededor de 2 nm.

En principio, si la nanopartícula es lo suficientemente pequeña, es posible lograr una inversión de población entre el estado base y uno de sus estados excitados, y obtener así, emisión estimulada de radiación electromagnética. La investigación enfocada en el diseño y construcción de láseres que utilicen al espectro electrónico discreto de nanopartículas semiconductoras es muy amplio [31, 32, 33, 34], cabe mencionar que cuando tal característica cuántica de una nanopartícula es explotada, ésta recibe el nombre de *Punto Cuántico*.

Las ventajas de los láseres de puntos cuánticos son muchas, entre ellas está el hecho de que para puntos cuánticos muy pequeños, el espaciamiento entre estados electrónicos (típicamente, cientos de meV) es mucho mayor que la energía térmica disponible, inhibiendo el despoblamiento de los estados electrónicos más bajos, por lo que el umbral en el que el láser emite radiación es independiente de la

temperatura. Adicionalmente, la longitud de onda emitida por los puntos cuánticos depende fuertemente del tamaño de éstos, de modo que es posible modularla sobre un amplio intervalo de energías tan sólo cambiando el tamaño de los puntos [31]. A pesar de estas ventajas, existen diversos problemas técnicos para lograr el desarrollo óptimo de láseres de puntos cuánticos y por tal motivo éstos no son aún una realidad.

El área del control y almacenamiento de información fue de mayor interés durante el siglo XX y lo sigue siendo en la actualidad, los microprocesadores utilizan transistores ultra rápidos cuyas dimensiones están alrededor de los 50 nm. A pesar de que construir transistores rápidos se ha convertido en algo sencillo, existe un problema grave en el transporte digital de información de un extremo del microprocesador al otro, que se encuentra a pocos centímetros de distancia. Aunque el desempeño de los transistores mejora con la miniaturización, el retardo en las interconexiones entre los sectores del microprocesador aumenta, convirtiéndose en una limitación sustancial en la velocidad de los circuitos digitales [35].

Las interconexiones ópticas, tales como cables de fibra óptica, pueden transportar datos digitales con una capacidad más de mil veces mayor que las electrónicas. Desafortunadamente, los cables de fibra óptica son alrededor de mil veces más grandes que los componentes electrónicos, y las dos tecnologías resultan difíciles de combinar en el mismo circuito. Lo que limita la integración de circuitos ópticos y electrónicos es, entonces, su tamaño. Los circuitos electrónicos pueden ser fabricados con dimensiones menores a los 100 nm, mientras que la longitud de onda usada en los circuitos fotónicos es del orden de 1000 nm. Cuando las dimensiones de un componente óptico se acercan a la longitud de onda de la luz, la propagación de ésta es fuertemente afectada por la difracción óptica, que por lo tanto limita el tamaño mínimo de los dispositivos ópticos.

Ekmel Ozbay, del Centro de Investigación en Nanotecnología de la Universidad de Bilkent, Turquía, explica en un artículo de revisión (véase Ref. [36]) que la solución ideal a este problema sería poder tener un circuito con componentes nanométricos que pueda transmitir señales ópticas y corrientes eléctricas, evitando al mismo tiempo el problema de la difracción de la luz. Una propuesta al respecto son los llamados *plasmones de superficie*, que son oscilaciones colectivas de los electrones que se encuentran en la superficie de un conductor. La interacción de la luz con estructuras metálicas nanoestructuradas ha dado origen a una nueva rama de la fotónica llamada *fotoelectrónica de plasmones*². Los circuitos basados en esta nueva disciplina ofrecen la posibilidad de transmitir señales ópticas y corrientes eléctricas a través de los mismos circuitos metálicos nanométricos, logrando así, la combinación de las ventajas técnicas de la fotónica y la electrónica en el mismo chip.

La interacción resonante entre las oscilaciones de los electrones que se encuentran cerca de la superficie del metal y el campo electromagnético de la luz genera al plasmón de superficie, el cual tiene propiedades únicas [37]. Los plasmones de superficie están atados a la superficie metálica y su campo decae exponencialmente en ambos medios circundantes. La longitud de este decaimiento dentro del metal suele ser del orden de 10 nm — dos órdenes de magnitud más pequeño que la longitud de onda de la luz en aire. Esta propiedad permite localizar y guiar a la luz a través de estructuras metálicas que son más pequeñas que la longitud de onda de la misma, y esto puede aprovecharse para construir circuitos optoelectrónicos con componentes más pequeños que la longitud de onda de la luz [38]. Tanto circuitos optoelectrónicos como chips, ambos basados en la fotoelectrónica de plasmones, consistirán de diversos componentes tales como guías de onda, interruptores, moduladores y acopladores, que pueden ser usados para llevar las señales ópticas a diferentes partes del circuito.

La estructura resonante de las nanopartículas metálicas puede usarse para guiar a la luz, mientras que su reducido volumen se traduce en una disminución sustancial de la resistencia óhmica. Un trabajo en esta dirección es el de Quinten y sus colaboradores, en el que proponen una guía de onda compuesta de una cadena lineal de nanopartículas de plata [39]. Un campo electromagnético externo excita a la primera partícula de la cadena, originando un plasmón de superficie intenso. Si la segunda nanopartícula está situada antes de que el campo del plasmón decaiga, recogerá la excitación óptica y del mismo modo la transmitirá a la tercera nanopartícula, de modo que el plasmón de superficie

² En inglés se le conoce como *plasmonics*.

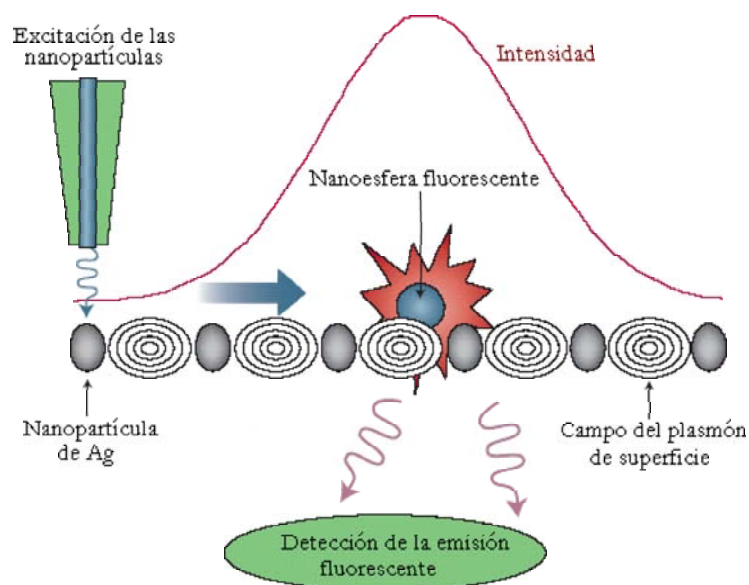


Fig. 1.8: Excitación y detección de transporte de energía a través de cadenas de nanopartículas metálicas por medio de la propagación del plasmón de superficie (Ref. [40]).

que se originó en la primera nanopartícula se propagará a lo largo de la cadena. Los campos de estos plasmones de superficie están bien confinados en la dirección perpendicular a la cadena, por lo que la luz se propaga sólo a lo largo de la cadena. Pero este arreglo tiene limitantes: la propagación del plasmón de superficie a lo largo de la cadena está limitada a unos pocos cientos de nanómetros. De manera que, más que actuar como guías de onda, las cadenas de nanopartículas deben ser vistas como dispositivos locales para enfocar campos ópticos por debajo de volúmenes nanométricos.

Stefan Maier y sus colegas fueron los primeros en reportar mediciones directas de la propagación de plasmones de superficie a través de cadenas de nanopartículas de plata [40]. Esta propagación fue probada por medio de la medición de la emisión fluorescente producida por nanoesferas de poliestireno fluorescente colocadas por encima de la cadena de nanopartículas metálicas. Con este mismo método, el grupo de Maier fue capaz de estimar que la propagación del plasmón de superficie fue de pocos cientos de nanómetros. La Figura 1.8 es un esquema que ilustra el funcionamiento de estas cadenas de nanopartículas.

Un trabajo más reciente de este mismo grupo consistió en la construcción de una estructura similar a la anterior, pero en dos dimensiones. Ellos desarrollaron una estructura en la que nanocubos de oro fueron dispuestos en forma de cuadrícula sobre una oblea aislante de silicio para definir la dirección de propagación del plasmón [41]. Esta guía de onda fue diseñada para operar a longitudes de onda de 1500 nm, su estructura no es uniforme a lo ancho, en donde el tamaño de las partículas de oro es reducido de $80 \text{ nm} \times 80 \text{ nm}$ en el centro, a $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$ en las orillas. Esto tiene como efecto que el confinamiento de energía es más intenso en el centro de la guía, sin embargo, el confinamiento sólo se logra en una dirección. Esta estructura demostró tener una longitud de decaimiento mayor a $50 \mu\text{m}$, que es bastante mayor que la reportada en trabajos previos.

El campo de la fotoelectrónica de plasmones ofrece varias líneas de investigación, no sólo utilizando nanopartículas. Por ejemplo, está demostrado que tanto películas metálicas delgadas embebidas en dieléctricos [42], como alambres metálicos de secciones transversales micro y nanométricas [43], pueden ser usados como guías de onda en donde la distancia de propagación del plasmón de superficie es varios órdenes de magnitud mayores que para el caso de cadenas de nanopartículas, dejando abierta la posibilidad de dispositivos ópticos basados enteramente en la fotoelectrónica de plasmones.

Los plasmones de superficie tienen un campo de aplicaciones inmenso no sólo en la optoelectrónica,

éstos pueden servir para aumentar la eficiencia de emisión de luz láser [44] y de diodos LED's [45]; pueden jugar un rol importante en la transmisión de luz a través de aperturas más pequeñas que la longitud de onda de ésta [46, 47], y usarse en el mejoramiento de técnicas nanolitográficas [48, 49]. Cabe mencionar que el tema de los plasmones de superficie es tratado ampliamente en el Apéndice A.

Otro campo extenso y promisorio de aplicación de las nanopartículas es el de la Óptica No-Lineal, particularmente en el diseño y desarrollo de materiales con propiedades ópticas no lineales. Antes de mostrar algunos trabajos de investigación en esta dirección se hablará muy brevemente de los fundamentos de la óptica no lineal, el siguiente análisis puede verse en la Ref. [50].

Hagamos primero un pequeño recordatorio del caso lineal. En un medio no conductor y no magnético en el que los electrones pueden considerarse fuertemente ligados al núcleo de los átomos, la interacción de la luz con éste, puede ser idealizada como un dieléctrico sometido a un campo eléctrico. Esta aproximación suele ser llamada *aproximación dipolar* debido a que la distribución de carga inducida por el campo externo en las moléculas que componen al material, puede aproximarse como aquella en un dipolo inducido, es decir, cada molécula se comporta como un dipolo eléctrico. En esta aproximación, la polarización total P del medio está dada por

$$P = -Ner, \quad (1.3)$$

donde e es la carga del electrón, N es la densidad de electrones del medio y r es la longitud de cada dipolo.

El campo eléctrico dentro del material decrece debido a que la polarización se opone al campo externo aplicado. Si la intensidad del campo es relativamente baja, la polarización del medio es lineal con el campo aplicado. La polarización lineal suele ser expresada en términos de la susceptibilidad $\chi^{(1)}$ como ³

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E}, \quad (1.4)$$

en donde $\chi^{(1)}$ está relacionada con la función dieléctrica del medio, ϵ , por

$$\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi^{(1)}), \quad (1.5)$$

en donde ϵ_0 es la permitividad del vacío.

La susceptibilidad es un tensor de segundo rango porque relaciona a todas las componentes del vector de polarización con todas las componentes del campo eléctrico. Este tensor contiene toda la información necesaria del medio para relacionar la polarización en una dirección particular con las componentes del campo eléctrico en una dirección arbitraria.

Por otro lado, si el campo externo aplicado es una onda electromagnética que se desplaza en la dirección z , el medio es aislante y diamagnético, y la interacción de la onda con el mismo es la dipolar eléctrica, entonces, la propagación de la onda queda descrita por la ecuación de onda

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial z^2} = -\frac{1}{c^2} \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}. \quad (1.6)$$

Una solución de la Ec. 1.6 es

$$E(z, t) = \frac{1}{2}(E^{(0)} e^{i(\omega t - kz)} + \text{complejo conjugado}) \quad (1.7)$$

con

$$k^2 = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \frac{\omega^2}{c^2}, \quad (1.8)$$

donde ω es la longitud de la onda y k es la constante de propagación en el material, que también suele escribirse como $k = 2\pi/\lambda$ y caracteriza la fase de la onda con respecto a un punto de referencia

³ Los vectores están representados con negritas.

($z = 0$, por ejemplo), por lo que kz describe la fase relativa de la onda. La velocidad v de la onda en un medio está dada por dw/dk . Usando la relación $\epsilon/\epsilon_0 = n^2$ (n es el índice de refracción lineal del medio) en la Ec. 1.8 se llega a $k = n\omega/c$ y por tanto, $v = c/n$. De modo que la propagación de una onda electromagnética en un medio es más lenta que en el vacío. El índice de refracción n de un medio ópticamente lineal es independiente de la intensidad del campo eléctrico \mathbf{E} , por tanto, la constante de propagación k , la fase relativa kz , y la velocidad de la luz en el medio v son todas independientes de la intensidad de \mathbf{E} .

Pasemos ahora al caso no lineal. Cuando un medio es sometido a un campo eléctrico intenso, la respuesta de la polarización del material ya no es adecuadamente descrita por la Ec. 1.4. Suponiendo que la polarización del medio es pequeña en comparación con la fuerza de enlace entre los electrones y los núcleos, es posible expresar a la polarización como una serie de potencias de la intensidad del campo \mathbf{E}

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(2)} : \mathbf{E} + \chi^{(3)} : \mathbf{E} + \dots \quad (1.9)$$

o bien, escrito por componentes

$$P_i = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots$$

En la Ec. 1.9 el segundo término, que es cuadrático, describe el primer efecto no lineal. El coeficiente $\chi^{(2)}$, que relaciona a la polarización con el cuadrado de la intensidad del campo eléctrico E , es llamado *susceptibilidad no lineal de segundo orden* del medio y es un tensor de tercer rango cuya magnitud expresa la intensidad del proceso de segundo orden. El término $\chi^{(3)}$ es conocido como la segunda susceptibilidad no lineal y describe el proceso de tercer orden, tratándose de un tensor de cuarto rango. Lo mismo ocurre con los términos de mayor orden. Para la mayoría de los materiales, los efectos de orden mayor son extremadamente difíciles de observar, por eso limitaremos la discusión hasta los efectos de tercer orden.

La manifestación del comportamiento óptico no lineal puede verse claramente sustituyendo una onda electromagnética de la forma $E_0 \cos(\omega t - kz)$ en la Ec. 1.9, obteniéndose

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t - kz) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - kz),$$

en donde ω y k son como en la ecuación 1.7. Usando las identidades trigonométricas apropiadas para $\cos^2 \theta$ y $\cos^3 \theta$, la polarización no lineal resulta

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos(2\omega t - 2kz)] + \chi^{(3)} E_0^3 \left[\frac{3}{4} \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{2} \cos(3\omega t - 3kz) \right]. \quad (1.10)$$

La Ecuación 1.10 claramente muestra la presencia de nuevos términos en frecuencia debido a la polarización no lineal. El término de segundo orden da una contribución independiente de la frecuencia, así como una contribución dependiente de 2ω . La primera sugiere que si un material no lineal es debidamente irradiado, entonces podría medirse una polarización *dc*. Este fenómeno se llama *rectificación óptica*. El segundo término corresponde a la llamada *generación de segundo armónico*. El término de tercer orden indica una respuesta a la frecuencia del campo óptico ω , así como una respuesta a 3ω , es decir, generación de tercer armónico. De esta manera se puede ver que los términos de orden par e impar, dan lugar a respuestas no lineales del material de tipos fundamentalmente diferentes. Las contribuciones de los términos de segundo y tercer orden a la polarización no lineal son consecuencia de las propiedades de simetría del medio. Una contribución de $\chi^{(2)}$ sólo puede venir de un material no centrosimétrico, mientras que las contribuciones de $\chi^{(3)}$ pueden provenir de cualquier medio sin importar su simetría. Como podemos ver, las propiedades ópticas no lineales dependen de la intensidad del campo eléctrico incidente.

Las propiedades ópticas no lineales dan origen a una amplia gama de efectos y consecuencias impresionantes. A continuación se mencionan dos de estas interesantes consecuencias. La primera de

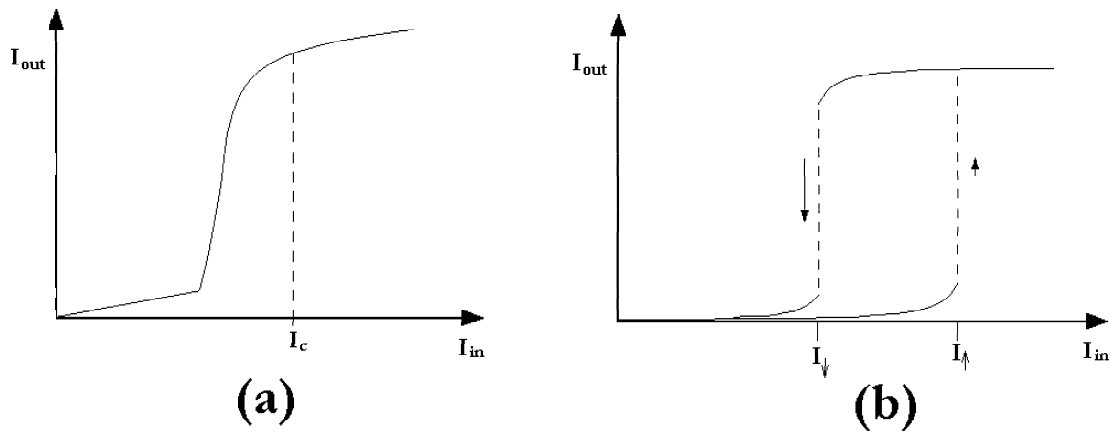


Fig. 1.9: Representación de la relación entre las señales ópticas de entrada y salida de (a) un interruptor óptico y (b) el fenómeno de biestabilidad óptica.

ellas es la capacidad de los materiales no lineales de funcionar como interruptores ópticos, la segunda es el fenómeno de la *biestabilidad* óptica.

Conceptualmente, una relación no lineal entre una señal óptica de entrada I_{in} y la señal óptica de salida I_{out} a través de un material no lineal, como la mostrada en la Figura 1.9(a), es la que define a un interruptor óptico. El interruptor pasa de estar cerrado a estar abierto⁴ cuando hay un brinco entre una señal de salida de baja intensidad a una de alta intensidad, después de que la intensidad de la señal de entrada sobrepasa cierto valor crítico I_c . Utilizando este comportamiento de interruptor, es posible diseñar dispositivos de ganancia diferencial análogos a los transistores electrónicos. La ganancia diferencial queda definida por la condición $dI_{out}/dI_{in} > 0$. De este comportamiento también pueden derivarse diferentes compuertas lógicas útiles en la computación óptica. En resumen, la idea importante del interruptor óptico es que una señal óptica no podrá transmitirse a través de un medio no lineal a menos que tenga una intensidad superior a un valor crítico.

Un material presenta biestabilidad óptica si para una señal de entrada única I_{in} , genera dos estados estables de salida I_{out} sobre algún intervalo de valores de entrada. La Figura 1.9(b) es un esquema de la relación de la intensidad de las señales de entrada y salida para el caso de la biestabilidad óptica. En esta figura, el sistema es biestable entre dos intensidades de entrada I_{\uparrow} y I_{\downarrow} , en cuyo intervalo se permitirán dos valores de salida. Un medio óptico no lineal no puede presentar biestabilidad por sí mismo, una retroalimentación externa es necesaria.

En esta Tesis se estudiaron nanopartículas de plata implantadas en matrices de SiO_2 por irradiación iónica, obteniéndose morfologías esféricas y elipsoidales. Los fenómenos no lineales recién mencionados, es decir, interruptores ópticos y biestabilidad óptica, son de interés en esta tesis, ya que existen muchos trabajos de investigación que muestran que ambos fenómenos no lineales se observan en el tipo de muestras de nanopartículas que hemos estudiado.

Richard Haglund Jr., del Departamento de Física y Astronomía de la Universidad de Vanderbilt, en Tennessee, hace una revisión del tema con el objetivo de mostrar que la implantación de iones es una herramienta útil para sintetizar materiales con propiedades ópticas no lineales de tercer orden [51]. Este autor propone en concreto dos ejemplos de dispositivos ópticos no lineales que pueden ser así sintetizados. El primero de ellos es un acoplador direccional no lineal, que se trata de un canal de guía de onda que trabaja transfiriendo un pulso de energía de un canal a otro de la guía de onda. Resulta que esta transferencia de energía aumenta conforme la intensidad del pulso crece, de manera que este acoplador direccional es una clase de interruptor óptico.

El segundo ejemplo es un resonador Fabry-Perot, que es un dispositivo biestable que opera a partir

⁴ En otras palabras, pasa de un estado 0 a un estado 1.

de la interferencia de múltiples haces de luz que se propagan dentro de una cavidad rellena con un dieléctrico no lineal cuyos extremos están recubiertos con una capa altamente reflectora. En un Fabry-Perot no lineal, el dieléctrico que se encuentra en su interior debe exhibir absorción no lineal, refracción no lineal, o ambas. La utilidad de este arreglo es poder generar una salida óptica biestable.

La fabricación de guías de ondas por implantación de iones es ya una realidad y fue lograda por primera vez por Townsend y sus colaboradores de la Universidad de Sussex [52].

A pesar de que la implantación de iones puede ser útil para construir estos dispositivos, el autor muestra que sería mucho más eficiente mezclar esta técnica de síntesis con otras, como *sputtering* [53, 54], depósito por láser pulsado [55] o intercambio de iones [56].

Un trabajo más reciente es el de Kishimoto y sus colaboradores [57]. Este equipo implantó iones de Cu^+ de 60 keV en matrices dieléctricas de SiO_2 amorfo, de $MgO \cdot 2,4(Al_2O_3)$ y de $LiNbO_3$, formándose así nanocristales de cobre embebidos en estas matrices. Uno de los resultados importantes es que la morfología de la nanopartícula depende de manera importante del sustrato en el que es sintetizada; en el caso del SiO_2 se formaron nanoesferas de ~ 10 nm de diámetro, en la matriz de $MgO \cdot 2,4(Al_2O_3)$ las nanopartículas también fueron esféricas pero sus diámetros no sobrepasaron los 5 nm. Por último, en el caso de $LiNbO_3$ la forma de las nanopartículas de Cu no fue esférica, sino más bien elongada y con facetas, mientras que sus tamaños se encontraron alrededor los 10 nm.

El segundo resultado importante de la investigación de Kishimoto es que la muestra de nanopartículas de $Cu : LiNbO_3$ exhibió una respuesta no lineal ultra rápida por debajo de los picosegundos. De acuerdo con los autores, este comportamiento puede aplicarse en la construcción de un interruptor óptico.

Finalmente, se hará mención del trabajo teórico de Anatoliy Pinchuk [58]. Él estudió una estructura de nanopartículas elipsoidales embebidas en un medio dieléctrico lineal. Considera un sistema de partículas elipsoidales orientadas pero distribuidas al azar dentro del medio. Estas partículas están constituidas de un núcleo no lineal cubierto con un cascarón metálico. Inicialmente, se deriva analíticamente una expresión para la permitividad dieléctrica no lineal, de la que se obtiene una generalización de la aproximación de Clausius-Mossotti. El resultado del trabajo es que se observa la existencia de condiciones para la presencia de biestabilidad óptica en este sistema, que quedan confirmadas por simulaciones numéricas, encontrándose que esta respuesta no lineal es más intensa si la densidad de elipsoides es mayor.

No mencionaremos más sobre aplicaciones de las nanopartículas, quizás no se hayan citado las investigaciones más importantes o más representativas en esta área, sin embargo, esta "breve" introducción sólo ha servido para proporcionar un poco de intuición acerca de lo extenso y variado de este campo. La nanotecnología, sin duda alguna, impactará profundamente a la sociedad, quizás más que ninguna otra revolución tecnológica de la historia; irónicamente, debido a la sutileza y a las diminutas dimensiones de los actores involucrados, quizás ésta también sea la revolución tecnológica de la historia que pase más desapercibida.

2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS.

Como su nombre lo indica, en este Capítulo hablaremos de la motivación del trabajo de investigación que dio origen a esta Tesis, para lo cual, haremos un breve recorrido por los antecedentes que le dieron forma a nuestro trabajo. Nuestra motivación principal se centra en el campo de la manipulación de la forma de las nanopartículas mediante el uso de técnicas con haces de iones. Este creciente campo es muy interesante y con una gran cantidad de aplicaciones. Después, en la Sección 2.2 mencionaremos de manera clara y concisa nuestros objetivos.

2.1. Antecedentes: Deformación de nanopartículas mediante haces iónicos.

Como ya se ha mencionado, las nanopartículas metálicas embebidas en matrices dieléctricas exhiben propiedades ópticas sorprendentes. Gracias a tales propiedades, estas nanopartículas son excelentes candidatas para todo tipo de aplicaciones en el campo de las comunicaciones y de la computación, principalmente en la manipulación, transferencia y almacenamiento de información [36, 39, 40, 56, 57].

Es bien sabido que las propiedades ópticas de estos nanosistemas dependen fuertemente de su tamaño, su forma, de la distancia entre partículas y de la dispersión de estos parámetros, así como del ambiente en el que se encuentran [84, 87, 93, 95]. Mientras que la mayoría de estos parámetros normalmente puede ser eficientemente controlados, la *forma* es un factor que ha logrado escaparse en el caso de nanopartículas metálicas implantadas por irradiación de iones en matrices dieléctricas sólidas. Por esta razón, para poder explotar las propiedades ópticas de este tipo de nanosistemas, es fundamental desarrollar técnicas que permitan obtenerlas con la forma deseada.

Como se comentó en el Capítulo 1, y como ejemplificaremos ahora, el control sobre la forma de las nanopartículas es relativamente fácil de obtener cuando éstas son sintetizadas por medios químicos y se encuentran en forma coloidal [7, 8, 9]. Otra alternativa es sintetizar nanopartículas con estos mismos métodos y posteriormente modificar su forma por medio de otros procedimientos. En esta dirección, los haces de iones han demostrado ser una técnica muy útil para deformar nanopartículas esféricas coloidales en elipsoides. Robert Polman del Instituto FOM de Física Atómica y Molecular, en Holanda, junto con su equipo de colaboradores van a la vanguardia en este terreno, ellos han sintetizado por métodos químicos nanopartículas esféricas de diversos materiales depositadas sobre obleas de silicio y posteriormente, las han irradiado con distintos iones pesados [69, 70, 71]. El resultado de esta irradiación es una deformación plástica de las nanopartículas, el tamaño de las cuales aumenta en la dirección perpendicular al haz de iones y disminuye en la dirección paralela al haz, lo cual resulta en un nanoelipsoide cuyo eje mayor es perpendicular al haz. A este efecto se le conoce como “martilleo iónico” (*ion hammering*, en inglés).

Varios resultados importantes han sido obtenidos de estos experimentos. En primer lugar, se muestra que la irradiación con iones es una técnica muy buena para deformar nanopartículas coloidales sintetizadas por medios químicos, ya que todos los esferoides de la muestra fueron transformados en elipsoides alineados. Además, esta técnica permite un control muy preciso sobre la deformación, ya que el cociente entre los ejes de los nanoelipsoides depende de la energía y la *afluencia*¹ de la irradiación². Asimismo, la dispersión de tamaños que se tenía antes de la irradiación permanece constante después de ésta, lo mismo ocurre con el volumen de las nanopartículas. Estas dos últimas observaciones son una

¹ Definimos *afluencia*, como la cantidad de iones irradiados por unidad de área.

² Como se explicará en la Sección 3.1.2, tanto la energía como la *afluencia* del haz de iones son parámetros controlables.

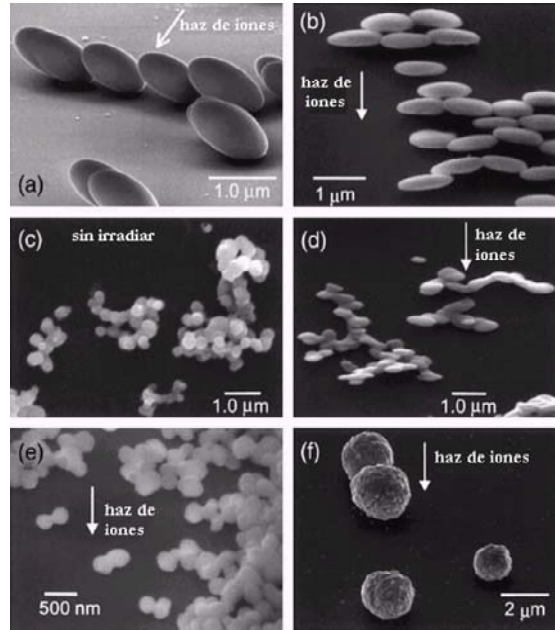


Fig. 2.1: Fotografías por SEM de las nanopartículas deformadas de la Ref [69], la irradiación se realizó con un haz de iones de Xe de 4 MeV cuya dirección se indica con flechas. La composición es (a) ZnS , (b) ZnS/SiO_2 núcleo/cubierta, (c) TiO_2 amorfo sin irradiar e (d) irradiado, (e) Al_2O_3 cristalino y (f) Ag cristalina.

muestra clara de que las nanopartículas se están deformando en elipsoides y se descarta la hipótesis de que éstas se estuvieran nucleando entre sí debido a la irradiación, formando una nanopartícula con una forma más complicada. Es importante mencionar que una de las limitantes del trabajo de Polman y colegas fue la imposibilidad de deformar nanopartículas de Ag o de Al_2O_3 debido a su estructura cristalina, la deformación sólo se logró cuando la estructura de la nanopartícula era amorfa [69]. La Figura 2.1 es una fotografía por microscopía electrónica de barrido (SEM) de las nanopartículas deformadas por este grupo de investigadores.

Los investigadores Juan Carlos Cheang, Alicia Oliver, Luis Rodríguez, Jorge Rickards y Ulises Morales del Grupo GAMMAI del Departamento de Física Experimental del Instituto de Física de la UNAM, también han logrado deformar nanopartículas coloidales de sílica con haces de iones [72]. Ellos sintetizaron nanopartículas esféricas de sílica por medio del proceso químico *Stöber* [73] y las depositaron sobre una oblea de silicio. Después fueron deformadas en elipsoides a través de la irradiación con iones de 4 MeV de Si, Ti, Pt y Au. La deformación resultó ser dependiente de la energía del haz y de la afluencia. Para una misma afluencia ($4 \times 10^{15} \text{iones/cm}^2$), la deformación más pronunciada se obtuvo debido a la irradiación con Si. Todas las irradiaciones se realizaron con un ángulo de 49° con respecto a la superficie de la muestra. La Figura 2.2 muestra fotografías por microscopía electrónica de barrido de los resultados.

Podemos afirmar que con excepción de la irradiación iónica, no existe otro método que pueda producir coloides inorgánicos elipsoidales con una dispersión de tamaños y formas tan pequeña.

El mecanismo físico responsable de la deformación de las nanopartículas todavía no está bien entendido, sin embargo, el modelo más exitoso para explicarlo es conocido como *modelo viscoelástico*, que fue propuesto por Trinkaus y Ryazanov [74]. En este modelo se asume que, debido al gran frenamiento electrónico del ion, una región cilíndrica alrededor de la trayectoria del ion será sometida a una punta térmica (*thermal spike*, en inglés). Durante esta punta térmica los esfuerzos de corte en la región calentada se relajarán, resultando en nuevas tensiones de corte asociadas que se congelarán al enfriarse la punta térmica. En otras palabras, el modelo viscoelástico es un modelo que considera a la

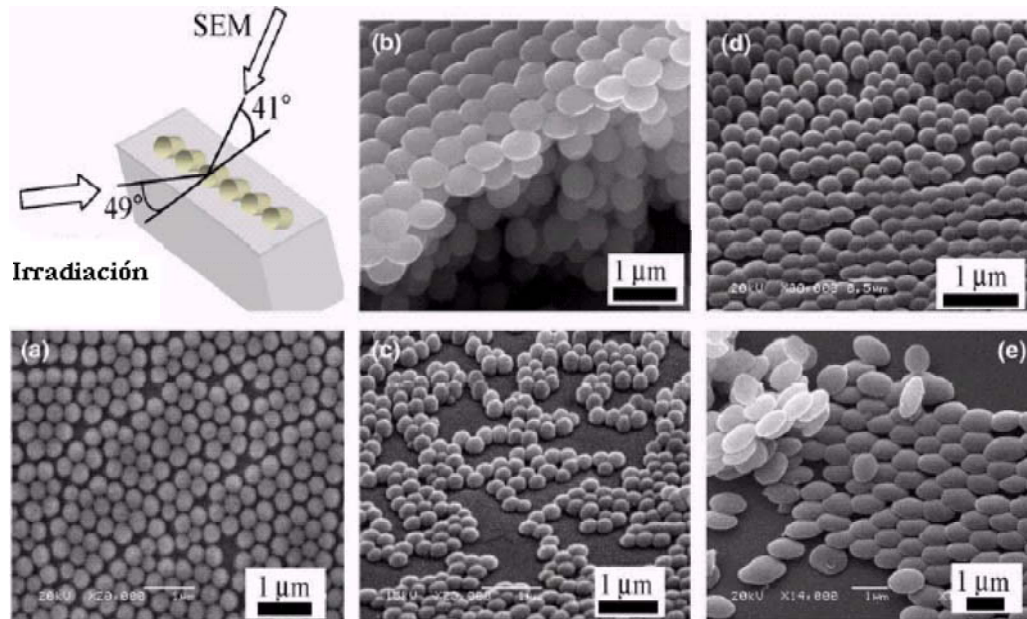


Fig. 2.2: Fotografías por SEM de las partículas deformadas de la Ref. [72]: (a) partículas sin irradiar. Nanopartículas irradiadas con iones de (b) Au, (c) Pt, (d) Ti y (e) Si. Las muestras están vistas a una ángulo de 41° con respecto a la superficie de la muestra. En las imágenes (c) y (d) se pueden observar simultáneamente las nanopartículas irradiadas y las no irradiadas (cubiertas previamente con una máscara).

nanopartícula como un sólido elástico clásico, que se deforma debido al calentamiento provocado por la pérdida de energía del ion por frenamiento electrónico y depositada en la nanopartícula. En particular, Klaumünzer [75] utiliza el modelo viscoelástico para predecir analíticamente la deformación observada por el equipo de Polman en la referencia [69]. Toda esta discusión demuestra que la irradiación con iones es una técnica relativamente simple y sumamente eficiente para producir una deformación controlada sobre nanopartículas coloidales, esféricas y dieléctricas. Sin embargo, para llevar a cabo muchas de las aplicaciones proyectadas, se necesitan nanopartículas metálicas elipsoidales (o al menos alargadas), alineadas, embebidas en matrices dieléctricas. Es poco el trabajo de investigación que se ha realizado con este objetivo y el éxito ha sido escaso. Nuevamente es el equipo de Polman el que ha incursionado en este campo. En un trabajo muy interesante, nanopartículas de Au rodeadas por una gruesa cubierta esférica de SiO_2 fueron sintetizadas y posteriormente irradiadas con iones de Se de 30 MeV [76]. La cubierta de SiO_2 fue deformada, al igual que en los trabajos anteriores, en un elipsoide cuyo eje mayor es perpendicular al haz de iones, mientras que la nanopartícula de Au fue deformada en una nanobarra paralela a la dirección del haz de iones, la deformación del Au es consecuencia de la deformación de la cubierta de SiO_2 . Sin embargo, este efecto no ha sido observado en nanopartículas metálicas puras, aunque algunos intentos han sido realizados con plata: nanopartículas de Ag embebidas en vidrio soda lime fueron irradiadas con iones de Si de 30 MeV, produciendo cadenas de nanopartículas alineadas a lo largo de la dirección del haz de iones, pero ninguna deformación fue observada [77, 78]. La Figura 2.3 muestra imágenes por TEM de los resultados obtenidos en las referencias [76, 77, 78] antes y después de la irradiación.

Aunque los esfuerzos hechos hasta ese momento por deformar nanopartículas de plata embebidas en matrices dieléctricas no habían tenido éxito, no podemos decir lo mismo para el caso de las nanopartículas de cobalto. Charles D'Orléans y sus colaboradores del laboratorio PHASE de Estrasburgo, Francia, sintetizaron nanopartículas esféricas de Co por implantación de iones de 160 keV en matrices de SiO_2 y posteriormente las irradiaron con iones de ^{127}I con una energía de 200 MeV [79, 80, 81]. El resultado

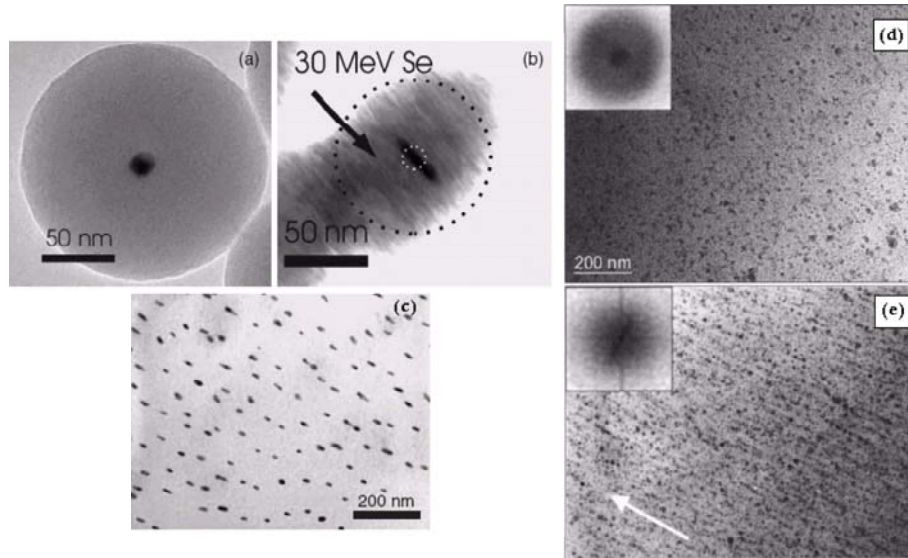


Fig. 2.3: Imágenes por TEM de los resultados de la Ref. [76] (a,b,c); y de las Ref. [77, 78] (d,e), las flechas indican la dirección de la irradiación. Coloides compuestos de un núcleo de Au rodeado de una cubierta de SiO_2 (a) antes de la irradiación, (b) después de la irradiación con iones de Se de 30 MeV, la línea punteada indica el perímetro de la cubierta antes de la irradiación, (c) ensamble de estos coloides después de la irradiación. Nanopartículas de Ag embebidas en vidrio (d) antes de la irradiación y (e) después de la irradiación con iones de Si de 30 MeV, es evidente la alineación de las partículas de oro a lo largo de la dirección de implantación. Las escalas para (d) y (e) son idénticas. Los insertos muestran la transformada de Fourier espacial de las imágenes.

fue que, para afluencias de ^{127}I inferiores a 10^{12} iones/cm², las nanopartículas crecen pero su forma permanece esférica. Para afluencias mayores ocurre un crecimiento anisotrópico, con una elongación preferencial en la dirección del haz de iones. Los autores utilizan el modelo de la punta térmica para explicar estas modificaciones en el tamaño y la forma de las nanopartículas, en este caso es la matriz la que se deforma debido a la energía depositada por el ion, y la deformación de la matriz es la que altera la forma de las nanopartículas implantadas. La Figura 2.4 muestra dos fotografías por TEM de las nanopartículas deformadas por este grupo de científicos.

Los trabajos anteriormente citados constituyen un breve antecedente en materia de deformación de nanopartículas. Estos trabajos muestran que la manipulación de la forma de las nanopartículas es posible y que representa un campo de investigación muy activo y con una gran cantidad de aplicaciones. En el caso particular de nanopartículas embebidas en matrices dieléctricas, la manipulación de su forma y tamaño no es simple, sin embargo, la irradiación con iones ha demostrado ser la técnica más viable.

En esta Tesis se estudiaron muestras de nanopartículas de plata sintetizadas por implantación de iones en matrices de SiO_2 , posteriormente irradiadas con un haz de iones de Si de 8 MeV con diferentes afluencias con el objetivo de deformar a las nanopartículas de Ag. El proceso para producir estas muestras se explicará en la Sección 3.1.

No sólo no existen referencias en las que se informe de la deformación de nanopartículas de Ag, sino que los intentos de lograrlo habían sido fallidos hasta ahora [69]. De manera que la deformación de Ag lograda por los investigadores del grupo GAMMAI del Instituto de Física de la UNAM y ópticamente estudiada por nosotros, lo cual se reporta en esta Tesis, es un resultado inédito y próximo a publicarse.

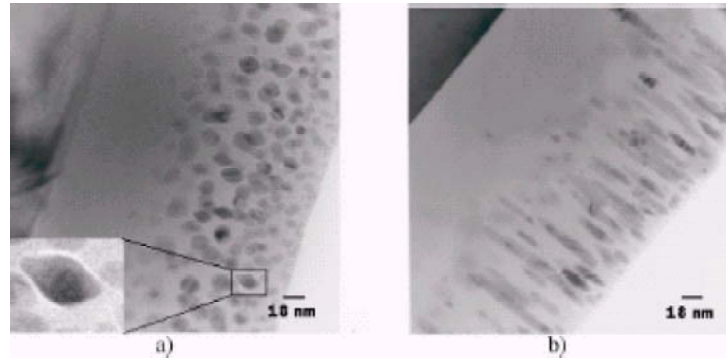


Fig. 2.4: Imágenes por TEM de los resultados de las Ref. [79, 80, 81], la afluencia de la irradiación con iones de ^{127}I de 200 MeV fue de (a) 10^{13} y (b) 10^{14} iones/cm 2 .

2.2. Nuestros Objetivos.

En la mayoría de las investigaciones sobre deformación de nanopartículas realizadas alrededor del mundo se utiliza microscopía electrónica, tanto para hacer patente la deformación de las partículas, como para poder cuantificarla. La microscopía electrónica es una técnica muy poderosa, sin embargo, presenta varios defectos. En primer lugar, no es sencilla de usar, además de que un microscopio electrónico es muy costoso. En segundo lugar, para realizar el estudio de una muestra, es necesario someterla a un proceso de preparación que la deja inutilizable. En tercer lugar, sabemos que el haz de electrones del microscopio interactúa con el sistema que se está observando, pudiendo llegar a modificarlo. Finalmente, la microscopía electrónica sólo proporciona información local de la muestra, es decir, sólo da información de unas cuantas nanopartículas a la vez. Es por esto que es importante desarrollar técnicas de análisis alternativas que no alteren a la muestra, que brinden información global de la misma y que puedan utilizarse de manera paralela a la microscopía.

Con todo esto en mente, el objetivo principal de esta Tesis es exhibir un método óptico para comprobar y cuantificar la deformación inducida por irradiación con iones de Si en nanopartículas de plata sintetizadas por implantación de iones en matrices de SiO_2 . Adicionalmente, tal método debe ser útil para demostrar que se tiene un control preciso de dicha deformación al variar la afluencia de la irradiación con Si. Este método óptico es muy sencillo y no modifica de ninguna manera a las muestras estudiadas. La técnica consiste en medir la absorción óptica de la muestra, en un intervalo de longitudes de onda que va de los 300 a los 800 nm, como función de la polarización y del ángulo de incidencia de la luz. Los detalles experimentales se describirán en el Capítulo 3. Como podrá verse en los resultados del Capítulo 4, se logró comprobar y cuantificar ópticamente la deformación de las nanopartículas de plata de una manera muy precisa y nada invasiva.

Además de esto, tenemos otros dos objetivos muy importantes. El primero es mostrar que la técnica de implantación de iones es efectiva para sintetizar nanopartículas de Ag embebidas en matrices dieléctricas. El segundo objetivo consiste en demostrar que es posible inducir una deformación en estas nanopartículas mediante la irradiación con iones de Si. En este sentido, también es importante exhibir que con esta técnica es posible controlar parámetros importantes de las nanopartículas sintetizadas, parámetros tales como su concentración y posición en la muestra, su forma y su tamaño.

3. EL EXPERIMENTO.

Este Capítulo está dividido en tres Secciones en las que se describen todo los detalles experimentales de nuestro trabajo. La Sección 3.1 explica el procedimiento empleado para sintetizar nuestras nanopartículas de Ag y posteriormente deformarlas mediante la irradiación con iones de Si.

En la Sección 3.2 se describe la técnica de absorción óptica utilizada para estudiar nuestras muestras así como el arreglo experimental empleado. Es este estudio el tema central de esta Tesis.

Finalmente, en la Sección 3.3 se mencionan otras técnicas utilizadas para caracterizar a las muestras: retrodispersión de iones y microscopía electrónica de transmisión. Una explicación más detallada de estas técnicas se encuentra en los Apéndices B y C.

3.1. Síntesis y Deformación de Nanopartículas de Plata.

A menudo no estamos plenamente enterados de las múltiples maneras como son utilizados los haces de iones, sin embargo, la importancia que juegan éstos en nuestra sociedad de alta tecnología no debe ser subestimada. Las técnicas con haces de iones son hoy imprescindibles, pues se emplean en la fabricación de nuevos dispositivos microelectrónicos, en la formación de capas superficiales, en la fabricación de nuevos materiales, en terapia médica, así como en el análisis de todo tipo de materiales como obras de arte, objetos arqueológicos y muestras biológicas. En la década pasada, varias técnicas con haces de iones fueron desarrolladas para la aplicación en la industria, sin embargo, el avance en el mundo de las nanoestructuras requiere la investigación constante para el desarrollo futuro en los nuevos conceptos de la síntesis, de la modificación y del análisis de materiales con haces de iones [59]. Cabe destacar que es el profundo conocimiento de la interacción de la radiación con la materia lo que ha permitido el uso de los aceleradores de iones, y de los haces que éstos producen, para dos áreas de mayor importancia: El análisis de materiales [60] y la modificación de sus propiedades mediante la implantación de iones [61]. La implantación de iones es una técnica comúnmente empleada para introducir impurezas (iones) dentro de un material de manera muy controlada, que es a su vez un precursor muy importante para la formación de nanopartículas de un material dentro de otro [14].

Las nanopartículas estudiadas en este trabajo fueron producidas en matrices de SiO_2 de alta pureza por implantación de iones de plata con energía de 2 MeV y sometidas después a un tratamiento térmico bajo una atmósfera reductora. Posteriormente, la muestra fue implantada con iones de silicio de 8 MeV con el objetivo de inducir una deformación en las nanopartículas de plata recién sintetizadas. La implantación de los iones de Ag y Si en las matrices de SiO_2 se realizó en el Acelerador Peletrón del Instituto de Física de la UNAM en colaboración con los investigadores del grupo GAMMAI.

El acelerador Peletrón es un acelerador electrostático tipo *Tandem* que permite acelerar iones de elementos metálicos a energías del orden de millones de electrón-volts. Por tipo *Tandem* se entiende un acelerador electrostático con una terminal de alto voltaje positiva localizada al centro del acelerador; por un extremo del acelerador se inyectan iones negativos que son acelerados hacia la terminal y una vez que están en ésta, se les invierte el estado de carga a positiva para que sean expulsados por la misma terminal hacia el otro extremo del acelerador. La Figura 3.1 muestra un dibujo esquemático de este acelerador.

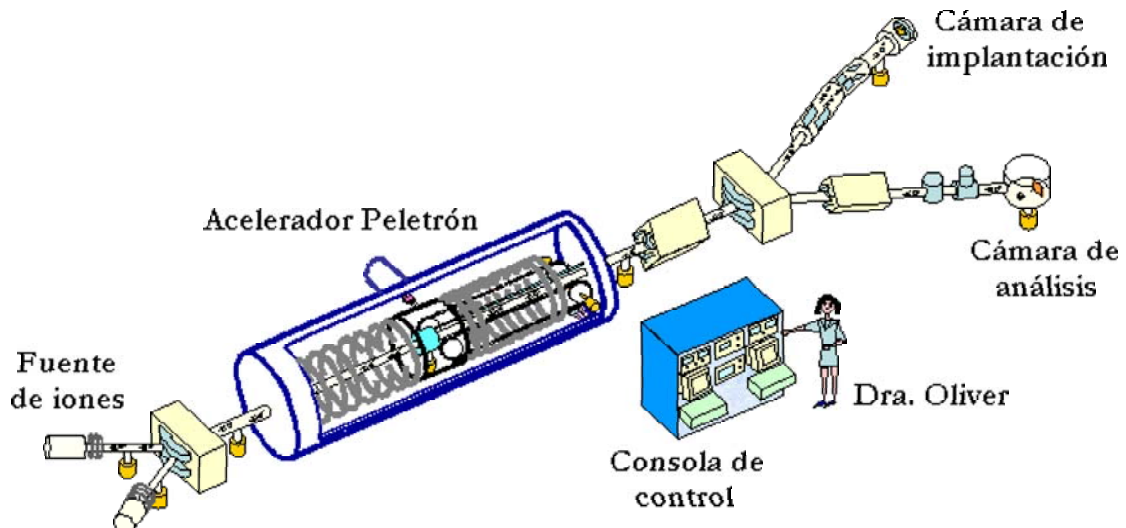


Fig. 3.1: Acelerador Peletrón del Instituto de Física de la UNAM.

3.1.1. Fuente de iones negativos.

Evidentemente, antes de acelerar a los iones es necesario producirlos, en esta Sección describiremos cómo se realiza esto. Inicialmente, los iones que van a ser implantados se producen en una fuente de iones del tipo SNICS-II (Source of Negative Ions by Cesium Sputtering).

Esta fuente tiene un contenedor con cesio puro, el contenedor es calentado produciéndose un gas de cesio neutro. Este gas entra en una cámara en la que se encuentra un cilindro de cobre al que se encuentra unido el material del que se extraerán los iones, en nuestro caso, este material es plata o silicio. Este cilindro se conecta al polo negativo de una fuente de voltaje, convirtiéndose así, en un cátodo. Frente a este cátodo se coloca una placa metálica con forma de cono llamada *ionizador* que puede ser calentada a altas temperaturas. Parte del cesio se va a condensar en el cátodo y otra va a chocar contra el ionizador caliente, el resultado de esta colisión es que los átomos de cesio pierden electrones, de modo que se han convertido en iones positivos que serán atraídos por el cátodo. Los átomos del cátodo serán arrancados cuando los iones de cesio choquen contra él, generándose átomos libres del material que se desea que sea acelerado, a este efecto se le conoce como *erosión iónica* o *sputtering*. El cesio condensado alrededor del cátodo cede electrones a los átomos de plata o de silicio, según sea el caso, convirtiéndolos en iones negativos. Una vez producido el ion, es expulsado de la fuente por medio de campos electrostáticos.

3.1.2. Acelerador Peletrón.

Una vez que se tienen los iones, éstos son acelerados hacia el blanco donde van a ser implantados usando el acelerador Peletrón. El funcionamiento de este acelerador se describe a continuación con la ayuda de la Figura 3.2.

Este acelerador contiene una terminal metálica de alto voltaje (1) con forma cilíndrica, aislada eléctricamente, que se encuentra en el interior de un tanque cilíndrico presurizado (2) con un gas dieléctrico para evitar que la terminal se descargue.

Para elevar el potencial eléctrico en esta terminal se utiliza un transporte mecánico de carga por medio de unas cadenas (3). Los eslabones de estas cadenas se llaman en inglés *“pelets”*, de ahí el nombre que recibe este tipo de acelerador. Las cadenas se mueven por medio de dos sistemas de poleas (4, 5) que son accionadas por un motor eléctrico (6).

Una fuente de alto voltaje (50 kV como máximo) se encuentra en el extremo del tanque (7) y su

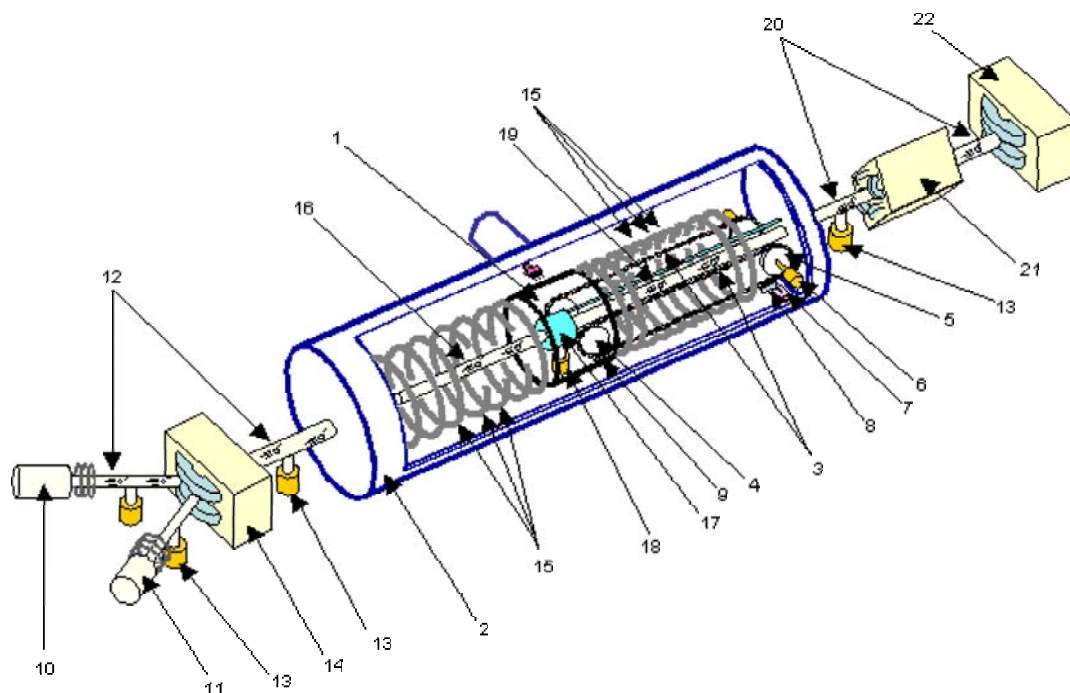


Fig. 3.2: Esquema de los distintos componentes del acelerador Peletrón del Instituto de Física de la UNAM

polo positivo está conectado a un peine inductor de carga (8), que va a inducir carga eléctrica positiva en los pelets de la cadena. Esta carga inducida es transportada por las cadenas hasta la terminal de alto voltaje, ahí se encuentra otro peine (9) que se encarga de recoger la carga positiva de los pelets y depositarla en la terminal. De esta manera se va cargando positivamente la terminal que puede alcanzar un potencial máximo de 3 Megavolts.

Para producir los iones que serán acelerados, se cuenta con dos fuentes de iones. Una para producir iones de elementos sólidos (10), cuyo funcionamiento se explicó en la Sección 3.1.1, y otra para producir iones de elementos gaseosos (11).

Una vez que los iones negativos han sido producidos en la fuente deben ser enviados al acelerador, lo cual se hace mediante un electroimán inyector (14). Al salir de la fuente, los iones viajarán por el interior de unos tubos a los que previamente se les ha practicado un alto vacío por medio de una bomba turbomolecular (13, 18), estos tubos son conocidos como *líneas de vacío* (12).

Cuando los iones llegan al extremo del acelerador son atraídos por el potencial positivo de la terminal. Para que la fuerza eléctrica hacia la terminal se concentre en la dirección de movimiento de los iones, el potencial total de la terminal se distribuye a través de una serie de placas metálicas circulares y paralelas llamadas *anillos equipotenciales*, que se colocan entre la terminal y los extremos de acelerador. El tubo acelerador (16), que es por donde se mueven los iones hacia la terminal, pasa perpendicularmente por el centro de estos anillos.

Ya que los iones llegan a la terminal de alto voltaje se invierte su estado de carga de negativo a positivo. Esta inversión de carga se logra haciendo pasar al ion negativo por una celda que contiene nitrógeno gaseoso (17). Cuando los iones colisionan con los átomos de nitrógeno pierden electrones, quedando cargados positivamente con un estado de carga positiva q , igual al exceso de carga positiva q , igual al exceso de carga positiva que hayan adquirido después de la colisión con el nitrógeno en múltiplos enteros de la carga del electrón e ($q = 1, 2, 3, \dots$)

Este nuevo ion positivo va a ser expulsado de la terminal por repulsión electrostática a lo largo del tubo acelerador (19) hacia el otro extremo del mismo.

Si la diferencia de potencia de la terminal es V , entonces, la energía cinética que adquiere la partícula cuando es ion negativo será igual a $E_- = eV$, en donde e es la carga del electrón. Luego, la energía cinética que adquiere cuando es ion positivo con estado de carga q será $E_+ = qeV$, de modo que la energía total que adquiere la partícula de plata al salir del acelerador será $E_T = E_- + E_+ = (1+q)eV$. Sólo falta sumar 50 keV , que corresponde a la energía con la que el ion negativo sale de la fuente.

En nuestro caso, se produjeron iones de plata con estado de carga $q = +2$ a una energía de 2 MeV , de manera que el potencial usado en la terminal del acelerador fue de 650 kV ; o bien, iones de silicio con estado de carga $q = +3$ a una energía de 8 MeV , así que el potencial en la terminal del acelerador tiene que ser de $1,990 \text{ kV}$.

Los iones acelerados salen del acelerador por otra línea de vacío (20) ubicada en el otro extremo del tanque.

Una vez que los iones positivos de plata o de silicio, según sea el caso, adquieren la energía deseada en el acelerador, son enviados a un sistema integrado por un cuadrupolo magnético (21) y un electroimán selector (22) que focaliza y desvía a los iones hacia una cámara de implantación en la que se encuentra el blanco que será irradiado con ellos.

Para determinar la cantidad de iones que lleguen a la muestra se tiene que integrar toda la carga eléctrica que reciba la muestra, para lo cual se conecta un amperímetro en el portamuestras en el que está montada, el cual está aislado eléctricamente del resto de la cámara. El amperímetro se conecta, a su vez, a un integrador de carga que al final de la irradiación indica cuál ha sido la carga total Q acumulada en el blanco. El número total de iones N que lleguen a la muestra será entonces $N = Q/(qe)$, en donde q es el estado de carga del ion y e es la carga del electrón.

La cantidad de iones implantados por unidad de área es uniforme, de aquí que la *dosis* que recibe el blanco se dé en términos de la *afluencia* F , que mide la cantidad de iones implantados por unidad de área, $F = N/A$, donde A es el área de la cara de la muestra irradiada.

Otro parámetro importante es la corriente i de los iones sobre el blanco. La potencia del depósito de energía de los iones en el blanco depende del área irradiada y de la corriente de los iones. De acuerdo a trabajos previos [62], se sabe que el valor óptimo de la corriente es de 400 nA .

3.1.3. Tratamiento térmico de las muestras implantadas.

Las matrices de SiO_2 implantadas consistían en placas cuadradas de 2 cm de lado con un espesor de aproximadamente un milímetro. Ya que la matriz fue implantada con Ag , se partió en varios pedazos cuadrados de aproximadamente 4 mm de lado para tener así varias muestras con la misma afluencia de iones de Ag implantados.

Posteriormente, se sometió a estas muestras a un tratamiento térmico que consiste en calentar a la muestra a 600°C durante una hora con el objetivo de favorecer la formación de nanopartículas de plata [62, 63, 64, 65]. Este tratamiento se llevó a cabo en el interior de una mufla bajo una atmósfera de tipo reductor constituida en un 50% de nitrógeno y el otro 50% de hidrógeno con la finalidad de evitar la formación de cúmulos compuestos por óxidos de plata [62, 65, 66], de manera que todas las nanopartículas de la muestra están compuestas de plata metálica. Todos los trozos provenientes de la matriz de SiO_2 original son sometidos a este tratamiento excepto uno que se toma como referencia.

Una vez que el tratamiento térmico ha sido llevado a cabo, se procede a irradiar a las muestras con diferentes fluencias de iones de Si^{++} de 8 MeV de energía con el objetivo de deformar a las nanopartículas de Ag que previamente se habían formado. El proceso para realizar esta implantación de iones de Si es el explicado en las secciones precedentes.

La información recién presentada sobre el funcionamiento del acelerador de partículas, así como del proceso de implantación de iones, fue amablemente proporcionada por el Dr. Luis Rodríguez Fernández del departamento de Física Experimental del Instituto de Física de la UNAM a través de unas notas informativas que no están publicadas [67]. Información publicada sobre el funcionamiento del acelerador puede verse en la referencia [68].

3.2. Absorción Óptica.

Como se mencionó al final de la Sección 2.1, la manera en la que se caracterizaron las muestras con nanopartículas fue midiendo su absorción óptica. Comencemos definiendo qué es la absorción óptica para el caso de un medio homogéneo.

Supongamos que se tiene un medio homogéneo absorbente de longitud x a través del cual pasa un haz de luz de longitud de onda λ . La intensidad de este haz antes de entrar al medio es I_0 y después de que lo atraviesa su amplitud ha decrecido hasta un valor I . La expresión que relaciona a las cantidades I , I_0 y x se obtiene a partir del Principio de Lambert para la absorción [82], que establece que cada elemento de cierto grosor de sustancia absorbente siempre absorbe la misma fracción de luz que incide sobre él. De modo que si consideramos una rebanada infinitesimal de grosor dx de material absorbente, la fracción de luz absorbida $-dI/I$ por el elemento debe ser proporcional a su grosor dx , por tanto

$$\frac{dI}{I} = -\beta dx, \quad (3.1)$$

en donde β es llamado *coeficiente de absorción*. Integrando la Ec. 3.1,

$$\ln I = -\beta x + \ln I_0,$$

donde I_0 es el valor de I en $x = 0$ (*i.e.* la intensidad del haz antes de entrar al medio), entonces

$$I = I_0 e^{-\beta x}. \quad (3.2)$$

A la Ecuación 3.2 se le conoce como la *Ley de Lambert*. El cociente entre la intensidad transmitida y la intensidad incidente I/I_0 es la *transmitividad* correspondiente a cualquier grosor x . Un material dado, en general, no absorbe cada longitud de onda de igual manera, por lo tanto, el coeficiente de absorción debe ser función de λ : $\beta = \beta(\lambda)$.

Un espectrofotómetro convencional proporciona como medida experimental la llamada *absorbancia* $A(\lambda)$, definida como

$$A(\lambda) = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \beta(\lambda)x \log_{10} e. \quad (3.3)$$

En el caso particular en el que la muestra ya no se trata de un material homogéneo, sino de una matriz que contiene numerosos centros absorbentes, idénticos, esparcidos de manera homogénea en su interior, pero en donde sólo nos interesa conocer la absorción óptica debido a estos centros y no la de la matriz en la que se encuentran embebidos, el coeficiente de absorción β que aparece en la Ec. 3.2 se reescribe de la siguiente manera [83, 84]:

$$\beta = n\sigma_{abs}, \quad (3.4)$$

en donde n es la concentración de centros absorbentes y σ_{abs} es la *sección eficaz de absorción* de un centro individual¹, en la Apéndice A se definirá la sección eficaz de absorción con precisión. De modo que la amplitud del haz de luz que atraviesa la muestra está dada por

$$I = I_0 e^{-n\sigma_{abs}x}, \quad (3.5)$$

en donde I_0 ya no va a ser la intensidad del haz de luz antes de entrar al material, sino la intensidad del haz que saldría de la matriz si no tuviera centros absorbentes. A la Ecuación 3.5 se le conoce como la *Ley de Lambert-Beer*. Evidentemente, esta ley deja de ser válida cuando la sección eficaz de absorción varía con la concentración de centros absorbentes [82], es decir, cuando los centros interactúan entre sí.

En nuestro caso, estudiamos nanopartículas de plata embebidas en matrices de SiO_2 y estamos interesados en conocer la absorción de las nanopartículas únicamente. Si la dispersión de tamaños y

¹ Como hemos supuesto que todos los centros absorbentes son idénticos, σ_{abs} es la misma para cada uno de ellos.

formas de las nanopartículas es pequeña, y si éstas están lo suficientemente diluidas dentro de la matriz de manera que no interactúan entre ellas, entonces la Ec. 3.5 es válida y cada nanopartícula representará a un centro absorbente. Adicionalmente, hemos hecho una aproximación más: las nanopartículas, además de no interactuar entre sí, tampoco interactúan con la matriz en la que se encuentran. De modo que la absorción total de la muestra es la suma de la absorción debida a las nanopartículas más la absorción debida a la matriz. En el caso en el que las nanopartículas interactúan con la matriz, la absorción óptica ya no puede ser vista como la suma de la absorción de dos objetos separados (*i.e.* la matriz y las nanopartículas) y la muestra entera debe pensarse como un medio efectivo [84].

En el Capítulo 4 mostraremos que nuestras muestras cumplen con las todas aproximaciones recién mencionadas.

3.2.1. Arreglo Experimental.

Como se explicó en la Sección 2.1, nuestras muestras son matrices de SiO_2 a las que se les implantó iones de Ag y posteriormente se les sometió a un tratamiento térmico en una atmósfera reductora (50% H_2 + 50% N_2 , durante 1hr). Después de este proceso suponemos que se han formado nanopartículas esféricas, con una dispersión de tamaños pequeña. Finalmente, se les irradió con iones de Si de 8 MeV y nuestra hipótesis es que el efecto de tal irradiación es una deformación de las nanoesferas de Ag en nanoelipsoides, cuyo eje mayor es paralelo al haz de iones de Si, de manera que el resultado final es una muestra de nanopartículas elipsoidales alineadas. En el Capítulo 4 mostraremos que estas hipótesis se cumplen.

Debido a que las propiedades ópticas de las nanopartículas, en particular la absorción óptica, dependen de su forma y tamaño [87, 88, 91, 95], una manera de comprobar nuestras suposiciones acerca de las nanopartículas de nuestras muestras es midiendo sus espectros de absorción y comparándolos posteriormente con los predichos por la teoría. Esto es justamente lo que se hizo. En esta sección explicaremos cómo se midieron los espectros de absorción y en el Apéndice A mostraremos la teoría necesaria para realizar predicciones.

Se sabe que para nanopartículas metálicas, el campo eléctrico de la luz que incide sobre ellas induce una polarización sobre las partículas [87, 89, 95]. Para el caso de una partícula esférica, debido a su alta simetría, la polarización inducida por el campo eléctrico externo es independiente del ángulo de incidencia de éste sobre la nanopartícula. Sin embargo, para el caso de una nanopartícula no esférica, se tendrán distintos modos de polarización dependiendo del ángulo de incidencia del campo externo sobre la partícula [87, 88]. Esto plantea la necesidad de estudiar la absorción óptica como función, tanto del ángulo de polarización, como del ángulo de incidencia de la luz sobre la muestra. Para realizar estas medidas no existe un montaje experimental *ad hoc*, por lo que fue necesario diseñarlo y construirlo. Esto último representó los primeros pasos del trabajo de esta Tesis.

El arreglo experimental debía contener un polarizador cuyo ángulo del eje de polarización pudiera controlarse con precisión; de igual manera, la muestra tenía que estar montada en un portamuestras tal que el ángulo de incidencia de la luz sobre ella pudiera variarse con exactitud. Este portamuestras fue construido en el Taller del Departamento de Estado Sólido del Instituto de Física de la UNAM, con la valiosa ayuda del técnico Héctor Chávez Rivera.

El portamuestras consiste en una lámina delgada de aluminio con un agujero en su centro, sobre este agujero se adhiere la muestra para que la luz pase a través de ella. En los costados de la lámina se tienen dos transportadores semicirculares con los que es posible medir el ángulo de incidencia de la luz sobre la muestra, la resolución de estos transportadores es de 5° . Este sistema está sostenido por dos soportes. Estos soportes están hechos de acrílico transparente y en la cara interna de éstos, es decir, la cara que está en contacto con el transportador, hay una marca vertical (por vertical entendemos que es perpendicular al haz de luz) que sirve para medir el ángulo con el que la luz incide sobre la muestra. El haz de luz permanece fijo, de modo que es la muestra la que puede rotar, variándose así el ángulo de incidencia de la luz. La Figura 3.3 es una ilustración del portamuestras.

Respecto al polarizador, éste se encuentra montado en un soporte giratorio diseñado por el fabricante (Newport) especialmente para el tipo de polarizador que se está utilizando. Este soporte permite

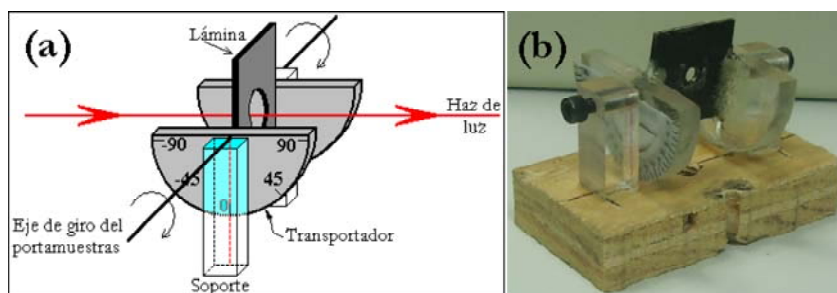


Fig. 3.3: (a) Esquema y (b) fotografía del portamuestras.



Fig. 3.4: Fotografías del soporte giratorio y del polarizador usados en el experimento.

controlar el ángulo de polarización con una precisión hasta de un grado. En el arreglo experimental se utilizaron dos polarizadores (cada uno en un soporte diferente) para garantizar una polarización de alta calidad. El tipo de polarizadores usados fue Glan-Laser marca Newport. La Figura 3.4 es una fotografía del soporte y de los polarizadores usados.

El arreglo experimental completo es como sigue. Se tiene una fuente de luz blanca que consta de una lámpara de halógeno y un filamento de tungsteno. Esta fuente produce una emisión estable en un intervalo de longitudes de onda que va de los 215 hasta los 1050 nm, aunque en nuestras mediciones sólo consideraremos la absorción de la luz en un intervalo de longitudes de onda de 300 a 800 nm. La luz de la fuente es conducida a través de una fibra óptica hasta una pequeña lente, esta lente sirve para colimar a la luz que proviene de la fibra óptica. Este haz de luz colimado pasa por los polarizadores y después llega al portamuestras, pasando así a través de la muestra. El haz de luz proveniente de la muestra es recogido por otra pequeña lente que la conduce hacia otra fibra óptica que transporta la luz al espectrofotómetro. El espectrofotómetro tiene en su interior una rejilla de difracción que separa a la luz en sus componentes, las cuales inciden sobre un arreglo de fotodiodos que se encuentra en la parte posterior del espectrofotómetro. Los fotodiodos detectan la intensidad de cada longitud de onda generando una señal eléctrica proporcional a ésta. Tal señal es enviada a un convertidor analógico/digital que la transforma en otra que puede ser interpretada por el software de una computadora, el cual grafica la intensidad relativa de cada longitud de onda. La Figura 3.5 muestra ilustraciones del arreglo recién descrito.

Las especificaciones del equipo son las siguientes. La fuente de luz usada es una fuente Ocean Optics *DH-2000-BAL*, esta fuente combina en un sólo camino óptico la emisión de una lámpara de halógeno (emisión entre 215 y 400 nm) y de un filamento de tungsteno (emisión entre 300 y 1050 nm), por lo que la salida estable abarca desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano. El espectrofotómetro

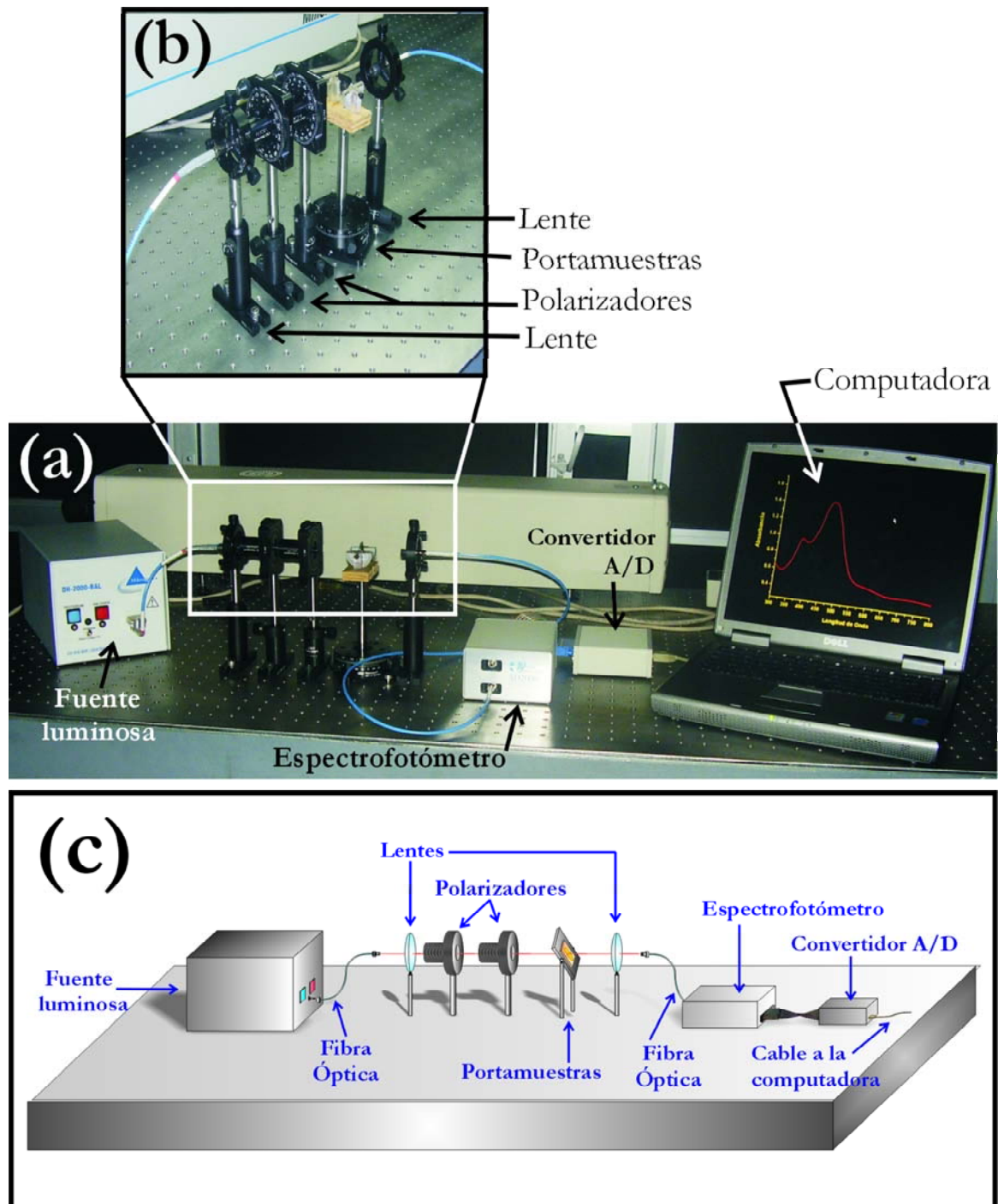


Fig. 3.5: (a) Fotografía, (b) acercamiento y (c) esquema del arreglo experimental.

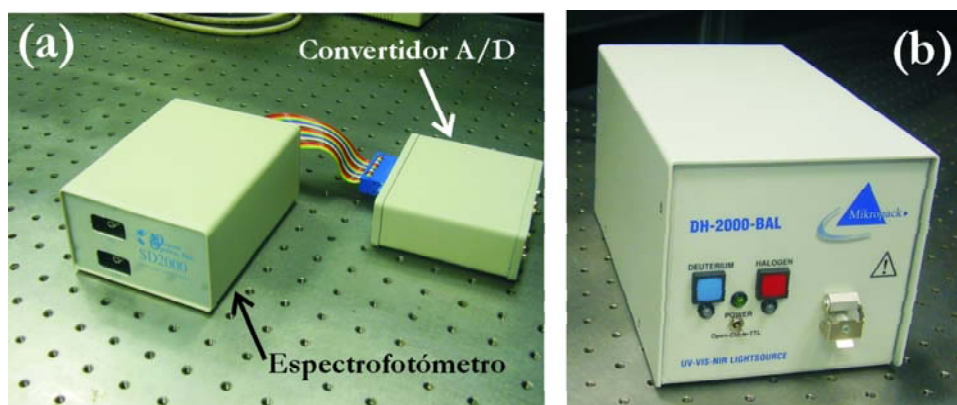


Fig. 3.6: Fotografías del (a) espectrofotómetro y convertidor A/D, y (b) de la fuente de luz.

utilizado es un Ocean Optics Dual Channel *S2000* con un intervalo de detección entre 200 y 1100 nm, su resolución es de ~ 0.5 nm y cuenta con una rejilla de difracción con una densidad de 600 rendijas por milímetro. Este espectrofotómetro tiene en su parte posterior un arreglo lineal de 2048 fotodiodos CCD, los cuales miden la intensidad de las distintas componentes de la luz separadas por la rejilla de difracción. La señal eléctrica de los fotodiodos es analizada por un convertidor analógico/digital (A/D) *ADC 1000-USB* marca Ocean Optics. La Figura 3.6 muestra fotografías de la fuente de luz, del espectrofotómetro y del convertidor A/D.

Se emplearon dos fibras ópticas diferentes; la fibra que conduce la luz de la fuente hacia la muestra tenía un diámetro de $600 \mu\text{m}$ y la fibra que recoge la luz de la muestra y la envía al espectrofotómetro tenía un diámetro de $100 \mu\text{m}$. Ambas fibras son marca Ocean Optics.

Finalmente, el software empleado para interpretar la señal eléctrica proveniente del convertidor A/D es el programa *OOIBase32*, el cual también es de Ocean Optics. Este programa permite hacer mediciones de absorbancia, transmitancia, reflectancia e irradiancia. Opera en tiempo real y su *display* es una gráfica del tipo de medición que se haya realizado como función de la longitud de onda, λ . En nuestro caso sólo se realizaron mediciones de absorbancia.

A continuación se describe la manera de realizar la medición de la absorbancia de luz con un ángulo de polarización ϕ que incide sobre la muestra a un ángulo θ con respecto a la dirección normal sobre la muestra. Inicialmente, hay que eliminar de nuestras medidas el “ruido” de fondo, es decir, toda la luz que llega al detector pero que no proviene de nuestra fuente de luz. Nuestro software cuenta con una función especial para hacer esto, simplemente mide la intensidad de la luz cuando la emisión de la lámpara es bloqueada y la resta de las medidas subsecuentes. Después de esto, debemos medir la intensidad de la luz después de atravesar la referencia, en nuestro caso, la referencia se trata de una matriz de SiO_2 a la que no se le implantó plata²; nuevamente, nuestro software tiene una función para realizar esta tarea, simplemente se coloca la matriz en el portamuestras a un ángulo θ , se le ilumina con luz polarizada con un ángulo ϕ y se acciona dicha función. Después de haber restado el ruido de fondo y haber tomado la intensidad de la luz después de pasar a través de la referencia, podemos medir la intensidad de la luz que pasa por la muestra que nos interesa, para lo cual hay que colocar la muestra sobre el portamuestras inclinado a un ángulo θ e iluminarla con luz polarizada a un ángulo ϕ . Sobra decir que todo el proceso recién descrito debe repetirse para cada valor distinto de la pareja (θ, ϕ) .

El programa *OOIBase32* calcula la absorbancia $A(\lambda)$ como función de la longitud de onda λ por medio de la siguiente ecuación:

² Esto es equivalente a medir la I_0 que aparece en las ecuaciones 3.3 y 3.5

$$A(\lambda) = \log_{10} \left(\frac{R(\lambda) - D(\lambda)}{S(\lambda) - D(\lambda)} \right) \quad (3.6)$$

en donde $R(\lambda)$ es la intensidad de la luz de la referencia a la longitud de onda λ ; $D(\lambda)$ representa la intensidad del ruido de fondo a la longitud de onda λ , y $S(\lambda)$ es la intensidad de la muestra a la longitud de onda λ . Notemos que la Ec. 3.6 es consistente con la Ec. 3.3.

La gráfica de $A(\lambda)$ vs. λ representa nuestra medida experimental de la absorbancia de la muestra inclinada a un ángulo θ para luz polarizada a un ángulo ϕ . En este trabajo, θ sólo tomó tres valores: -45° , 0° y 45° . Mientras que para cada valor de θ , ϕ se varió sobre seis valores: 0° , 18° , 36° , 54° , 72° y 90° . El ángulo ϕ está medido con respecto a la superficie de la mesa en la que está montado todo el arreglo experimental.

Como vemos, todas las mediciones realizadas son relativamente sencillas de obtener y el arreglo experimental es bastante simple. Sin embargo, como discutiremos en el Capítulo 4, estos resultados son muy claros, contundentes y se ajustan muy bien con las predicciones teóricas. Para realizar estas predicciones es necesario hacer una serie de cálculos que no son en lo absoluto triviales. La descripción de dicha teoría se realiza en el Apéndice A

3.3. Otras técnicas de caracterización.

El estudio de la absorción óptica de nuestras muestras constituye el tema central de esta Tesis. No obstante, otras técnicas de caracterización también fueron empleadas para tener un mejor conocimiento de las propiedades de las nanopartículas estudiadas.

La primera de estas técnicas es la llamada *retrodispersión de iones*. Su utilidad es la de medir la composición elemental de la muestra y el perfil de concentración de determinados elementos como función de la profundidad, en la muestra, sin destruirla. Este procedimiento se realizó en el Acelerador Peletrón del Instituto de Física de la UNAM.

La segunda técnica fue la de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los estudios por TEM fueron realizados en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM (LACMIF-UNAM) por Dr. Jesús Arenas, M. en I. Samuel Tehuacanero y Dr. Roberto Hernández. Con esta técnica pueden obtenerse imágenes de las nanopartículas implantadas en la matriz y con ello conocer de manera directa su forma, su tamaño y su estructura atómica. La desventaja de esta técnica es que sólo proporciona información local de la muestra, esto es, en cada fotografía sólo es posible observar unas cuantas nanopartículas, las cuales podrían no ser representativas en la muestra. En ese sentido, el estudio de absorción óptica es más poderoso, ya que proporciona las características globales de la muestra, es decir, un promedio de las propiedades de todas las nanopartículas contenidas en la matriz. También cabe señalar que la preparación de la muestra para analizarla por microscopía es muy agresiva y podría alterar de manera importante a las nanopartículas que se están estudiando. Los resultados por TEM que se mostrarán en el Capítulo 4 fueron obtenidos en un microscopio JEOL 2010F a 200 kV.

Debido a que estos estudios no son centrales en esta Tesis, la descripción que se hace de ellos se encuentra en los Apéndices B y C. En particular, en el Apéndice C, se explica el proceso de preparación de las muestras para su estudio por microscopía electrónica.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Este Capítulo está dividido en dos secciones en las que presentamos nuestros resultados, tanto los experimentales de absorción óptica y microscopía electrónica, como los teóricos, obtenidos de calcular la absorbancia dentro del límite cuasiestático.

La Sección 4.1 abarca los resultados experimentales, estos se muestran en orden cronológico, comenzando con la muestra que nos condujo hacia la sospecha de la posible deformación de las nanopartículas de Ag después de ser irradiadas con iones de Si. Subsecuentemente, se exhiben los resultados de un conjunto de muestras que confirman dicha sospecha y nos permiten deducir el comportamiento del sistema al aumentar la dosis de Si irradiado. Las muestras de este conjunto fueron sintetizadas a partir del conocimiento que se obtuvo del análisis de la muestra anterior. En éstas podemos ver con mucha mayor claridad la deformación de las nanopartículas. Finalmente se presentan los resultados obtenidos por microscopía electrónica. Éstos consisten en una fotografía por TEM cuyo análisis revela que efectivamente se produjo la deformación.

La Sección 4.2 contiene los resultados de la modelación teórica de los espectros de absorción de muestras con nanopartículas esféricas y elipsoidales. El resultado es que, para cierto valor de uno de los parámetros de la modelación, los espectros de absorción calculados coinciden de manera notable con los espectros medidos en una de las muestras estudiadas. Finalmente, se presenta una discusión sobre el mecanismo físico responsable de la deformación de las nanopartículas de plata. Este mecanismo es el llamado modelo viscoelástico, propuesto por Trinkaus y Ryazanov en 1995 [74].

4.1. Resultados Experimentales.

Comenzemos esta Sección presentando los espectros de absorción de la muestra que inició nuestra sospecha de una posible deformación de las nanopartículas de plata implantadas en SiO_2 debida a la irradiación con iones de Si.

Usando placas de SiO_2 amorfo de alta pureza NSG ED-C (Nippon Silica Glass) como matrices, nanopartículas de Ag fueron sintetizadas por medio de la implantación de iones de Ag^{++} de 2MeV a temperatura ambiente. Posteriormente, el sistema fue tratado térmicamente a $600^\circ C$ en una atmósfera reductora compuesta en un 50 % de N_2 y en un 50 % de H_2 durante una hora. Después de dicho tratamiento, se realizó la medición de la afluencia de iones de Ag implantados y de su perfil de concentración, ambas por medio de un análisis de retrodispersión de iones (RBS, por sus siglas en inglés). Para esta primera muestra, la afluencia medida fue de $2 \times 10^{17} Ag/cm^2$, su perfil de concentración tuvo un ancho de 100 nm y un máximo ubicado a una profundidad de $0.9 \mu m$ en el interior de la muestra. Tanto la implantación de iones, como el estudio por RBS, fueron llevados a cabo en el acelerador Tandem de 3 MV (NEC 9SDH-2 Pelletron) del Instituto de Física de la UNAM, en colaboración con los investigadores integrantes del grupo GAMMAI (Grupo de Análisis y Modificación de Materiales con Aceleradores de Iones).

Es importante decir que todas las muestras estudiadas en esta Tesis fueron sintetizadas en matrices de SiO_2 con las mismas características que las mencionadas anteriormente y tratadas térmicamente en atmósferas reductoras con la misma composición durante una hora. Asimismo, todos los procesos de implantación y todas las mediciones de RBS se realizaron en el mismo acelerador por el mismo equipo de investigadores. Por tales motivos, en el resto de esta Tesis daremos por sentadas todas estas especificaciones. Adicionalmente, aunque la afluencia de iones de Ag varía en las diferentes muestras, su energía fue siempre la misma, por tanto, el perfil de concentración permanece prácticamente inalterado

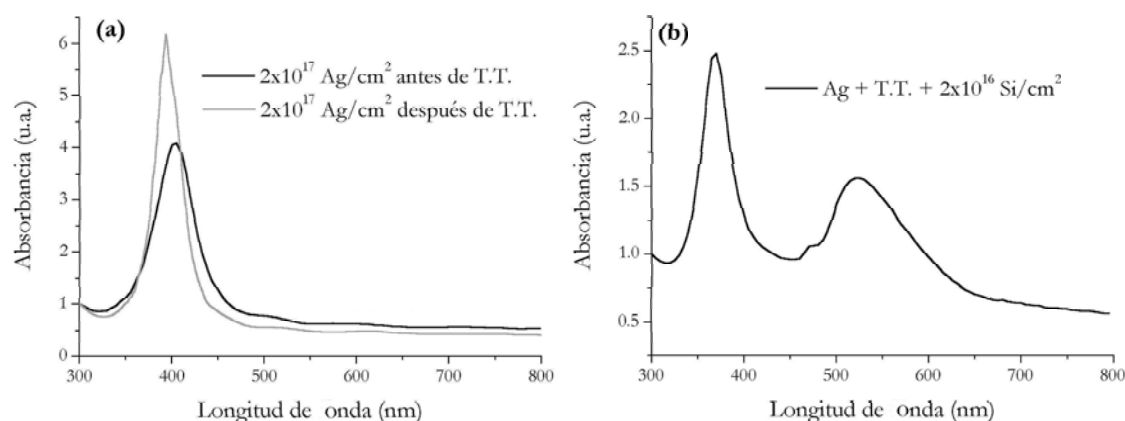


Fig. 4.1: Espectros de absorción de la matriz de SiO_2 irradiada con iones de Ag (a) antes y después del tratamiento térmico (TT), y (b) posteriormente irradiada con iones de Si.

en todas ellas. Finalmente, cabe mencionar que todos los espectros de absorción que se muestran en este Capítulo están normalizados a la unidad para la longitud de onda de 300 nm.

En la Figura 4.1(a) pueden verse los espectros de absorción de esta muestra antes y después de realizar el tratamiento térmico (TT). Estos espectros fueron tomados con luz no polarizada cuya incidencia sobre la muestra fue normal. Ambas gráficas evidencian la formación de nanopartículas de Ag [62], con un único plasmón de superficie localizado en ~ 400 nm, el cual es característico de nanopartículas esféricas [87]. Hay tres diferencias importantes entre el plasmón de superficie de la muestra tratada térmicamente y de la que no tiene TT [62, 64, 65]. Primero, podemos observar que la altura del plasmón de superficie después del TT ha aumentado, esto se debe a que después del TT se han formado más nanopartículas de Ag. Segundo, el ancho del plasmón ha disminuido después del TT, esto se debe a que la dispersión de tamaños de las nanopartículas ha disminuido y a que el tamaño promedio de las mismas ha aumentado. Tercero, la posición del plasmón se ha corrido ligeramente hacia el azul después del TT. Esto último se sabe que está relacionado con la atmósfera en la que el TT es llevado a cabo, sin embargo, se desconoce la causa precisa de tal efecto [63]. Entonces, de este resultado podemos ver que para el caso de nanopartículas de Ag, el TT favorece su formación y su crecimiento.

Después del TT, esta muestra fue irradiada con iones de Si^{3+} de 8 MeV, con una fluencia de $2 \times 10^{16} Si/cm^2$ y con un ángulo de $\theta_{irr} = -45^\circ$ con respecto a la normal de la muestra. La fluencia de los iones de Si^{3+} no se obtiene mediante mediciones por RBS, sino midiendo directamente la corriente que incide sobre la muestra. Para iones de Si con esta energía, el máximo del perfil de concentración se encuentra a una profundidad de $4.3 \mu m$, muy alejado del lugar en donde se encuentran las nanopartículas de Ag. La Figura 4.1(b) muestra el espectro de absorción después de esta irradiación. Este espectro fue, en su momento, desconcertante, pues el proceso de irradiación indujo una anisotropía óptica en la muestra, la cual consiste en el desdoblamiento del plasmón de superficie inicial en dos nuevas resonancias, una centrada en ~ 370 nm y la otra en ~ 520 nm.

Es claro que este desdoblamiento se debe a que el haz de iones de Si modificó de alguna manera a la muestra. Tal alteración pudo haber ocurrido en la matriz de SiO_2 y/o en las nanopartículas de Ag embebidas en ella. Existen trabajos que muestran que la irradiación de matrices de SiO_2 con iones de Si provoca defectos estructurales en la matriz, los cuales se manifiestan en una modificación de las propiedades ópticas del SiO_2 [102]. Sin embargo, estas modificaciones sólo se presentan en longitudes de onda bajas, entre 210 y 260 nm, intervalo que queda fuera del que es de nuestro interés, que va de 300 a 800 nm. Además, el Si implantado después de tal irradiación tampoco altera las propiedades ópticas de la matriz en el intervalo de longitudes de onda que estamos estudiando. También podría pensarse que los iones de Si implantados interactúan con las nanopartículas de Ag, alterando su estructura de

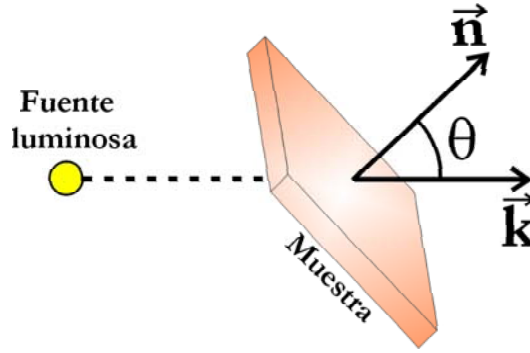


Fig. 4.2: Esquema de la orientación relativa de los vectores \vec{k} y \vec{n} .

bandas electrónicas y por tanto, sus propiedades ópticas. No obstante, esto último no puede ocurrir porque, como se mencionó previamente, la profundidad a la que el Si se implanta es de $4.3 \mu m$, muy lejos del lugar en el que se encuentran las nanopartículas de Ag. Así, podemos deducir que la anisotropía óptica que observamos en la Figura 4.1(b) se debe únicamente a una posible alteración mecánica que el haz de iones de Si produjo sobre las nanopartículas de Ag. Ahora bien, del Capítulo 3 y del Apéndice A sabemos que las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas dependen de manera importante de su forma y tamaño, de modo que es natural pensar que el haz de iones de Si pudo haber modificado de alguna manera la morfología de las nanopartículas de Ag. Además, se tiene una larga lista de antecedentes en los que la forma y tamaño de diversos tipos de nanopartículas son modificados por medio de la irradiación con haces de iones (véanse, por ejemplo, las referencias [69, 72, 79]).

Para confirmar esta hipótesis, la absorbancia óptica de las nanopartículas ha sido estudiada controlando el ángulo θ del vector de onda, \vec{k} , del campo electromagnético incidente con respecto al vector normal a la muestra, \vec{n} . La polarización del campo eléctrico incidente fue variado a diferentes ángulos ϕ con respecto al eje horizontal que pasa por en medio del plano de la muestra y perpendicular a \vec{k} . La Figura 4.2 ilustra la orientación relativa de los vectores \vec{k} y \vec{n} . Para realizar estas medidas, se usó el arreglo experimental que se describió en la Sección 3.2.1.

Supongamos que las nanopartículas, las cuales son esféricas antes de la irradiación con Si, toman una nueva forma con menos simetría después de dicha irradiación. Entonces, sería de esperarse que los espectros de absorción cambien conforme θ y ϕ son variados, pues la proyección del campo eléctrico de la luz con el momento dipolar de la nanopartícula también cambiará. Tal cambio en esta proyección debe inducir nuevos modos de oscilación en los electrones de la nanopartícula, lo cual se manifiesta con cambios en los espectros de absorción para cada pareja (θ, ϕ) distinta.

La Figura 4.3 muestra los espectros de absorción de la muestra cuando se varían θ y ϕ . Claramente podemos ver que, como se esperaba, la absorción óptica de la muestra es función de estas dos variables.

En la Fig. 4.3(a) se muestran los espectros de absorción para $\theta = 0^\circ$. Cuando $\phi = 0^\circ$, un plasmón de superficie se observa alrededor de los 365 nm. Conforme el ángulo de polarización aumenta, la intensidad de la primer resonancia disminuye, apareciendo una nueva alrededor de los 530 nm, la cual alcanza su máximo cuando $\phi = 90^\circ$.

Las Figs. 4.3(b) y (c) muestran la absorbancia de la muestra con \vec{k} en $\theta = +45^\circ$ y -45° , respectivamente. Para $\theta = +45^\circ$, los espectros exhiben el mismo comportamiento que el descrito para $\theta = 0^\circ$, excepto que para el ángulo de polarización $\phi = 90^\circ$, la primera resonancia en los 365 nm desaparece casi por completo. Por el contrario, cuando el ángulo de incidencia es $\theta = -45^\circ$, la resonancia en los 365 nm está presente para cualquier valor de ϕ , y su intensidad muestra pequeñas variaciones. En este caso, la resonancia en los 530 nm jamás aparece, de hecho, el comportamiento de estos espectros es muy similar al que se tenía cuando las nanopartículas eran esferas: una sola resonancia que no varía con la polarización. Nótese que este comportamiento se presenta cuando el ángulo de incidencia de la

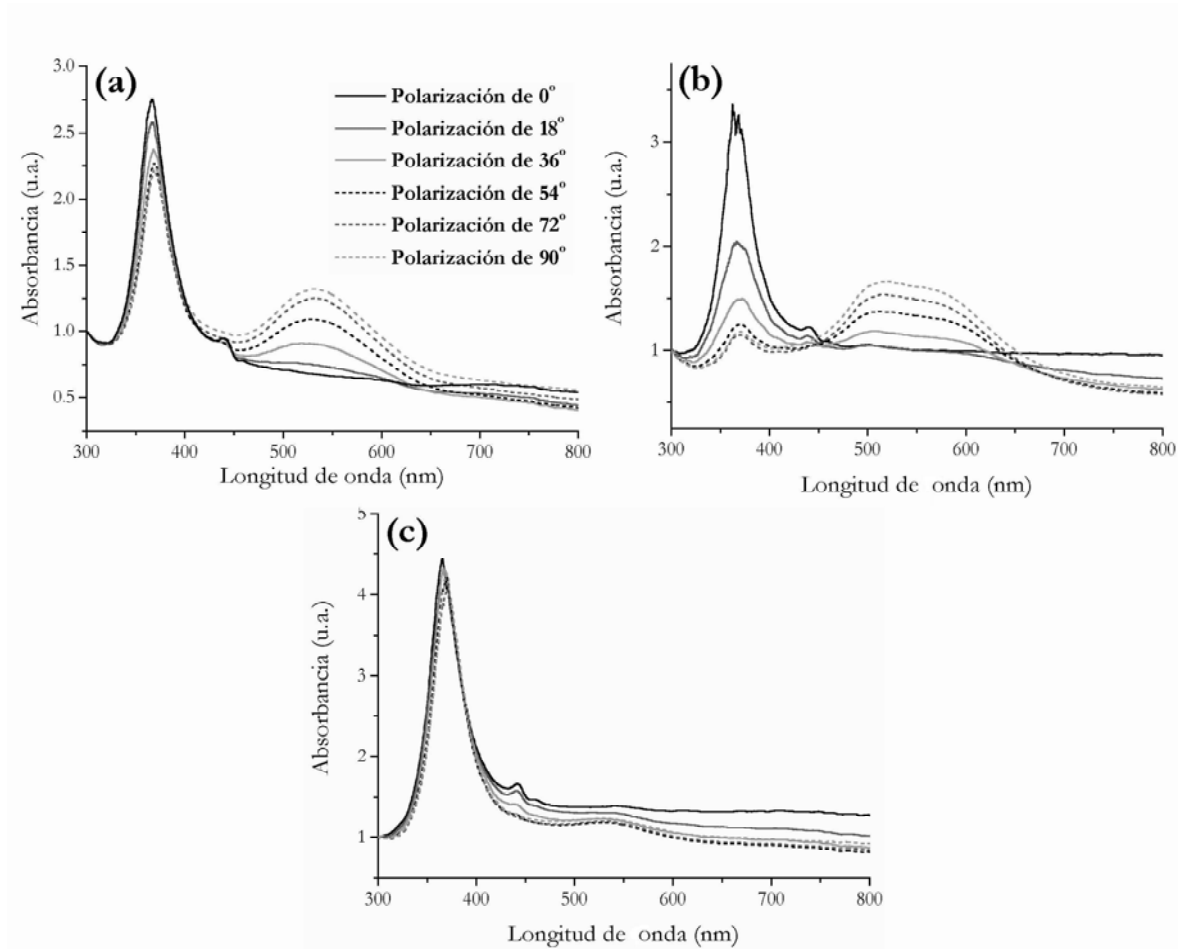


Fig. 4.3: Medición de la absorbancia óptica de luz linealmente polarizada con un ángulo ϕ de 0° a 90° , cuyo ángulo de incidencia es (a) $\theta = 0^\circ$, (b) $\theta = +45^\circ$, y (c) $\theta = -45^\circ$. La polarización se indica en (a) y es la misma para (b) y (c).

luz es igual al ángulo con el que la muestra fue irradiada con Si ($\theta = \theta_{irr} = -45^\circ$). Obsérvese también que para todos los espectros, la resonancia en los 530 nm desaparece siempre para una polarización ($\phi = 0^\circ$), sin importar el valor del ángulo θ del campo electromagnético incidente.

Todos estos resultados nos indican que la respuesta óptica del sistema es anisotrópica, y que éste sólo tiene un eje de simetría que debe estar a lo largo de la dirección relacionada con la resonancia en los 530 nm.

En este punto emitimos una hipótesis para explicar los fenómenos recién descritos: las nanopartículas, inicialmente esféricas, fueron transformadas en elipsoides prolatos como consecuencia de la irradiación con iones de Si. El eje mayor de estos elipsoides es paralelo a la dirección de irradiación. De modo que el sistema, después de la irradiación, se ha convertido en un arreglo de elipsoides de plata, en donde el eje mayor de todos los elipsoides apunta en la misma dirección. La Figura 4.4 esquematiza esta situación.

Ahora bien, bajo esta hipótesis, tratemos de explicar los espectros que observamos en la Fig. 4.3. Cuando se tiene una partícula metálica esférica en un campo eléctrico oscilante, como la luz está linealmente polarizada, los electrones de la partícula comienzan a oscilar en la dirección del campo. Debido a la simetría esférica de la partícula, no importa el ángulo con el que el campo incide sobre ella, ni la dirección del mismo, los electrones siempre oscilarán de la misma forma. Podemos decir, entonces,

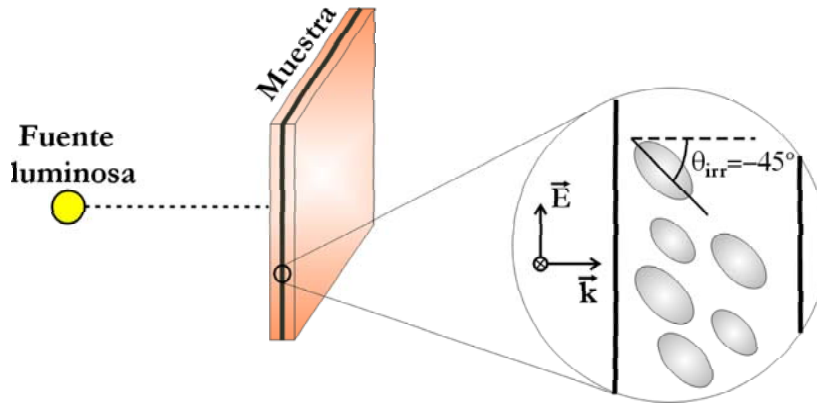


Fig. 4.4: Esquema de la posible configuración de las nanopartículas después de ser irradiadas con iones de Si.

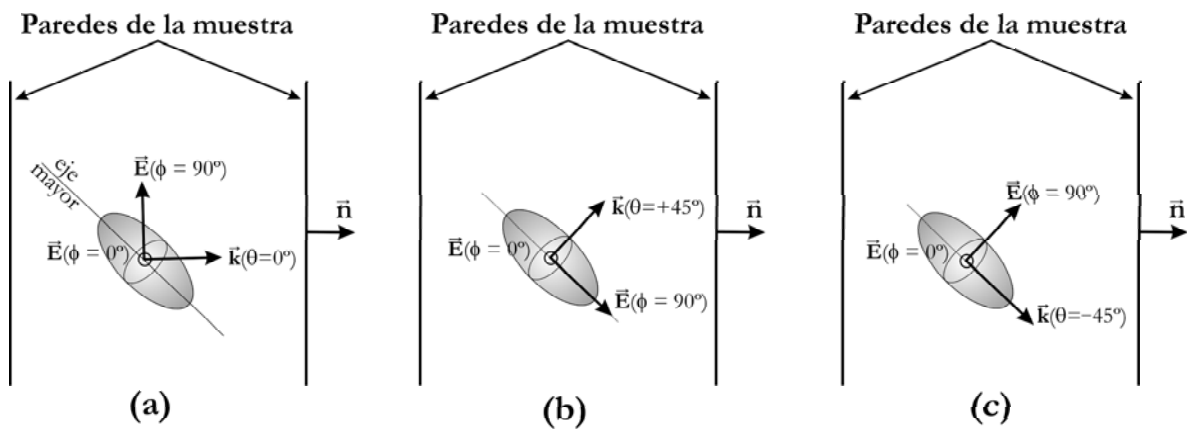


Fig. 4.5: Esquema de tres distintas situaciones en la que la luz puede incidir sobre la nanopartícula. El vector \vec{k} y el vector normal a la muestra, \vec{n} , forman un ángulo θ de (a) 0° , (b) 45° , y (c) -45° . La posición del eje mayor que se indica en (a) es la misma para (b) y (c). Cuando la polarización es $\phi = 90^\circ$, el vector del campo eléctrico, \vec{E} , está contenido en el plano de la imagen, mientras que si $\phi = 0^\circ$, entonces \vec{E} es perpendicular a dicho plano.

que los electrones de la partícula sólo tienen un modo de oscilación, y que ese modo de oscilación se manifiesta macroscópicamente a través del plasmón de superficie alrededor de los 400 nm que se observa en su espectro de absorción, espectro que puede verse en la Fig. 4.1(a). Cuando esa simetría esférica se rompe, se va a tener más de un sólo modo de oscilación.

En el caso de una partícula elipsoidal prolata, podemos pensar en únicamente dos modos distintos de oscilación. Un modo en el que los electrones oscilen paralelamente al eje mayor de la nanopartícula, y otro en el que oscilen paralelamente al eje menor¹ [88]. Cada modo de oscilación va a tener una resonancia asociada en el espectro de absorción. Desde luego, también puede darse el caso en el que la luz incida de tal manera sobre la partícula que se exciten ambos modos, de tal forma que en el espectro de absorción vamos a observar ambas resonancias, cuyas intensidades dependerán de las proyecciones entre los ejes del elipsoide y del campo eléctrico de la luz, \vec{E} , es decir, dependerá de θ y ϕ . Para ilustrar esto último de una mejor manera, la Figura 4.5 nos será de gran ayuda.

Comencemos con la Fig. 4.5(c). En ésta, \vec{k} es paralelo al eje mayor del elipsoide, de modo que

¹ Recordemos que en un elipsoide se tienen tres ejes principales, pero en un elipsoide prolato, los dos ejes más pequeños tienen la misma longitud, de modo que podemos hablar de un eje mayor y otro eje menor sin caer en ninguna ambigüedad.

la proyección de \vec{E} con este eje es cero para cualquier ángulo de polarización, ϕ . Eso significa que \vec{E} siempre es paralelo al eje menor, y por consiguiente, su proyección con este eje es máxima siempre. En esta situación, lo que es de esperarse es que en el espectro de absorción no aparezca la resonancia asociada al eje mayor para ningún valor de ϕ . Por el contrario, para cualquier valor de ϕ , la resonancia asociada al eje menor debe estar siempre presente sin cambios en su intensidad. Nótese que esto es justamente lo que sucede en los espectros de la Fig. 4.3(c), cuando $\theta = -45^\circ$. Usando esto último, podemos decir que la resonancia asociada al eje menor es la que aparece para la longitud de onda de 365 nm, y por ende, la que aparece alrededor de los 530 nm es la asociada al eje mayor.

Analizemos ahora la situación que se ilustra en la Fig. 4.5(b). En este caso, \vec{k} es perpendicular al eje mayor de la nanopartícula. Cuando $\phi = 0^\circ$, \vec{E} es paralelo al eje menor, por lo que la resonancia en 365 nm debe ser la única en aparecer. Si $\phi = 90^\circ$, \vec{E} es ahora paralelo al eje mayor, por lo que sólo la resonancia en 530 nm debe observarse. Para valores intermedios de ϕ , se tienen valores no nulos para las proyecciones de \vec{E} con ambos ejes; por tanto, ambas resonancias deben ser visibles en los espectros de absorción, y su intensidad dependerá del valor de la proyección de \vec{E} con el eje asociado. Observemos que esto es lo que se tiene para los espectros de la Fig. 4.3(b), con la diferencia de que para $\phi = 90^\circ$ la resonancia en 365 nm no desaparece del todo, como es de esperarse. Esto puede deberse a que el sistema real no es un sistema ideal en el que todas las nanopartículas son elipsoides prolatos perfectos cuyos ejes mayores están perfectamente alineados entre sí. Es muy razonable que haya pequeñas desviaciones en el ángulo de inclinación del eje mayor de las partículas, y por consiguiente, exista una pequeña proyección entre \vec{E} y el eje menor del elipsoide.

Finalmente, observemos la Fig. 4.5(a). En ella, \vec{k} hace un ángulo de 45° con el eje mayor de la nanopartícula. Para $\phi = 0^\circ$, \vec{E} es paralelo al eje menor y perpendicular al eje mayor, por lo que sólo la resonancia en 365 nm debe ser visible. Para el resto de los valores de ϕ , las proyecciones de \vec{E} con ambos ejes son diferentes de cero, y por ende, ambas resonancias deben aparecer en el espectro de absorción. Esto es precisamente lo que se observa en los espectros de la Fig. 4.3(a).

En resumen, podemos hacer una correspondencia entre la situación ilustrada en la Fig. 4.5(i) con los espectros de absorción de la Fig. 4.3(i), en donde $i = \{a, b, c\}$. Nótese que, si suponemos que los elipsoides están efectivamente orientados como se esquematiza en la Fig. 4.4, entonces, la orientación de los elipsoides con respecto a \vec{k} , que se ilustra en las Figs. 4.5, es consistente con el ángulo de incidencia de la luz, θ , con el que fueron tomados los distintos espectros de las Figs. 4.3.

Como hemos visto, nuestra hipótesis de que el haz de iones de Si deforma a las nanoesferas de Ag en nanoelipsoides, es consistente con los espectros de absorción que se midieron experimentalmente. A continuación, corroboraremos esta hipótesis midiendo los espectros de absorción de otras muestras en las que la afluencia de Si se varía. Más adelante, confirmaremos la validez de nuestra hipótesis con resultados de microscopía electrónica y, en la Sección 4.2, con simulaciones computacionales de los espectros de absorción.

Para sintetizar el siguiente conjunto de muestras, se implantó una matriz de SiO_2 con iones de Ag^{++} de 2 MeV a temperatura ambiente con una afluencia de $5 \times 10^{16} Ag/cm^2$. Posteriormente, el sistema se sometió al tratamiento térmico. Después de este tratamiento, la matriz de SiO_2 fue cortada en pedazos y cada pedazo fue irradiado a temperatura ambiente con iones de Si de 8 MeV. En este caso, la irradiación con Si se realizó con un ángulo respecto a la normal de la muestra de $\theta_{irr} = -41^\circ$. Cada uno de los pedazos fue irradiado con una afluencia de Si distinta. Las afuencias empleadas fueron 0.1, 0.5, 1.5 y $2.0 \times 10^{16} Si/cm^2$.

Dos de estos pedazos, conteniendo nanopartículas de Ag, no fueron irradiados con Si y sólo uno fue sometido al TT. En otras palabras, estas dos muestras funcionan como *testigo*, y su utilidad radica en poder comparar lo que sucede antes y después del TT, así como después de la irradiación con Si.

Como era de esperarse, la medición de la absorbancia óptica de ambas muestras testigo exhibe una única resonancia alrededor de los 400 nm que, como sabemos, es característica de nanopartículas esféricas de Ag. Los espectros de absorción antes y después del TT se muestran en la Figura 4.6. Como vemos, estos espectros de absorción cumplen con el mismo comportamiento descrito en la Fig. 4.1(a), el cual ya fue explicado. En ambos casos, el espectro de absorción es independiente del valor de θ y ϕ

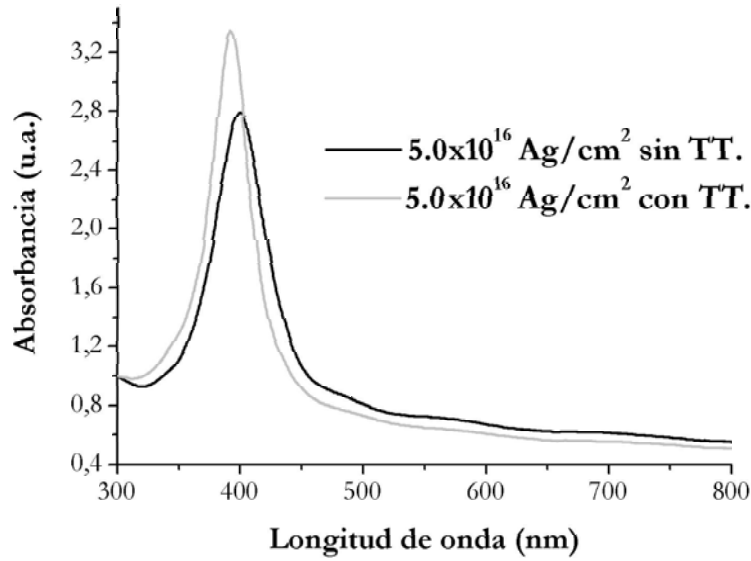


Fig. 4.6: Muestras testigo antes y después del TT.

(aunque esto último no se muestra en la Fig. 4.6).

Después de la irradiación con Si, volvemos a tener una anisotropía óptica, tal como se muestra en las Figuras 4.7 – 4.10. Podemos observar que nuevamente aparecen dos plasmones de superficie, uno localizado antes de los 400 nm, que asociamos con el eje menor, y otro ubicado por encima de los 400 nm, que corresponde al eje mayor. En estas figuras se tienen los espectros de absorción para los diferentes valores de θ , mientras que a su lado derecho se encuentran los esquemas que representan la situación física que corresponde a dichos espectros: los espectros de arriba, etiquetados con el inciso (a), corresponden a un ángulo de incidencia de $\theta = 0^\circ$; los de enmedio, marcados con el inciso (b), corresponden a $\theta = +45^\circ$; y los de abajo, indicados con el inciso (c), corresponden a $\theta = -45^\circ$. Para todas las afluencias de Si manejadas, el comportamiento de los espectros de absorción es esencialmente el mismo, lo único que cambia es la posición de las resonancias. Más adelante discutiremos a qué se debe que la posición de las resonancias no se mantenga constante conforme la afluencia de Si varía. Por ahora, notemos que todo este conjunto de muestras exhiben la misma fenomenología que la observada en los espectros de absorción de la primera muestra estudiada, aquella cuyos espectros se mostraron en la Fig. 4.3.

Analizemos ahora los nuevos espectros. En las Figs. 4.7(a) – 4.10(a), se observa el mismo comportamiento. Corresponden a un ángulo de incidencia de la luz sobre la muestra de $\theta = 0^\circ$ y, como ya se dijo, la única diferencia entre ellas es la posición de las resonancias. Vemos que para un ángulo de polarización $\phi = 0^\circ$, sólo se presenta la resonancia asociada al eje menor; mientras que para $\phi = 90^\circ$, la resonancia del eje menor es muy pequeña y la del eje mayor alcanza su máximo. Si observamos el esquema de la nanopartícula que se encuentra del lado derecho de estas figuras, vemos que para $\phi = 0^\circ$, la proyección de \vec{E} con el eje mayor de la nanopartícula es cero, mientras que su proyección con el eje menor es máxima. Esto explica por qué para $\phi = 0^\circ$, sólo la resonancia del eje menor es visible. Por otro lado, para $\phi = 90^\circ$, el campo \vec{E} tiene una proyección no nula con ambos ejes y por eso ambas resonancias aparecen.

Para las Figs. 4.7(b) – 4.10(b), es decir, cuando $\theta = +45^\circ$, observamos que para $\phi = 0^\circ$, sólo la resonancia que se encuentra por debajo de los 400 nm es visible. Esto se debe a que en este caso, \vec{E} es paralelo al eje menor y perpendicular al eje mayor. Por el contrario, cuando $\phi = 90^\circ$, \vec{E} es paralelo

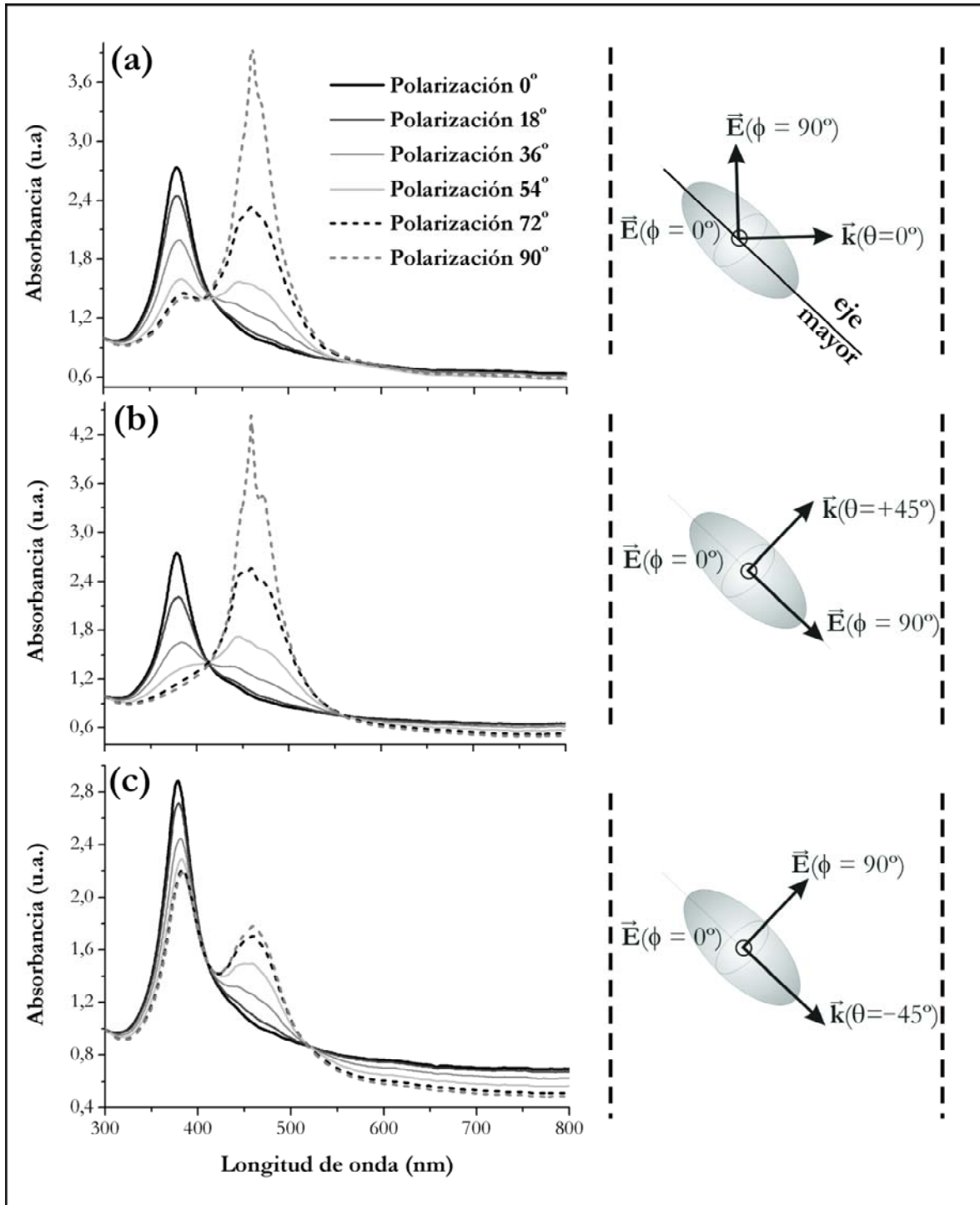


Fig. 4.7: Medición de la absorción óptica de la muestra irradiada con Si con una afluencia de $0.1 \times 10^{16} \text{ Si/cm}^2$. El ángulo de incidencia de la luz sobre la muestra es (a) $\theta = 0^\circ$, (b) $\theta = +45^\circ$, y (c) $\theta = -45^\circ$. Al lado derecho de cada gráfica se ilustra la manera en la que la luz incide sobre la nanopartícula, la posición de las paredes de la muestra está indicada con las líneas punteadas verticales, la posición del eje mayor de la partícula es como se mostró en la Fig. 4.5(a). El ángulo de polarización ϕ , que toma valores entre 0° y 90° , está indicado en (a) y es el mismo para (b) y (c).

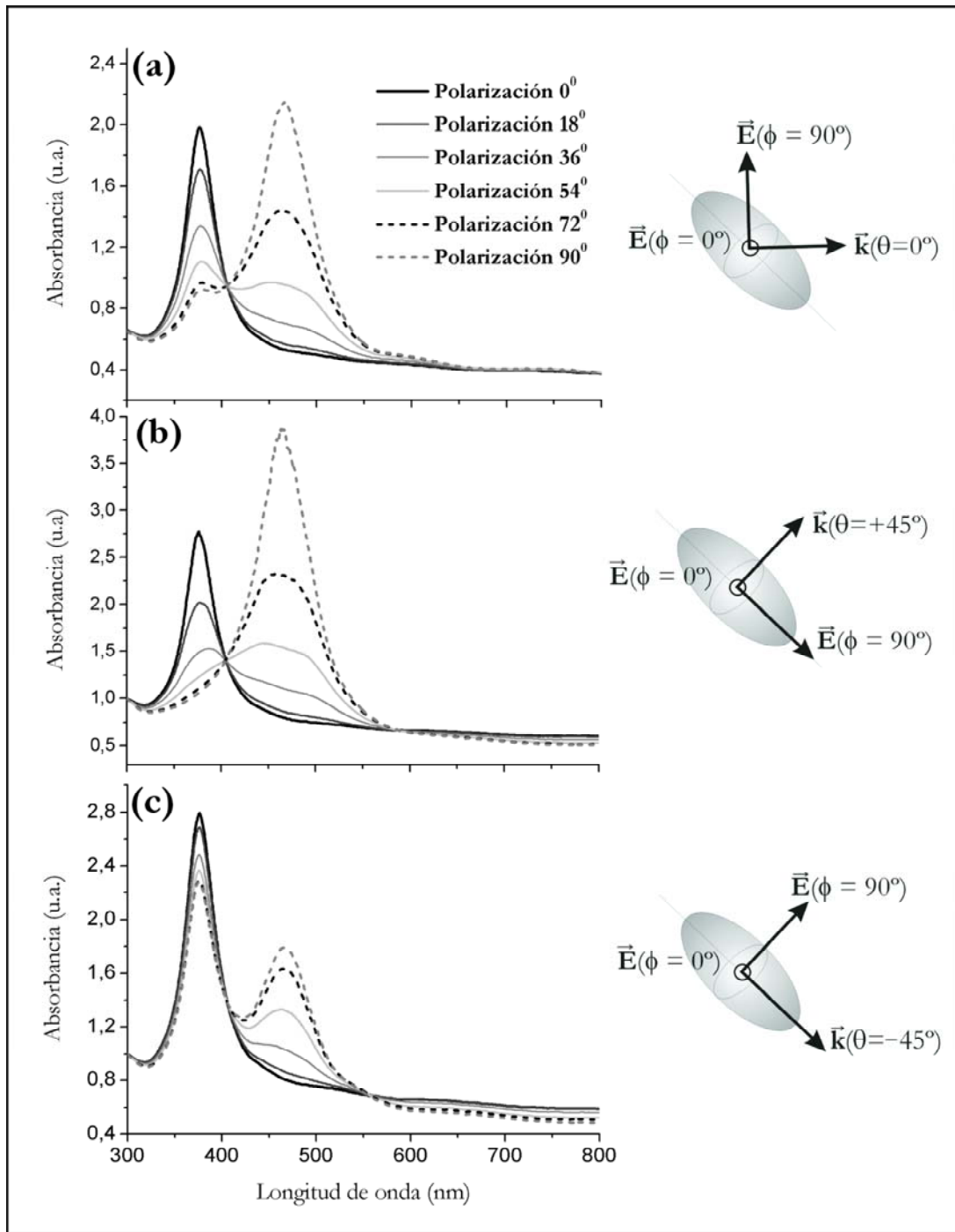


Fig. 4.8: Medición de la absorción óptica de la muestra irradiada con Si con una afluencia de $0.5 \times 10^{16} \text{ Si/cm}^2$. El ángulo de incidencia de la luz sobre la muestra es (a) $\theta = 0^\circ$, (b) $\theta = +45^\circ$, y (c) $\theta = -45^\circ$. Al lado derecho de cada gráfica se ilustra la manera en la que la luz incide sobre la nanopartícula, la posición de las paredes de la muestra es como se indicó en la Fig. 4.7, la posición del eje mayor de la partícula es como se mostró en la Fig. 4.5(a). El ángulo de polarización ϕ , que toma valores entre 0° y 90° , está indicado en (a) y es el mismo para (b) y (c).

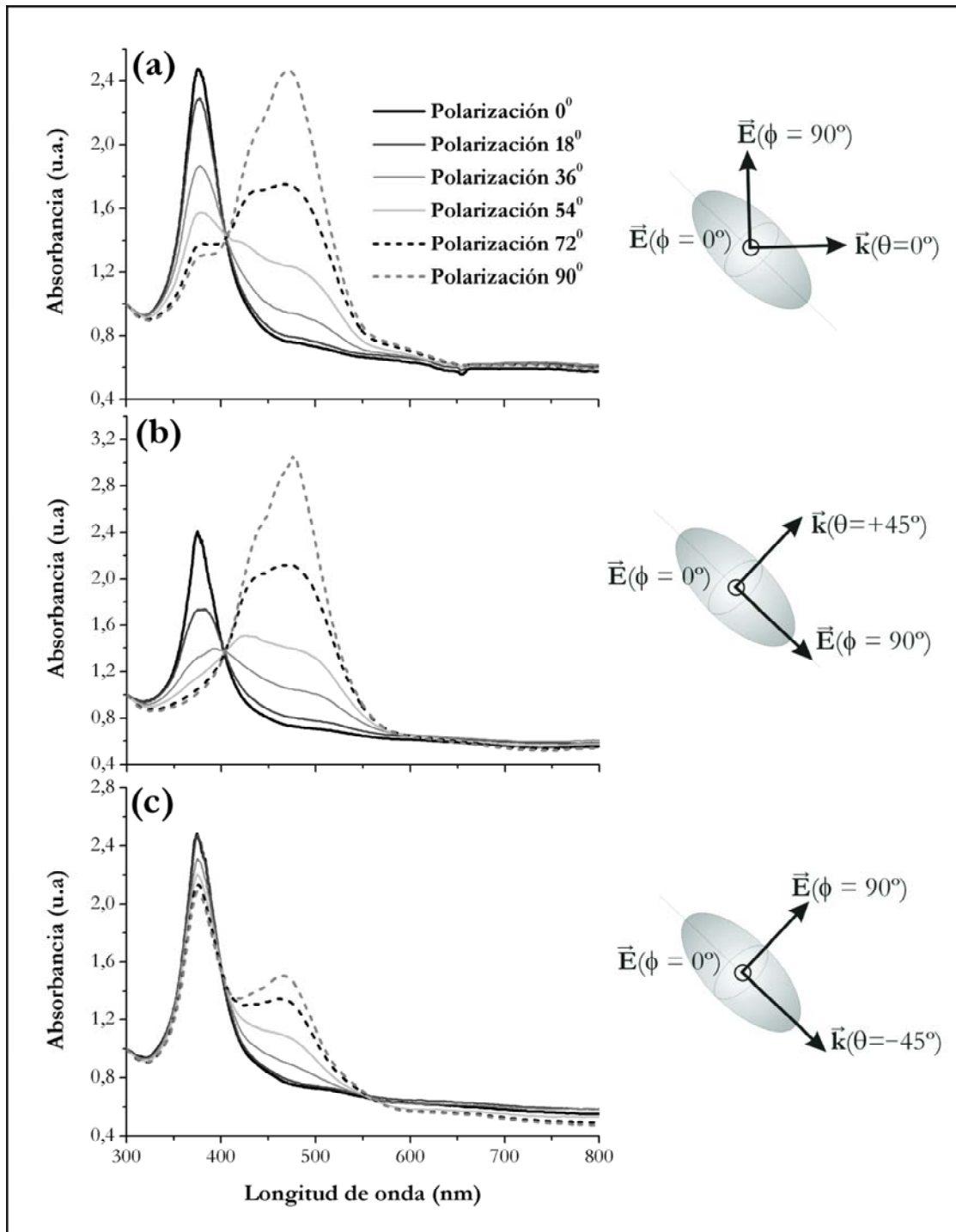


Fig. 4.9: Medición de la absorción óptica de la muestra irradiada con Si con una afluencia de $1.5 \times 10^{16} \text{ Si/cm}^2$. El ángulo de incidencia de la luz sobre la muestra es (a) $\theta = 0^\circ$, (b) $\theta = +45^\circ$, y (c) $\theta = -45^\circ$. Al lado derecho de cada gráfica se ilustra la manera en la que la luz incide sobre la nanopartícula, la posición de las paredes de la muestra es como se indicó en la Fig. 4.7, la posición del eje mayor de la partícula es como se mostró en la Fig. 4.5(a). El ángulo de polarización ϕ , que toma valores entre 0° y 90° , está indicado en (a) y es el mismo para (b) y (c).

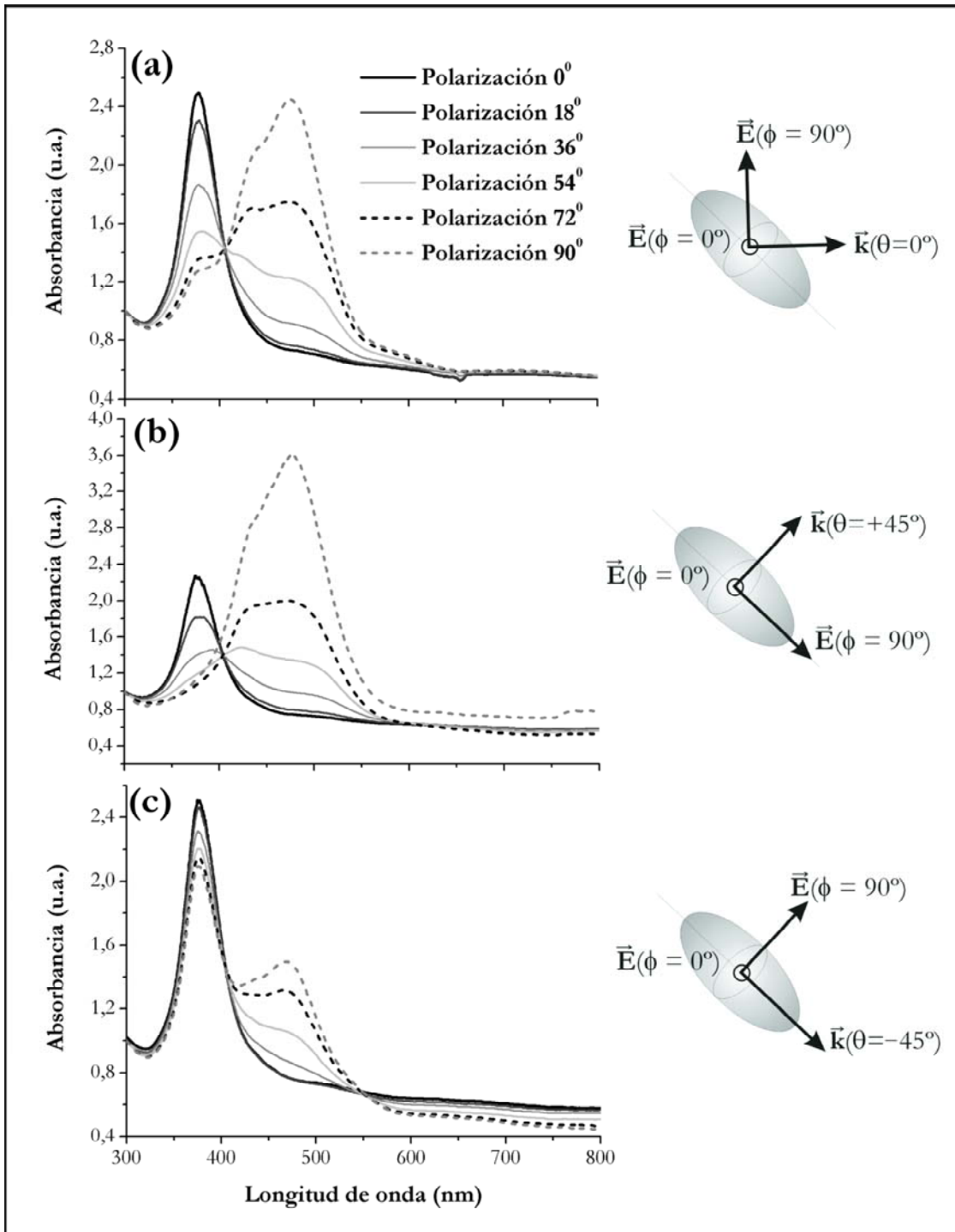


Fig. 4.10: Medición de la absorción óptica de la muestra irradiada con Si con una afluencia de $2.0 \times 10^{16} \text{ Si/cm}^2$. El ángulo de incidencia de la luz sobre la muestra es (a) $\theta = 0^\circ$, (b) $\theta = +45^\circ$, y (c) $\theta = -45^\circ$. Al lado derecho de cada gráfica se ilustra la manera en la que la luz incide sobre la nanopartícula, la posición de las paredes de la muestra es como se indicó en la Fig. 4.7, la posición del eje mayor de la partícula es como se mostró en la Fig. 4.5(a). El ángulo de polarización ϕ , que toma valores entre 0° y 90° , está indicado en (a) y es el mismo para (b) y (c).

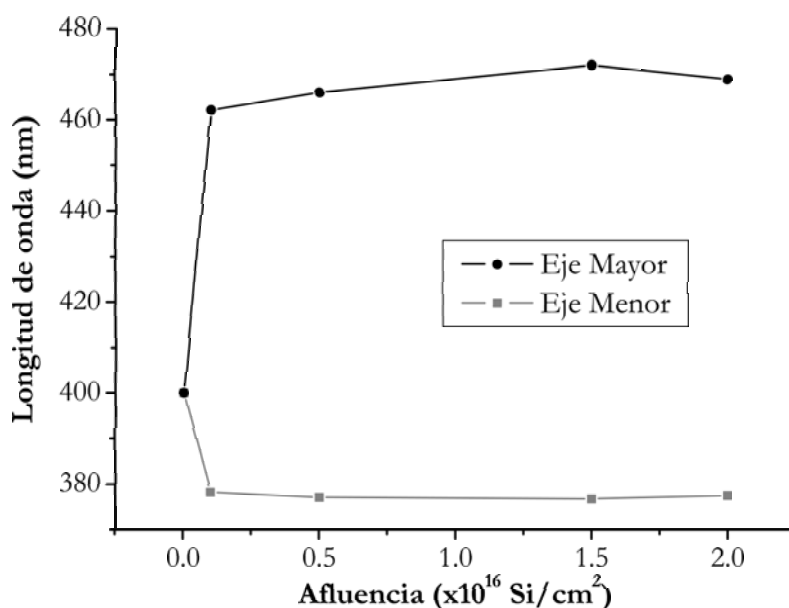


Fig. 4.11: Posición de las resonancias como función de la fluencia de iones de Si. Estas mediciones fueron realizadas con $\theta = +45^\circ$, y polarización entre $\phi = 0^\circ$ y 90° .

al eje mayor y perpendicular al eje menor, por eso sólo la resonancia que se encuentra ubicada por encima de los 400 nm puede verse. Nótese que para $\phi = 90^\circ$ la resonancia del eje menor desaparece por completo, lo cual era de esperarse pero que no había sido observado para la muestra de la Fig. 4.3.

En el caso de las Figs. 4.7(c) – 4.10(c), que corresponden a $\theta = -45^\circ$, la resonancia del eje menor es visible y su intensidad es casi la misma para todos los valores de ϕ . En cambio, para $\phi = 0^\circ$, la resonancia del eje mayor está ausente, y para $\phi = 90^\circ$, aparece pero con una intensidad muy pequeña. Esto ocurre porque el ángulo de irradiación con Si no fue de $\theta_{irr} = -45^\circ$ sino de $\theta_{irr} = -41^\circ$, por lo que la proyección de \vec{E} con el eje mayor, aunque muy pequeña, no es nula cuando $\phi = 90^\circ$. Como veremos en los resultados teóricos de la Sección 4.2, esta pequeña proyección es suficiente para observar la resonancia asociada al eje mayor.

En conclusión, para este conjunto de muestras, que fueron sintetizadas con mucho mayor control, nuestra hipótesis de la deformación de esferas de Ag en elipsoides prolatos como consecuencia de la irradiación con iones de Si continúa siendo perfectamente consistente.

Pasemos ahora a discutir el asunto de la posición de las resonancias de las Figs. 4.7 – 4.10. Como se mencionó, ésta varía dependiendo de la fluencia de Si con la que haya sido irradiada la muestra. Para ilustrar la siguiente discusión, hemos hecho una gráfica de la posición de estas resonancias como función de la fluencia de Si. Esta gráfica se ilustra en la Figura 4.11.

En esta gráfica, lo que se observa es que conforme la fluencia de iones de Si aumenta, el plasmón de superficie situado por debajo de los 400 nm se corre hacia longitudes de onda más cortas y el plasmón de superficie localizado por encima de los 400 nm se corre hacia longitudes de onda más largas; en otras palabras, las resonancias se separan entre sí. Esta tendencia se observa para todas las fluencias, excepto para la de $2.0 \times 10^{16} \text{ Si/cm}^2$, y en un momento discutiremos la posible razón de este comportamiento. Por ahora, diremos que esta tendencia de las resonancias a separarse se debe a que, entre mayor es la fluencia de iones de Si, más elongada se vuelve la nanopartícula; es decir, entre mayor es la cantidad de iones de Si que se aceleran contra la muestra, más se deforman las nanopartículas. La manera en la

Afluencia ($\times 10^{16} Si/cm^2$)	Eje Menor (nm)	Eje Mayor (nm)	Separación (nm)
0.0	400 ± 1	400 ± 1	0 ± 2
0.1	378 ± 1	462 ± 1	84 ± 2
0.5	377 ± 1	466 ± 1	89 ± 2
1.5	377 ± 1	472 ± 1	95 ± 2
2.0	377 ± 1	469 ± 1	92 ± 2

Tab. 4.1: Posición de las resonancias y su separación entre sí, como función de la afluencia de Si irradiada.

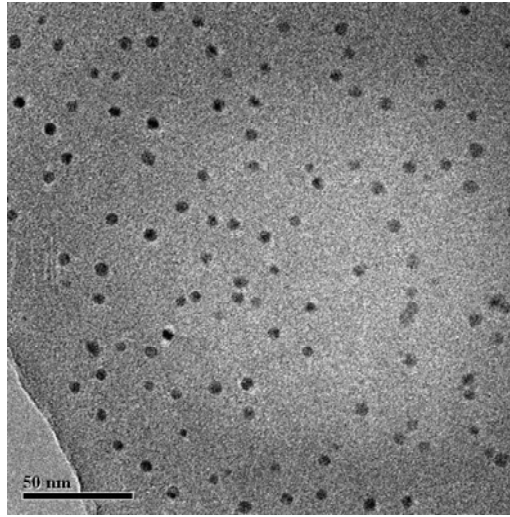


Fig. 4.12: Micrografía por HRTEM de la muestra conteniendo nanopartículas de Ag e irradiada con una afluencia de Si de $0.5 \times 10^{16} Si/cm^2$.

que confirmamos que las resonancias se separan conforme la nanopartícula es más alargada, es a partir de las simulaciones numéricas. En estas simulaciones, uno de los parámetros que debe proporcionarse para realizar el cálculo es el cociente entre el eje mayor y el eje menor, b/a , en donde a representa la longitud del eje menor y b la longitud del eje mayor. En los cálculos numéricos, entre mayor sea el cociente b/a , más separadas se encuentran las resonancias entre sí. Esto también es consistente con las predicciones del modelo viscoelástico [74]. Recordemos que este modelo es el que proponemos como mecanismo físico responsable de la deformación de las nanopartículas y lo discutiremos con mayor detalle en la Sección 4.2.

Por otro lado, para la afluencia de $2.0 \times 10^{16} Si/cm^2$, se observa que las resonancias se acercan, en lugar de alejarse. La razón de este fenómeno no la conocemos con certeza. Sin embargo, notemos que aunque las resonancias efectivamente se acercan, se acercan muy poco. Nosotros especulamos que en realidad, las resonancias no se están acercando sino que se mantienen constantes. Es decir, a partir de la afluencia de iones de Si de $1.5 \times 10^{16} Si/cm^2$, las nanopartículas ya no se elongan más y su forma permanece constante. De hecho, si tomamos en cuenta la incertidumbre en la separación de las resonancias, podemos decir que, efectivamente, la posición de éstas se mantiene constante. Esto es sólo una especulación y, actualmente, el grupo GAMMAI se encuentra sintetizando un nuevo conjunto de muestras cuyo objetivo será confirmar esta suposición mediante mediciones de absorción óptica y de micrografías por TEM. En la Tabla 4.1 se proporcionan los datos medidos de las posiciones de las resonancias como función de la afluencia de iones de Si, así como la separación entre las mismas.

Nuevamente, nuestra hipótesis de los elipsoides prolatos es consistente con las observaciones experimentales. Para reforzarla aún más, presentamos a continuación los resultados obtenidos por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM). La Figura 4.12 muestra una micrografía por HRTEM tomada

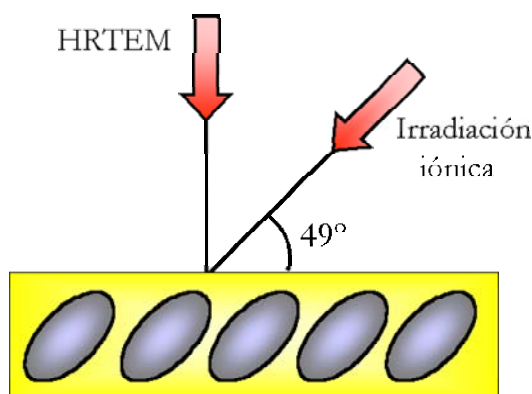


Fig. 4.13: Esquema de las direcciones en las que fueron realizadas la irradiación iónica y el estudio por HRTEM.

de manera normal a la cara sobre la que los iones de Ag y Si fueron implantados. En ésta, podemos ver que las nanopartículas están localizadas aleatoriamente, es decir, no forman cadenas o ningún otro tipo de arreglo. El estudio por HRTEM fue llevado a cabo en un microscopio JEOL 2010F a 200kV. La muestra utilizada fue la irradiada con una afluencia con iones de Si^{3+} de $0.5 \times 10^{16} Si/cm^2$, cuyos espectros de absorción se muestran en la Fig. 4.8. La muestra fue preparada desgastándola en la dirección normal a la superficie hasta obtener una delgada capa de unos pocos cientos de nanómetros. Esto se logró usando la técnica de erosión iónica que se menciona en el Apéndice C.

La distribución de tamaños fue obtenida midiendo las dimensiones de cada una de las nanopartículas que logran observarse en la amplificación digital de la micrografía de la Fig. 4.12. Esta medición se realizó sobre aproximadamente 290 nanopartículas con la ayuda de un programa que, mediante cierto criterio, mide un diámetro promedio para cada nanopartícula. Esto genera una base de datos consistente en el diámetro promedio medido para cada nanopartícula, en otras palabras, se obtiene una distribución de diámetros. Esta distribución se encontró centrada en 5.90 nm con una desviación estándar de 1.10 nm. Usando esta desviación estándar, tenemos que una cota superior en nuestra distribución es de 6.45 nm y una cota inferior es de 5.35 nm. En una estimación muy burda, podemos considerar a estas dos cotas como las medidas promedio del eje mayor y del eje menor, respectivamente. Lo que significa que el cociente entre el eje mayor y el eje menor es $b/a = 1.21$. Ahora bien, tomemos en cuenta dos cosas: por un lado, la micrografía de la Fig. 4.12 está tomada normal a la muestra; por otro lado, la irradiación con iones de Si se realizó a un ángulo de $\theta_{irr} = -41^\circ$ con respecto a la normal de la muestra. Por lo tanto, en la micrografía estamos observando sólo una proyección del eje mayor de la nanopartícula. La Figura 4.13 ilustra esta situación. Al considerar esta proyección, se encuentra que el cociente de la longitud de ambos ejes es $b/a = 1.60$.

Como vemos, de la medida directa que se realizó en la micrografía, se obtiene que $b/a = 1.21$, que es un número cercano a uno. Esto explica porqué es difícil observar a primera vista la deformación de las nanopartículas en la micrografía de la Fig. 4.12. Después de realizar las consideraciones concernientes al ángulo de irradiación iónica y al ángulo de observación en la microscopia, encontramos que $b/a = 1.60$. Esto constituye una prueba más a nuestra hipótesis sobre los elipsoides prolatos. Esta prueba, no obstante, es débil, pues la manera en la que calculamos b/a es muy burda. Es muy claro que la micrografía no es suficiente para concluir que nuestras nanopartículas están deformadas. Además, recordemos que existe evidencia de que el haz de electrones del microscopio electrónico es capaz de alterar a las muestras que se están estudiando [98, 99], esto es un elemento más que hace que, en nuestro caso, la microscopia no sea un diagnóstico del todo confiable. Creemos que el respaldo de la teoría es necesario para llegar a una conclusión contundente, y es esto lo que se describe en la siguiente sección.

4.2. Resultados Teóricos.

En esta Sección presentamos los resultados de las simulaciones numéricas de la absorción óptica de nanopartículas elipsoidales prolatas de Ag. Estas simulaciones fueron realizadas en colaboración con la Dra. Cecilia Noguez y sus colegas, la M. en C. Ana Lilia González y el Dr. Carlos Román Velázquez, todos ellos del Instituto de Física de la UNAM.

Para realizar estos cálculos se utilizó la extensión de la Teoría de Mie a elipsoides dentro del límite cuasiestático, esta teoría se describe en el Apéndice A. Se calculó la polarizabilidad dipolar de un elipsoide prolato mediante las Ecs. A.15 y A.16. Una vez que se conoce la polarizabilidad dipolar, el coeficiente de absorción se encuentra mediante la Ec. A.13. Por último, la absorbancia óptica se obtiene a través de las Ecs. 3.3 y 3.4. En esta simulación se irradia a las nanopartículas con una onda electromagnética cuya longitud de onda abarca de los 300 a los 800 nm. Dentro de la simulación, la onda electromagnética incide sobre la nanopartícula con tres ángulos diferentes: $\theta = -45^\circ, 0^\circ, +45^\circ$. Asimismo, para cada valor de θ , el ángulo de polarización toma seis valores distintos: $\phi = 0^\circ, 18^\circ, 36^\circ, 54^\circ, 72^\circ, 90^\circ$. Para cada valor de la pareja (θ, ϕ) diferente se realiza un cálculo nuevo, obteniéndose en cada caso el espectro de absorción de la partícula como función de θ y ϕ . Notemos que tanto θ , como ϕ , toman exactamente los mismo valores que en el experimento.

En el Sección 3.2 y en el Apéndice A se hacen varias aproximaciones para llegar a todos los resultados teóricos que utilizamos para realizar las simulaciones numéricas de la absorción óptica de las nanopartículas. En la presente sección iremos explicando cómo se usaron todas estas aproximaciones. Cuando comparemos los resultados teóricos con los experimentales, comprobaremos que efectivamente se cumplen todas ellas.

Una de esta aproximaciones consiste en suponer que las nanopartículas son mucho más pequeñas que la longitud de onda de la luz con la que fueron iluminadas ($\lambda \gg a$). A esta aproximación se le conoce como *límite cuasiestático*. Las longitudes de onda utilizadas van de los 300 a los 800 nm, y en el resultado de microscopia electrónica que se presentó en la Sección 4.1, encontramos que el tamaño promedio de las nanopartículas era de 5.9 nm. Por lo tanto, la aproximación cuasiestática es válida en nuestro sistema. En las simulaciones numéricas se utilizaron varios tamaños para las partículas, pero siempre respetando el límite cuasiestático.

La absorción óptica calculada es la de una sola nanopartícula embebida en la matriz de SiO_2 . El espectro de absorción del sistema completo se obtiene simplemente promediando el espectro de esta nanopartícula con la concentración de partículas. En esto hay varias aproximaciones implícitas. En primer lugar, que todas las nanopartículas son idénticas, de modo que la respuesta óptica de cada una de ellas es la misma. En segundo lugar, que todas las nanopartículas están homogéneamente distribuidas, de manera que cada región de la muestra se comporta igual. En tercer lugar, que las nanopartículas no interactúan entre sí, es decir, están muy separadas unas de otras. Esto último significa que el campo dispersado por las otras es despreciable comparado con el campo incidente, por lo tanto, el campo total dispersado es igual a la suma de los campos dispersados por cada nanopartícula.

Adicionalmente, el uso de la Teoría de Mie contiene ya varias aproximaciones en su estructura. Por un lado, tenemos que la dispersión de la luz es elástica o coherente, lo que significa que la frecuencia de la luz dispersada es igual a la frecuencia de la luz incidente. Por otro lado, que las nanopartículas son lo suficientemente grandes como para usar Electrodinámica Clásica, pero son lo suficientemente pequeñas como para que sus propiedades ópticas dependan de su tamaño y forma. En la práctica, esto último también es válido, pues en el Capítulo 1 se mencionó que los efectos de confinamiento cuántico comienzan a ocurrir para nanopartículas cuyo tamaño es menor a 1 nm, mientras que la dependencia en la forma y tamaño deja de ser importante para nanopartículas cuyas dimensiones se encuentran por encima de las 100 micras.

La función dieléctrica empleada fue la que se muestra en la Ec. A.20, la cual considera los efectos de la dispersión superficial de los electrones libres de la nanopartícula debido a que el camino medio de éstos es mayor que el tamaño de la partícula. El valor de la función dieléctrica de bulto, $\epsilon_{bulk}(\omega)$, que se requiere en la Ec. A.20, es el que reportan Johnson y Christy [96].

Una vez que todo lo concerniente a las aproximaciones ha sido explicado, podemos exponer nuestros

resultados teóricos. Durante la simulación, se varió el parámetro b/a . Más específicamente, el cálculo se realizó modificando el valor de a en la Ec. A.20 hasta que se encontró uno para el cual, los espectros de absorción calculados concuerdan bastante bien con los experimentales. Se encontró que, para $b/a = 1.615$, con un valor para el eje menor de $a = 4.953$ nm y, por tanto, un valor para el eje mayor de $b = 8$ nm, se reproducen bastante bien las características principales de los espectros de absorción de la muestra que contiene una dosis de Ag de $5 \times 10^{16} \text{ Ag/cm}^2$ y que fue irradiada con una afluencia de Si de $0.5 \times 10^{16} \text{ Si/cm}^2$, es decir, la muestra cuyos espectros se ilustran en la Fig. 4.8. Esta es la misma muestra a la que se le hizo el estudio por TEM de la Fig. 4.12. Para este valor de b/a , el rango proyectado en la micrografía sería de 1.22, lo que coincide con lo observado en los resultados por HRTEM. De cualquier modo, es difícil concluir que las nanopartículas están deformadas a partir de solamente los resultados de microscopia.

En la Figura 4.14 se muestran, en la columna de la izquierda, los espectros de absorción experimentales, mientras que en la columna derecha, se muestran los espectros calculados correspondientes. En los insertos de los espectros de la columna derecha se muestran, ya no las situaciones físicas que pensamos corresponden a los espectros, sino la configuración del campo y la nanopartícula usadas en la simulación de tales espectros. Lo primero que tenemos que notar es que esta configuración es idéntica a la situación física que habíamos propuesto como hipótesis en la Sección 4.1 para explicar la respuesta óptica observada.

En las Figs. 4.14(a) y (d), que corresponden a $\theta = 0^\circ$, es decir, la luz incidiendo de manera normal a la muestra, se observa que \vec{k} forma un ángulo de $\sim 49^\circ$ con el eje mayor de la nanopartícula, y para $\phi = 0^\circ$, el campo eléctrico va a lo largo del eje menor, excitando solamente el plasmón de superficie alrededor de los 375 nm. Contrariamente, cuando $\phi = 90^\circ$, ambas resonancias son excitadas, pero la que está en 375 nm es más débil que la resonancia en 470 nm. De manera similar, en las Figs. 4.14(b) y (e), cuando $\theta = +45^\circ$, el vector de onda \vec{k} está alineado con el eje menor, en consecuencia, el campo eléctrico está polarizado a lo largo del eje menor cuando $\phi = 0^\circ$, y a lo largo del eje mayor cuando $\phi = 90^\circ$. Finalmente, como se muestra en las Figs. 4.14(c) y (f), cuando $\theta = -45^\circ$, \vec{k} va a lo largo del eje mayor, de tal forma que el campo eléctrico mayoritariamente excita la resonancia en 375 nm para cualquier polarización. Como \vec{k} y el eje mayor no están completamente alineados, ya que la irradiación con Si no fue realizada a un ángulo, θ_{irr} de -41° sino de -45° respecto a la normal, se observan contribuciones pequeñas de la segunda resonancia en 470 nm.

Como vemos, los espectros simulados están en completo acuerdo con los resultados experimentales. De modo que podemos concluir que las nanopartículas esféricas de Ag sufren una deformación debido a la irradiación con iones de Si, la cual queda explicada en términos de elipsoides prolatos cuyos ejes mayores están alineados. Además, podemos ver que el sistema físico real cumple con todas las aproximaciones que se hicieron para realizar los cálculos.

Lo que resta en esta sección es explicar el proceso físico mediante el cual el haz de iones Si deforma a las nanopartículas esféricas de Ag en elipsoides prolatos. Este proceso se explica en términos del *Modelo Viscoelástico* que, como veremos en seguida, se ajusta bastante bien con la deformación observada experimentalmente.

El modelo viscoelástico fue propuesto por Trinkaus y Ryazanov en 1995 [74]. Originalmente fue usado para explicar el flujo plástico observado en sólidos amorfos debido al bombardeo con iones energéticos. En este modelo se propone que, debido al elevado poder de frenado electrónico² de los iones de Si incidentes, una región cilíndrica alrededor de la trayectoria del ion es sometida a un calentamiento transitorio que produce una punta térmica. Cuando un ion de alta energía penetra en un material, pierde su energía debido a eventos de ionización y a colisiones atómicas. Es bien sabido que la deformación del material es principalmente provocada por excitaciones electrónicas, y no por desplazamientos atómicos inducidos por el haz iónico [70]. En tal caso, la radiación induce un flujo plástico que causa la relajación de esfuerzos macroscópicos en el material. Este flujo plástico es anisotrópico y, para nanopartículas de Co embebidas en vidrio, se ha encontrado que la deformación

² El poder de frenado electrónico de un ion se entiende como la energía que el ion deposita en el material en el que penetra, debido a la interacción de sus electrones con los del material.

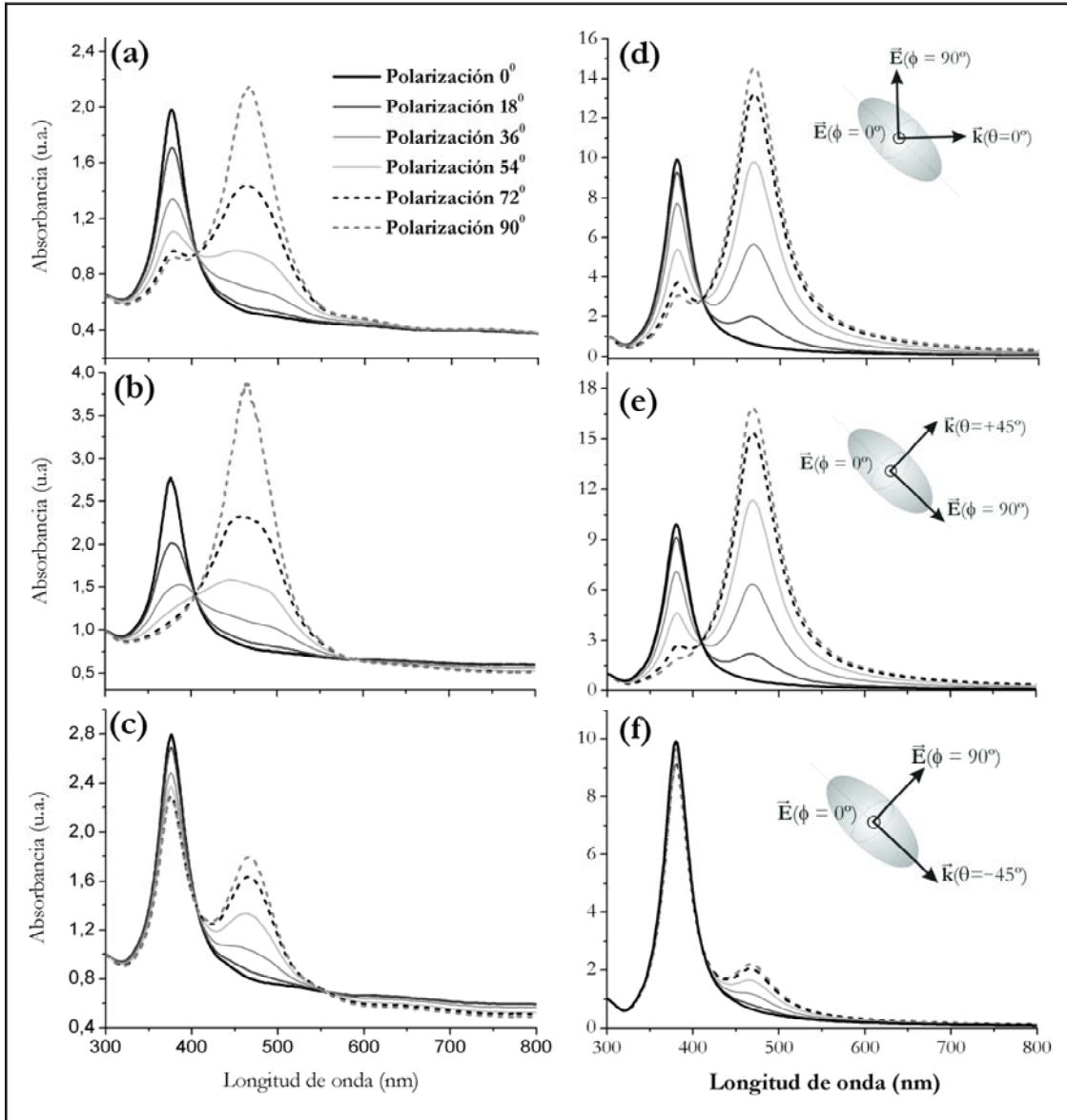


Fig. 4.14: Absorción óptica medida (izquierda) y simulada (derecha) para luz linealmente polarizada a un ángulo ϕ que va de 0° a 90° , y que incide sobre la muestra con un ángulo de (a), (d) $\theta = 0^\circ$, (b), (e) $\theta = +45^\circ$, y (c), (f) $\theta = -45^\circ$. La polarización se indica en el inciso (a) y es la misma para todos los demás. En los insertos de los espectros simulados se ilustra la manera en la que el campo electromagnético de la luz incide sobre la nanopartícula, la posición de las paredes de la muestra es como se ilustró en la Fig. 4.7 y la posición del eje mayor de la nanopartícula es como en la Fig. 4.5(a).

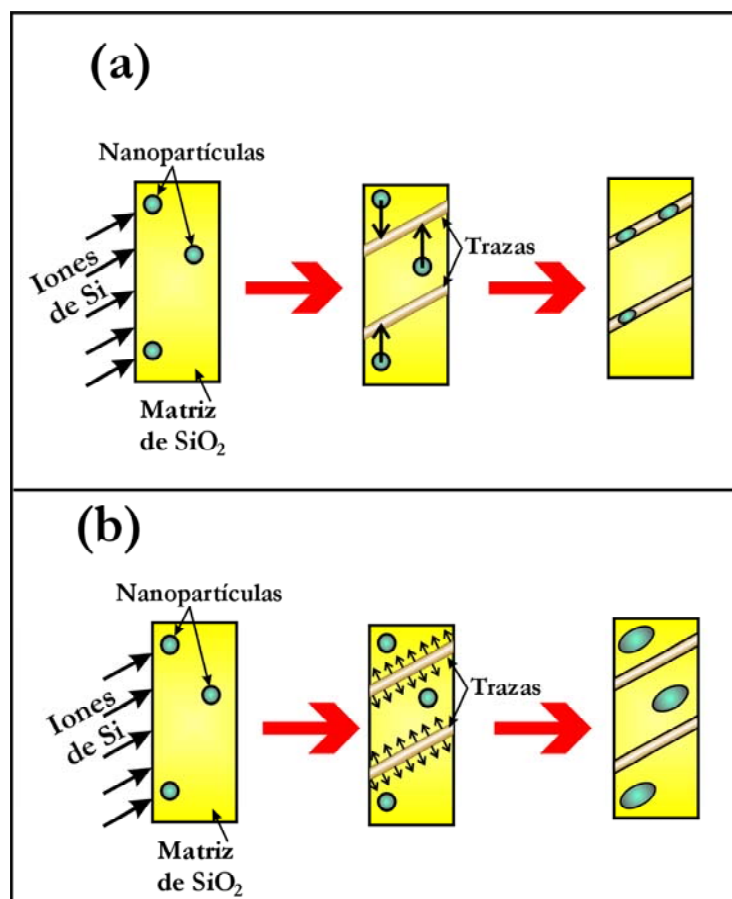


Fig. 4.15: Esquemas de los dos posibles mecanismos físicos que originan la deformación: (a) El haz de iones de Si incrementa la movilidad de las nanopartículas de Ag, arrastrándolas hacia las trazas que este haz deja, o bien, (b) las trazas que deja el haz de iones de Si se expanden por acción de un pico térmico, comprimiendo a las nanopartículas que se encuentran a su alrededor.

de éstas ocurre en la dirección paralela al haz de iones [79, 80, 81], mientras que para nanopartículas hechas de materiales amorfos ocurre en la dirección perpendicular al haz [69, 70].

Cuando el ion de Si penetra en la matriz de SiO_2 deja una traza cilíndrica a lo largo del camino que recorrió dentro del material. El ion penetra en el material hasta que es frenado debido a la interacción de sus electrones con los de la matriz. Debido a estas interacciones, la traza cilíndrica es sujeta a un calentamiento transitorio muy elevado que produce una punta térmica. De acuerdo al modelo viscoelástico, esta punta térmica provoca que el material de la matriz se desplace radialmente, alejándose de la traza cilíndrica que dejó el ion a su paso. En este punto existe una discusión abierta acerca de qué es lo que provoca que las nanopartículas de Ag se deformen en la dirección paralela al haz de iones. Existen dos posibles hipótesis. La primera es que la movilidad de las nanopartículas de Ag aumenta debido al dramático crecimiento de la temperatura inducido por los iones, entonces las nanopartículas pueden desplazarse hacia las trazas dejadas por los iones ya que en su interior los esfuerzos se han minimizado. Así, las nanopartículas adoptan la forma alargada de la traza. La Figura 4.15(a) ilustra esta situación.

La segunda hipótesis consiste en suponer que el material desplazado de manera radial a la traza ejerce esfuerzos perpendiculares a la trayectoria del ion. Si una nanopartícula se encuentra cerca de una de estas trazas se verá sometida a estos esfuerzos y se deformará. Esta situación se esquematiza

en la Figura 4.15(b).

Notemos que en ambas hipótesis, lo que en realidad se deforma por la acción del haz de iones de Si, es la matriz de SiO_2 . Las nanopartículas se deforman de manera indirecta, no por su interacción con el haz de iones, sino como consecuencia de las alteraciones que sufre la matriz. Otra observación importante está relacionada con el resultado de la Fig. 4.11, en ésta vimos que la deformación de las nanopartículas aumenta con la dosis de Si. Esto es consistente con el modelo viscoelástico, en particular con el esquema de la Fig. 4.15(b): entre mayor sea la afluencia de Si, mayor será el número de trazas que se produzcan en la matriz y mayores serán los esfuerzos que sufran las nanopartículas.

5. CONCLUSIONES

Hemos obtenido muchos resultados importantes. Que sirvan las siguientes conclusiones para recapitular todos estos resultados.

- Lo primero que podemos concluir a partir de los resultados presentados en esta Tesis es que la técnica de implantación de iones es una técnica útil para sintetizar nanopartículas de Ag embebidas en matrices dieléctricas. Además, se trata de una técnica versátil, ya que nos permite controlar la concentración de las nanopartículas variando la afluencia de Ag. También es posible controlar la profundidad a la que las nanopartículas se implantan variando la energía de los iones de Ag. El tamaño de éstas también puede ser controlado mediante el tratamiento térmico al que el sistema es sometido después de la implantación, aunque debe decirse que esto último no es un resultado propio de esta Tesis.
- Una de las conclusiones más importantes de este trabajo es que es posible obtener una deformación orientada de las nanopartículas de Ag por medio de la irradiación con iones de Si. Efectivamente, hemos probado ampliamente que las nanopartículas esféricas que se formaron después de la implantación de iones de Ag y del tratamiento térmico, fueron deformadas en partículas elipsoidales prolatas, cuyo eje mayor está alineado con la dirección del haz de iones de Si utilizado para deformarlas.
- En relación al punto anterior, también podemos decir que es posible controlar esta deformación mediante el control de la afluencia de Si. Como se vio en el resultado expuesto en la Fig. 4.11, conforme la afluencia de iones de Si aumenta, las resonancias asociadas a los ejes de la nanopartícula se separan. Esto último lo interpretamos como una mayor elongación de la nanopartícula. También argumentamos que esto último es consistente con el modelo viscoelástico, con el cual se explica el mecanismo físico que induce la deformación de las nanopartículas de Ag.
- En esta Tesis, la principal herramienta para llegar a nuestros resultados fue el estudio de la absorción óptica, tanto de manera teórica como experimental. Entonces, la conclusión más importante es que el estudio de las propiedades ópticas constituye una excelente herramienta para verificar la deformación de las nanopartículas.
- La deformación de nuestras nanopartículas de Ag también fue comprobada usando microscopía electrónica. Sin embargo, podemos concluir que esta herramienta no fue tan necesaria y útil en nuestro caso. Con esto no se está tratando de desacreditar la utilidad de la microscopía electrónica, simplemente se está mostrando que la absorción óptica puede ser una técnica tan poderosa para realizar el estudio de la forma y tamaño de nanopartículas de Ag embebidas en matrices de SiO_2 , sintetizadas y modificadas mediante técnicas con haces de iones, como lo es la microscopía electrónica en otros estudios. En este trabajo, la desventaja que tuvo la microscopía electrónica sobre la medición de la absorción óptica es que la primera es un estudio muy local que sólo arroja información de unas cuantas nanopartículas a la vez. Adicionalmente, para que la muestra pueda ser estudiada por microscopía electrónica, ésta tiene que ser sometida a un proceso de preparación muy agresivo que podría modificar las propiedades de las nanopartículas observadas, además de que el haz de electrones del microscopio interacciona con las nanopartículas, pudiendo alterarlas durante la medición. En cambio, la medición de la absorción óptica proporciona información global de toda la muestra, en la que la contribución de cada nanopartícula

individual es tomada en cuenta. Otra ventaja del estudio de la absorción óptica, es que no es necesario preparar la muestra, además de que el análisis no es invasivo, lo que significa que la muestra no se altera durante la medición. Este punto tiene mucha relevancia experimental, dada la simpleza de las técnicas de absorción óptica.

- Finalmente, podemos concluir que, partiendo del hecho de que las propiedades ópticas de las nanopartículas dependen de su forma y tamaño, las técnicas con haces de iones utilizados en esta Tesis son muy útiles para controlar tales propiedades.

APÉNDICE

A. MODELACIÓN TEÓRICA.

En este Apéndice se expone la teoría necesaria para modelar las propiedades ópticas de nuestras muestras. Todos los cálculos fueron realizados en colaboración con la Dra. Cecilia Noguez del Departamento de Estado Sólido del Instituto de Física de la UNAM y sus colegas la M. en C. Ana Lilia González y el Dr. Carlos Román Velázquez.

Gran parte de la discusión siguiente puede encontrarse en las notas informativas escritas por la Dra. Cecilia Noguez (Ref. [86]), estas notas son muy claras y de carácter didáctico, y su finalidad es servir como guía en talleres y cursos. Existe una versión reducida publicada como artículo de revisión y que citamos en la referencia [87].

El esparcimiento de ondas electromagnéticas por un sistema físico se debe a las heterogeneidades de dicho sistema. Si un obstáculo, tal como una pequeña partícula sólida o líquida, es iluminado por una onda electromagnética, las cargas eléctricas contenidas en dicho obstáculo son puestas a oscilar por el campo eléctrico de la onda incidente. Las cargas eléctricas a su vez radían energía electromagnética en todas las direcciones, esta radiación secundaria es la llamada radiación dispersada o esparcida. En el caso de nanopartículas metálicas en particular, las cargas excitadas en el obstáculo pueden transformar parte de la energía electromagnética incidente en otras formas de energía, como por ejemplo en energía térmica, en un proceso llamado *absorción*.

El problema general que estudiaremos es el de la interacción de luz con una partícula de un material dado, con forma arbitraria y que se encuentra inmersa en un medio homogéneo. En dicho medio, la heterogeneidad atómica o molecular es muy pequeña comparada con la longitud de la onda incidente. Las dimensiones características de esta partícula o nanoestructura son de unos cuantos nanómetros y su forma es esférica o elipsoidal. Supondremos además que está compuesta por materia que puede ser descrita en cada punto o región en términos macroscópicos, es decir, las propiedades ópticas de la partícula están completamente especificadas por funciones que dependen de la frecuencia. Además, nos restringiremos al caso en el que la dispersión de la luz es elástica o coherente, es decir, que la frecuencia de la luz dispersada es la misma que la de la luz incidente.

El trabajo se centra en el cálculo de la dispersión y la absorción por partículas aisladas, aunque sabemos que es común encontrar conjuntos de muchas partículas como las dispersiones coloidales. En este sentido, un tratamiento teórico riguroso para muchas partículas es complicado, pero bajo ciertas condiciones es posible estudiar conjuntos de partículas con herramientas semejantes a las que usamos para estudiar partículas aisladas. Estas colecciones de partículas están electromagnéticamente acopladas, cada partícula es excitada por el campo externo y por el campo dispersado por las demás partículas. Sin embargo, una simplificación muy útil resulta al suponer que el número de partículas dentro de un cierto volumen es suficientemente pequeño y la separación entre éstas es lo suficientemente grande, como para que no interactúen entre ellas. De tal forma que bajo esta suposición, el campo total dispersado será la suma de los campos dispersados por cada partícula individual.

Cuando las nanopartículas son lo suficientemente grandes, es posible aplicar la teoría electromagnética clásica en medios materiales, para describir la interacción del sistema con la luz. Sin embargo, las nanopartículas siguen siendo lo suficientemente pequeñas como para observar una gran dependencia de sus propiedades físicas con el tamaño y forma del sistema, así como del ambiente en el que se encuentran.

La respuesta de un sistema a un campo electromagnético externo, en este caso la luz, se obtiene resolviendo las ecuaciones de Maxwell en un medio material e imponiendo las condiciones de frontera adecuadas. Las ecuaciones de Maxwell son:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad \nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (\text{A.1})$$

En donde \mathbf{E} es el campo eléctrico, \mathbf{D} es el campo de desplazamiento eléctrico, \mathbf{B} es el campo magnético, \mathbf{H} es el campo de inducción magnética, ρ la densidad de carga eléctrica, \mathbf{J} la densidad de corriente eléctrica y c la velocidad de la luz en el vacío. Los vectores están indicados con negritas. En la aproximación de respuesta lineal,

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon \mathbf{E} \quad \text{y} \quad \mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M} = \frac{1}{\mu} \mathbf{B}, \quad (\text{A.2})$$

donde $\mathbf{P} = \chi \mathbf{E}$ y $\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}$ son los campos de polarización eléctrica y magnética, respectivamente, $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi)$ es la función dieléctrica del medio, ϵ_0 es la permitividad del vacío, $\mu = \mu_0(1 + \chi_m)$ es la permeabilidad del medio, μ_0 es la permeabilidad del vacío, χ es la susceptibilidad eléctrica lineal y χ_m es la susceptibilidad magnética.

Sin embargo, sólo en casos muy específicos es posible encontrar la solución analítica exacta a las ecuaciones de Maxwell, como es el caso de la esfera (Teoría de Mie) y su extensión a elipsoides y cilindros de longitud infinita. Para geometrías y tamaños arbitrarios de partículas es necesario utilizar métodos numéricos. Entre estos métodos destacan la Aproximación de Dipolo Discreto, los de Matriz T, la Representación Espectral y los de Diferencias Finitas.

A continuación explicaremos la Teoría de Mie, que se trata de una solución general exacta al problema de la interacción de la luz con esferas de tamaño y material arbitrarios.

Posteriormente, mencionaremos dos efectos relacionados con el tamaño y la forma de la nanopartícula que deberán ser tomados en cuenta al momento de realizar los cálculos, en particular explicaremos el régimen cuasiestático como una aproximación útil en nuestro caso. En esta parte se mostrará la dependencia de las propiedades ópticas de las nanopartículas con su tamaño y forma.

A.1. Teoría Exacta de Mie.

En 1908, Gustav Mie estudió la radiación electromagnética dispersada por una esfera de radio arbitrario, homogénea, isotrópica, en el vacío y cuya respuesta óptica es lineal [85]. La radiación incidente la supuso como una onda plana de frecuencia arbitraria y que varía armónicamente en el tiempo. Suponiendo que la partícula es eléctricamente neutra, las ecuaciones de Maxwell se reescriben como:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \quad \nabla \times \mathbf{E} = i\omega\mu\mathbf{H}, \quad \nabla \cdot \mathbf{H} = 0, \quad \nabla \times \mathbf{H} = -i\omega\epsilon\mathbf{E}, \quad (\text{A.3})$$

en donde ω es la frecuencia de la onda y μ y ϵ son como en las Ecs. A.2. Es fácil mostrar que las Ecs. A.3 se reducen a las ecuaciones de onda para los campos eléctrico y magnético:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0 \quad \text{y} \quad \nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0, \quad (\text{A.4})$$

en donde $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$, μ es la permeabilidad y ω la frecuencia de la onda. Aquí consideraremos que $\mu = \mu_0$, la permeabilidad del vacío, es decir, que la nanopartícula es no magnética.

La solución de las Ecs. A.4 se expresa mediante una serie que involucra los polinomios de Legendre y las funciones esféricas de Bessel. Una vez que se tiene la solución a los campos es posible calcular el vector de Poynting promediado en el tiempo

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \Re(\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*), \quad (\text{A.5})$$

donde * significa complejo conjugado y $\Re(X)$ representa la parte real de X . Con el vector de Poynting es posible calcular la cantidad de energía electromagnética por unidad de tiempo que cruza la superficie de la esfera, $W_{abs} = -\int_A \mathbf{S} \cdot \hat{e}_r dA$. El vector de Poynting es la suma del flujo de energía de cada uno de los campos: el incidente (\mathbf{S}_{inc}), el dispersado (\mathbf{S}_{dis}) y el extinguido (\mathbf{S}_{ext}). Si la energía es absorbida ($W_{abs} > 0$), esta energía es igual a la suma $W_{abs} = W_{ext} - W_{dis}$, dado que la energía absorbida del

campo incidente en un medio no absorbente es cero. Finalmente, es posible definir la sección eficaz de extinción como la razón entre la potencia total que cruza la esfera por la irradiancia incidente,

$$\sigma_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_{inc}} \quad \text{donde} \quad I_{inc} = \frac{1}{2} \frac{k}{\omega\mu} |\mathbf{E}_{inc}|^2 \quad (\text{A.6})$$

donde σ_{ext} tiene unidades de área y por eso se le identifica como una sección eficaz. De igual manera, se definen las secciones eficaces de absorción σ_{abs} y dispersión σ_{dis} , en donde se tiene que $\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{dis}$. También pueden definirse las *eficiencias* por unidad de superficie como

$$Q_{ext} = \frac{\sigma_{ext}}{\pi a^2}, \quad Q_{abs} = \frac{\sigma_{abs}}{\pi a^2} \quad \text{y} \quad Q_{dis} = \frac{\sigma_{dis}}{\pi a^2}, \quad (\text{A.7})$$

en donde a es el radio de la partícula.

En la solución que encontró Mie, las secciones eficaces de extinción, dispersión y absorción están expresadas por sumas infinitas de ondas parciales eléctricas y magnéticas de simetría esférica, las cuales generan campos similares a aquellos generados por la partícula cuando ésta es vista como un multipolo excitado. Estas secciones eficaces están dadas por [12, 83]:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \Re\{a_L + b_L\}, \quad (\text{A.8})$$

$$\sigma_{dis} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2), \quad (\text{A.9})$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{dis} \quad (\text{A.10})$$

El caso $L = 1$ corresponde al dipolo; $L = 2$ al cuadrupolo; etc. Los coeficientes a_L y b_L están expresados por

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi'_L(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)\eta'_L(x) - \psi'_L(mx)\eta_L(x)} \quad (\text{A.11})$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(x) - m\psi'_L(mx)\psi_L(x)}{\psi_L(mx)\eta'_L(x) - m\psi'_L(mx)\eta_L(x)} \quad (\text{A.12})$$

con $m = n/n_m$, donde n denota el índice de refracción complejo de la partícula y n_m el índice de refracción real del medio que la rodea. \mathbf{k} es el vector de onda y $x = a|\mathbf{k}|$ se le conoce como parámetro de tamaño, ya que relaciona el radio de la esfera a con la longitud de onda de la luz λ , pues $|\mathbf{k}| = k = 2\pi/\lambda$. $\psi_L(z)$ y $\eta_L(z)$ son las funciones cilíndricas de Riccati y de Bessel, respectivamente. La prima ($'$) indica diferenciación con respecto al argumento entre paréntesis.

Sin embargo, la solución de Mie no proporciona información acerca de las propiedades del material de la nanopartícula. Esta información se encuentra contenida en la función dieléctrica ϵ , o bien, en el parámetro $m = n/n_m$ recién definido, es por eso que debemos ser cuidadosos al momento de seleccionar la función dieléctrica, ya que las propiedades ópticas que deseamos simular dependen fuertemente de ella. Recordemos que el índice de refracción, n , y la función dieléctrica, ϵ , no son funciones independientes, sino que se encuentran relacionadas por medio de la expresión:

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}},$$

en donde μ , μ_0 y ϵ_0 son como en las Ecs. A.2.

En la siguiente Sección veremos cómo se modifican los resultados de la teoría recién expuesta cuando el tamaño de la nanopartícula esférica crece o cuando la forma de ésta es la de un elipsoide, quedando patente así, que las propiedades ópticas de las nanopartículas dependen de su tamaño y

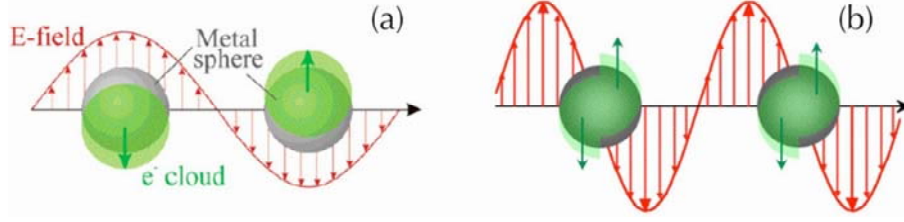


Fig. A.1: Oscilaciones colectivas de la nube electrónica en esferas metálicas dentro de (a) la aproximación cuasiestática, o (b) un caso más general.

forma. Asimismo, mostraremos que la función dieléctrica depende de manera importante del tamaño de la nanopartícula y señalaremos algunas de las consideraciones que deben ser tomadas en cuenta durante su elección.

A.2. Resonancias Superficiales de Plasma y Dispersión Superficial: Dos Efectos de la Forma y del Tamaño.

A.2.1. Resonancias Superficiales de Plasma.

Las resonancias superficiales de plasma, también llamadas *plasmones de superficie*, son oscilaciones colectivas de los electrones en la interfaz entre un conductor y un aislante, y son descritas por ondas electromagnéticas evanescentes que no se encuentran necesariamente en dicha interfaz.

Cuando una onda electromagnética incide sobre una partícula metálica provoca que los electrones de conducción oscilen coherentemente, desplazando la nube electrónica con respecto a los núcleos, dando lugar a una distribución de carga en la superficie del sistema. La atracción Coulombiana entre cargas positivas y negativas genera una fuerza restauradora caracterizada por una frecuencia de oscilación de la nube electrónica con respecto al fondo positivo. Esta oscilación colectiva representa un modo resonante cuya frecuencia es determinada por la densidad de electrones, la masa efectiva y la forma de la partícula [88, 89]. Esta oscilación colectiva de la nube electrónica caracterizada por la distribución superficial de carga es conocida como *resonancia superficial de plasma*.

En esta sección estaremos interesados en las resonancias superficiales de plasma de nanopartículas metálicas de dimensiones mucho menores que la longitud de onda incidente ($a \ll \lambda$). Por lo tanto, el campo electromagnético incidente puede aproximarse como un campo espacialmente uniforme que oscila en el tiempo con una frecuencia ω , y las ecuaciones de Maxwell se reducen a la ecuación de Laplace, $\nabla^2 \phi = 0$ en donde ϕ es el potencial electrostático. A esta aproximación se le llama *límite cuasiestático*.

Dentro de este límite, para el caso de la esfera, el desplazamiento de las cargas en la partícula es homogéneo y se puede describir mediante una distribución dipolar como se ilustra en la Fig. A.1(a). Dentro de esta aproximación, las eficiencias de extinción y dispersión están dadas por [87, 89]

$$\sigma_{ext}(\lambda) = \frac{8\pi^2 n_m}{\lambda} \Im[\alpha_d(\lambda)] \quad \text{y} \quad \sigma_{dis}(\lambda) = \frac{16\pi a^2}{3} \left(\frac{2\pi a n_m}{\lambda} \right)^4 \left| \frac{\alpha_d(\lambda)}{a^3} \right|^2, \quad (\text{A.13})$$

con

$$\alpha_d(\lambda) = a^3 \frac{\epsilon(\lambda) - \epsilon_m}{\epsilon(\lambda) + 2\epsilon_m}, \quad (\text{A.14})$$

en donde $\Im[X]$ denota la parte imaginaria de X , $\alpha_d(\lambda)$ es la polarizabilidad dipolar, $\epsilon(\lambda)$ es la función dieléctrica de la esfera y ϵ_m la función dieléctrica del medio en el que se encuentra inmersa. La longitud de onda del modo de polarización dipolar, es decir, la longitud de onda a la que la resonancia superficial de plasma ocurre, está dada por el polo de la polarizabilidad de la Ec. A.14, *i.e.* cuando $\epsilon(\lambda) + 2\epsilon_m = 0$, el cual es independiente del tamaño de la partícula. Sin embargo, cuando la esfera crece ($a > 10 \text{ nm}$),

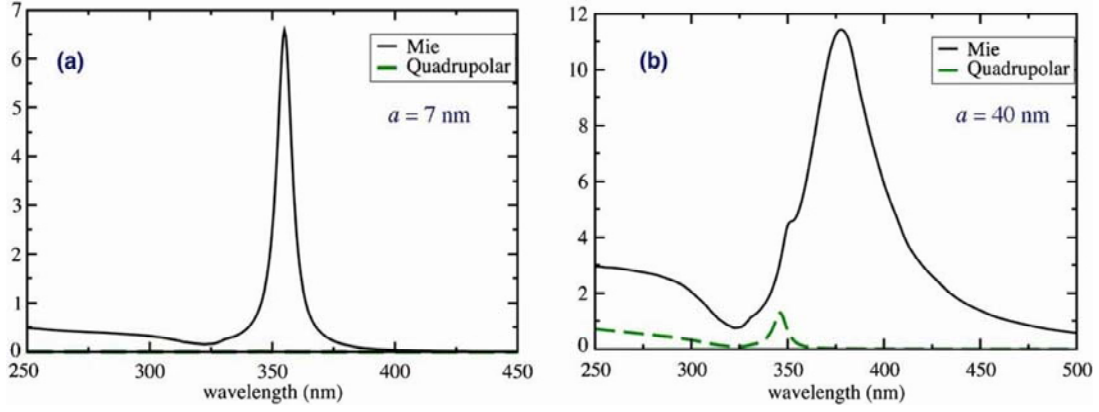


Fig. A.2: Eficiencias de absorción para nanopartículas de plata esféricas de diferentes radios (Ref. [87]).

el desplazamiento de la nube de electrones con respecto a los núcleos ya no es uniforme, y por lo tanto hay una distribución de carga en la superficie que se puede describir mediante momentos multipolares de orden mayor al dipolar, como se muestra en la Figura A.1(b). Cuando esto ocurre, el espectro de absorción muestra más de una resonancia, y por tanto se hace más ancho y asimétrico. Asimismo, conforme la partícula crece, los efectos de dispersión de la luz por ésta aumentan, lo que causa que el espectro se haga más ancho y el modo dipolar se corra hacia el rojo [87, 88, 89]. Como ejemplo de estos efectos del aumento del tamaño de la nanopartícula, en la Figura A.2 se muestran las eficiencias de absorción de nanopartículas de plata con radios de 7 y 40 nm, calculados usando la teoría exacta de Mie. También se muestra la contribución cuadrupolar a los espectros. Se observa que para nanopartículas de plata con $a \leq 30$ nm la contribución cuadrupolar no está presente. Cuando el tamaño de la esfera aumenta, el modo cuadrupolar aparece a una longitud de onda menor que la resonancia dipolar, dando origen a un pequeño *hombro* en el espectro a una longitud de onda de $\lambda = 345$ nm para la esfera de $a = 40$ nm [87]. Las expresiones para las eficiencias de extinción y dispersión en el caso cuadrupolar pueden verse en la Referencia [89].

Cabe señalar que toda esta discusión sobre resonancias superficiales de plasma puede ser extendida para el caso de esferoides y elipsoides metálicos [83]. En efecto, como se mencionó anteriormente, la Teoría Exacta de Mie puede ampliarse para calcular las propiedades ópticas de un elipsoide. Esta extensión de la teoría implica cambiar las condiciones de frontera para las Ecuaciones de Maxwell y su solución requiere de uso de funciones matemáticas más complejas, sin embargo, la parte conceptual no se modifica. Por esta última razón, aquí sólo presentaremos el resultado final para la polarizabilidad de la nanopartícula en el límite cuasiestático, el desarrollo necesario para llegar a él puede consultarse en el libro de Landau, el cual se cita en la Ref. [90].

Para el caso de un elipsoide con tres diferentes ejes, se tienen tres ejes principales en la matriz de polarizabilidad¹, *i.e.* tres eigenfrecuencias distintas. Las componentes de la polarizabilidad dentro del límite cuasiestático de un elipsoide de volumen $v_e = \frac{4\pi}{3}pqr$, donde p , q y r son las longitudes de los semiejes, están dadas por [88, 90]

$$\alpha_\gamma(\lambda) = \frac{v_e}{4\pi} \frac{\epsilon(\lambda) - \epsilon_m}{\epsilon_m + L_\gamma[\epsilon(\lambda) - \epsilon_m]}, \quad (\text{A.15})$$

en donde $\gamma = x, y, z$, y L_γ son funciones de los parámetros geométricos p , q , r y de la excentricidad e , y son independientes del material del elipsoide, a estas funciones se les conoce como *factores de depolarización*. Los polos de cada una de estas componentes de la polarizabilidad representan las tres

¹ Para el caso de partículas no esféricas, la polarizabilidad deja de ser un escalar como en la Ec. A.14 y se convierte en un tensor [90].

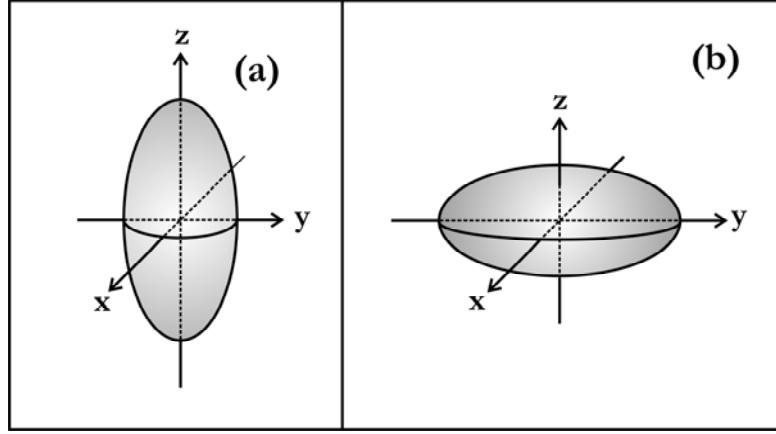


Fig. A.3: Elipsoide (a) prolato y (b) oblato.

resonancias superficiales de plasma asociadas a cada eje de la nanopartícula. Las Ecs. A.13 se mantienen válidas.

En particular, para un elipsoide prolato ($p > q = r$), los factores de depolarización L_γ están dados explícitamente por [88, 90]:

$$L_z = \frac{1 - e^2}{2e^3} \left(\log \frac{1 + e}{1 - e} - 2e \right), \quad L_x = L_y = \frac{1}{2}(1 - L_z) \quad \text{y} \quad e = \sqrt{1 - q^2/p^2}. \quad (\text{A.16})$$

Mientras que para un elipsoide oblato ($p = q > r$) son:

$$L_z = \frac{1 + e^2}{e^3} (e - \tan^{-1} e), \quad L_x = L_y = \frac{1}{2}(1 - L_z) \quad \text{y} \quad e = \sqrt{p^2/r^2 - 1}. \quad (\text{A.17})$$

En la Ec. A.15, podemos ver que para el elipsoide se tienen tres modos propios distintos, *i.e.* tres resonancias superficiales de plasma, una para cada γ . Debido a que las nanopartículas oblatas y prolatas tienen un eje de simetría, dos de estos modos propios deben ser degenerados. Cabe mencionar que las Ecs. A.16 y A.17 se obtuvieron para el caso en el que los semiejes de los elipsoides son paralelos a los ejes coordenados x , y y z . En el caso del elipsoide prolato, el semieje de mayor longitud (longitud p) es paralelo al eje z ; mientras que para el elipsoide oblato, el semieje de menor longitud (longitud r) es paralelo al eje z . La Figura A.3 ilustra esta situación.

Para la esfera ($p = q = r$), es evidente que los factores de depolarización son todos degenerados y deben ser igual a:

$$L_x = L_y = L_z = 1/3. \quad (\text{A.18})$$

Sustituyendo la Ec. A.18 en la Ec. A.15 recuperamos la expresión para la polarizabilidad de la esfera que se muestra en la Ec. A.14, cuya única resonancia superficial de plasma está dada por la ecuación $\epsilon(\lambda) + 2\epsilon_m = 0$.

Con toda la discusión anterior, vemos que el espectro de absorción de una nanopartícula esférica mostrará sólo una resonancia, mientras que el de una partícula elipsoidal exhibirá dos o tres resonancias, según sea la relación entre la longitud de sus semiejes. Esto constituye una prueba de que las propiedades ópticas de las nanopartículas dependen de su forma.

A.2.2. Dispersión Superficial.

El formalismo teórico que es de interés en este apéndice es la teoría exacta de Mie y su extensión a elipsoides, éste nos permite simular las propiedades ópticas de partículas metálicas, pero no nos proporciona ninguna información acerca del material del que están hechas. Esta información se encuentra

contenida en la función dieléctrica, $\epsilon(\omega)$, de la partícula en consideración, y como hemos visto, también en la función dieléctrica ϵ_m del medio que la circunda. La función dieléctrica del medio circundante ϵ_m debe tomarse como la función dieléctrica del material en bulto, pues dicho medio tiene dimensiones macroscópicas. Es la función dieléctrica de la partícula $\epsilon(\omega)$ la que debe elegirse con cuidado, porque para partículas nanométricas, esta función depende importantemente de su tamaño.

Para realizar esta elección, es posible tomar la función dieléctrica del material en bulto, $\epsilon_{bulk}(\omega)$, medida experimentalmente y posteriormente realizar las modificaciones necesarias. Esta función tiene contribuciones debido a transiciones electrónicas *interbanda* (inter) e *intra* (intra). Suponiendo que éstas son aditivas tenemos que [87, 88]

$$\epsilon_{bulk}(\omega) = \epsilon_{inter}(\omega) + \epsilon_{intra}(\omega).$$

Las contribuciones *interbanda* se deben a transiciones electrónicas de bandas ocupadas hacia bandas vacías separadas por una brecha de energía. Estos electrones se dice que están *ligados*.

Las contribuciones *intra* provienen de transiciones electrónicas en el nivel de Fermi en bandas parcialmente llenas, o bien, en una banda llena sobrepuesta con una vacía.

En metales, los electrones que se encuentran en el nivel de Fermi pueden ser excitados por fotones de muy baja energía, a tal grado que a éstos se les conoce como electrones “libres”. Su contribución a $\epsilon_{bulk}(\omega)$ puede ser descrita por el modelo de Drude [88, 91]

$$\epsilon_{intra}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)}, \quad (\text{A.19})$$

donde $\omega_p^2 = 4\pi\rho e^2/m$ es la frecuencia de plasma, con ρ la densidad volumétrica de electrones, e la carga del electrón, m la masa del electrón, y $1/\tau$ es una constante de amortiguamiento debido a la dispersión de los electrones.

Debido a que estamos interesados en nanopartículas pequeñas, es necesario hacer una modificación adicional a $\epsilon_{bulk}(\omega)$ con el objetivo de incluir un término extra de amortiguamiento, $\tau(a)$, ocasionado por la *dispersión superficial* de electrones “libres”. Este tipo de dispersión se presenta cuando el camino libre medio de los electrones es comparable, o más grande, que las dimensiones de las partículas, de manera que los electrones son dispersados por la interfaz en lugar de por los iones. Entre más pequeña sea la partícula, los efectos de dispersión superficial se vuelven más importantes. Cabe mencionar que la dispersión superficial no sólo depende del tamaño de la partícula sino también de su forma [92].

Para incluir la dispersión superficial es preciso modificar la contribución de los electrones libres, o *intra*, cambiando el término de amortiguamiento. Suponiendo que las susceptibilidades son aditivas, podemos obtener el efecto de las cargas ligadas restando la contribución de los electrones libres, $\epsilon_{intra}(\omega)$, a la función dieléctrica del bulto. Como ya dijimos, la contribución de los electrones libres se expresa en la Ec. A.19 y se obtiene del modelo de Drude. Ahora, incluimos el amortiguamiento por la dispersión superficial añadiendo un término extra de amortiguamiento $\tau(a)$ al modelo de Drude. Finalmente, obtenemos la función dieléctrica, la cual depende del tamaño de la nanopartícula y considera las contribuciones de los (i) electrones libres, (ii) el amortiguamiento debido a la dispersión superficial, y (iii) los efectos de los electrones ligados o de *interbanda* a través de la siguiente expresión [88, 93]:

$$\epsilon(\omega, a) = \epsilon_{bulk}(\omega) - \epsilon_{intra}(\omega) + \left\{ 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau + i/\tau(a))} \right\}. \quad (\text{A.20})$$

Para el caso de la esfera de radio a , el término de amortiguamiento superficial está dado por [94] $\tau(a) = a/v_f$, donde v_f es la velocidad de Fermi de la nube de electrones. Por último, no está de más decir que los efectos de dispersión superficial pueden ser despreciados para nanopartículas con $a \geq 50$ nm [87].

Como conclusión de estos dos apartados podemos decir que el tamaño de la nanopartícula es sumamente importante, y si deseamos simular correctamente las propiedades ópticas es necesario considerar los efectos que éste genera.

B. RETRODISPERSIÓN DE IONES.

Como se mencionó en la Sección 3.3, la retrodispersión de iones es un método muy utilizado en la medición del perfil de concentración de determinados elementos en el interior de una muestra sin dañarla.

Este método consiste en lanzar iones de determinada energía sobre un blanco y observar el espectro de energías de los iones retrodispersados por los átomos del blanco. Este espectro dependerá de las distintas sustancias que se encuentren dentro de la muestra. Es por esto último que esta técnica no sólo es útil para medir el perfil de concentración de un elemento que previamente se sabe que está presente en el blanco, sino también para detectar las impurezas que hay en el interior de una muestra desconocida. El intercambio de energía se debe a las fuerzas Coulombianas entre los núcleos de los iones del haz y los de los átomos de la muestra. Entre más grande sea la masa del átomo golpeado por el ion, mayor será la energía que tendrá el ion después de la colisión. Esto es completamente análogo al caso de la colisión entre esferas sólidas de distintas masas en el marco de la mecánica clásica. De modo que, si los átomos del blanco son mucho más masivos que los iones del haz, la energía de los iones retrodispersados será casi tan alta como la energía incidente; en cambio, si los átomos del blanco son ligeros, la energía retrodispersada será baja (menos del 15% de la energía incidente). Esto último implica que la retrodispersión de iones es una herramienta muy sensible para detectar la presencia de elementos con número atómico grande. Sin embargo, la resolución de masa, es decir, la habilidad de distinguir entre elementos, es muy baja para elementos pesados, mientras que es muy buena para el caso de elementos ligeros.

Ernest Rutherford, en 1911, fue el primero en analizar los espectros de energía de partículas alfa (núcleos de helio) retrodispersados por los átomos de una película delgada de oro. De ahí el nombre en inglés para denotar a esta técnica: *Rutherford Backscattering Spectrometry* (RBS). En este proceso, los iones más utilizados son las partículas alfa y los protones, aunque los iones de carbono y silicio también son muy usados.

El dispositivo experimental se ilustra en la Fig. B.1 y consiste en una cámara de análisis que se encuentra al alto vacío, en su interior se coloca la muestra que va a ser analizada. Esta muestra se bombardea con un haz de partículas alfa (${}^4\text{He}^{++}$) que proviene de una de las líneas de vacío del acelerador a la que se le conoce como *línea de análisis*, la cual puede verse ilustrada en la Fig. 3.1. Este haz de iones incide sobre la muestra e interactúa con los átomos de ésta. Como resultado de esta interacción, las partículas alfa son retrodispersadas con cierta energía característica de dicha interacción y llegan a un detector que mide su energía. Este detector puede colocarse en diferentes posiciones, ya que el ángulo de retrodispersión también depende de la interacción entre el haz de iones y los átomos de la muestra: entre mayor sea la masa de los átomos de la muestra menor será el ángulo de retrodispersión (el ángulo es medido con respecto al vector normal a la muestra).

Cabe señalar que la ventaja más importante de la técnica RBS es que es absoluta, esto es, no requiere de ninguna calibración o estandarización para realizar medidas cuantitativas. Esto se debe a que la probabilidad de interacción está dada por el potencial de Coulomb.

En esta Tesis, la técnica de retrodispersión de iones fue utilizada para medir la cantidad de plata implantada en la muestra y el perfil de concentración de ésta. Se manejaron distintas cantidades de plata, pero todos los iones fueron implantados con la misma energía (2 MeV), de manera que el perfil de concentración es muy similar en todas las muestras. Se encontró que la profundidad en la que se formaron la mayoría de las nanopartículas es de $0.9 \mu\text{m}$ con respecto a la cara que fue implantada, y que el ancho de dicho perfil es de 100 nm (es decir, que la mayoría de las nanopartículas se encuentran

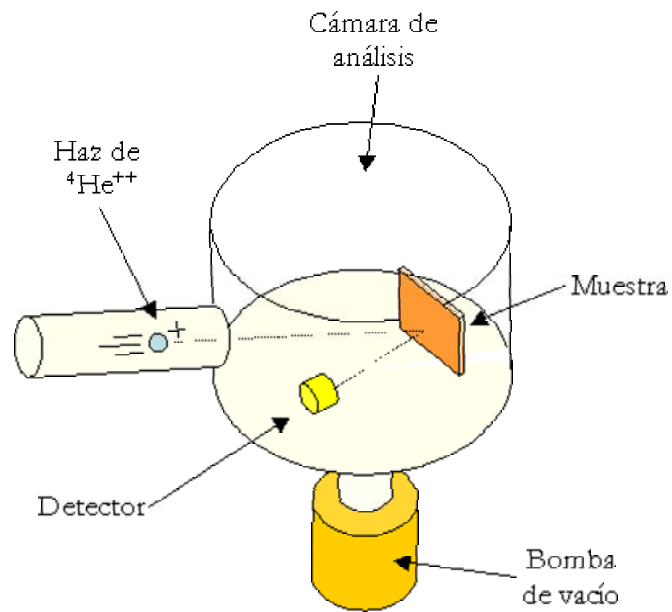


Fig. B.1: Esquema del dispositivo experimental para realizar espectrometría por retrodispersión de iones.

en una capa de 100 nm de grosor paralela a las caras principales).

Finalmente, si al lector le interesa obtener mayor información sobre esta técnica puede consultar las referencias [67, 97].

C. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica de imagen en la que un haz de electrones es enfocado en una muestra, provocando que una imagen magnificada de ésta pueda observarse en una pantalla fluorescente o en una película fotográfica, o bien, sea detectada por una cámara CCD. El primer TEM práctico fue fabricado por Albert Prebus y James Hillier en la Universidad de Toronto en 1938, utilizando conceptos desarrollados previamente por Max Knoll y Ernst Ruska.

Al igual que toda la materia, los electrones cumplen con el comportamiento de onda y de partícula, según lo predicho por Louis de Broglie hace un siglo. El comportamiento de onda de los electrones significa que el haz de electrones, bajo ciertas circunstancias, puede comportarse como un haz de radiación. La longitud de onda de dicho haz depende de su energía, por lo que puede ser ajustada por medio de campos electromagnéticos externos que aceleren al haz. La longitud de onda de los electrones puede llegar a ser mucho más pequeña que la de la luz, por lo que es posible observar objetos mucho más pequeños que los que el mejor microscopio óptico podría resolver.

En la TEM convencional, una muestra delgada es irradiada con un haz de electrones con densidad de corriente uniforme. El voltaje para acelerar a los electrones suele estar entre 80 y 200 kV. Aunque también existen TEM's que operan con voltajes de aceleración mayores. A estos últimos se les conoce como TEM's de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés): entre mayor sea el voltaje, mayor será la aceleración, y por tanto, la energía de los electrones; entre mayor sea la energía menor será la longitud de onda asociada al haz, y por tanto, mejor será la resolución del microscopio.

Un esquema de los componentes más importantes de un TEM se ilustra en la Figura C.1. El funcionamiento de este instrumento es como sigue. Inicialmente, los electrones son emitidos por un cañón electrónico por emisión termoiónica. Después, el haz atraviesa un sistema de dos o tres condensadores que permite la variación de la apertura de iluminación y del área iluminada en la muestra, en otras palabras, este sistema de condensadores es equivalente a un sistema de lentes en un microscopio óptico. Una vez que el haz electrónico pasa a través de la muestra, la distribución de intensidad electrónica se obtiene con un sistema de tres o cuatro lentes condensadoras que proyectan al haz sobre una pantalla fluorescente en donde se forma la imagen. Esta imagen también puede ser obtenida por exposición directa en una emulsión fotográfica, o digitalmente por medio de una cámara CCD acoplada con un panel de fibras ópticas a la pantalla fluorescente.

Los electrones interactúan fuertemente con los átomos de la muestra por dispersión elástica o inelástica. Por lo tanto, las muestras deben ser lo suficientemente delgadas como para que permitan la transmisión (difracción) de los electrones a través de ella. Comúnmente, el grosor de la muestra para electrones de 100 keV está entre 5 y 100 nm, esto depende de la densidad y composición elemental del objeto, así como de la resolución deseada. Es en este punto en donde las diversas técnicas de preparación de las muestras juegan un papel determinante.

En nuestro caso, el proceso de preparación de las muestras fue muy complicado. Como ya se ha mencionado, nuestras muestras consisten en pedazos cuadrados de SiO_2 de casi un milímetro de espesor y 5 mm de lado, con las dos caras principales planas. Estos pedazos tienen átomos de plata implantados con una cierta distribución espacial, cuyo máximo se encuentra a una profundidad de $0.9 \mu m$ de una de las caras principales. Nuestro interés es poder observar por TEM la manera en la que estos átomos forman nanopartículas en el interior de la matriz de SiO_2 . Notemos que nuestras muestras son demasiado gruesas como para permitir la transmisión de los electrones por su interior, entonces, se requiere adelgazarlas, de forma tal que la sección de SiO_2 que va a ser estudiada sea la que contenga a la plata. Además, la muestra tiene que caber dentro de la rejilla del portamuestras del

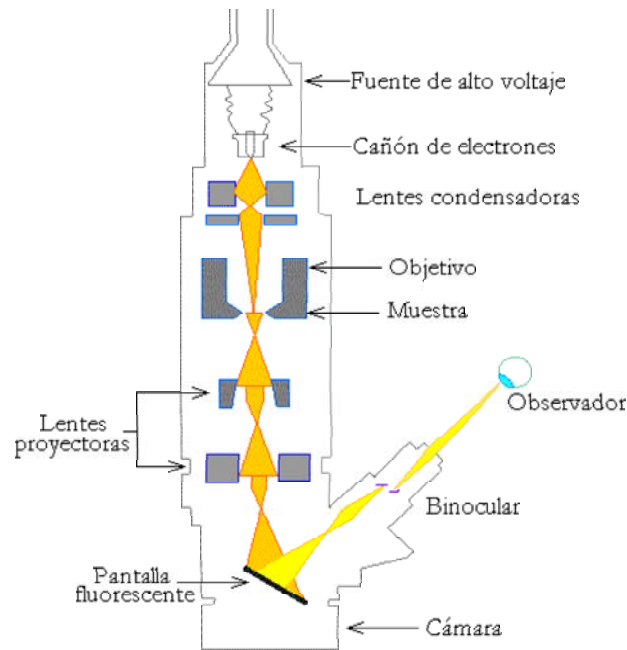


Fig. C.1: Esquema de los componentes principales de un TEM.

microscopio, esta rejilla tiene 2.8 mm de lado. Entonces, primero se corta un pedazo de 2.8 mm de lado de la muestra original. Luego, este pedazo debe reducirse para permitir la transmisión de los electrones. Existen diversos métodos para lograr esto último, pero el equipo de Microscopía del LACMIF-UNAM encontró que el método que ofrece mejores resultados es el de erosión iónica, que consiste en “limar” la muestra con un haz de iones de argón. Cabe mencionar que esta técnica de reducción es complicada porque no se tiene un control preciso de qué tanto se ha adelgazado la muestra, lo que hace difícil que la sección de SiO_2 obtenida sea justamente la que contiene a las nanopartículas. Es por esta razón que sólo nos fue posible obtener una fotografía en la que las nanopartículas fuesen visibles y su deformación patente.

Por último, es importante hablar de las limitantes que tiene la microscopía electrónica. En primer lugar, tal como ocurrió en nuestro caso, muchos materiales requieren de un proceso de preparación muy largo y complicado para producir una muestra lo suficientemente delgada para ser transparente a los electrones, además, tal proceso de preparación puede alterar la estructura de la muestra. También, el campo de visión es relativamente pequeño, por lo que existe el riesgo de que la región analizada no sea característica de toda la muestra. Finalmente, existe la posibilidad de que la muestra sea dañada por el haz de electrones. Ciertamente, la modificación de las propiedades estructurales y morfológicas de la muestra debido a su interacción con el haz de electrones es un hecho, tal como lo reportan Yacamán [10], Ichihashi [98] y Bovin [99].

Evidentemente, en un sistema en el que las propiedades morfológicas son fundamentales, es vital contar con técnicas de caracterización complementarias. Técnicas que, aunque no proporcionen información tan gráfica y clara como una fotografía por TEM, puedan lograr los mismos objetivos y que también sean técnicas no destructivas, que no alteren las propiedades de la muestra, que se lleven a cabo en tiempo real y que den las propiedades de toda la muestra estadísticamente hablando. Como se mencionó a lo largo de esta Tesis, la absorción óptica cumple con todas estas características, y complementada con la microscopía electrónica se convierte en un diagnóstico contundente y muy preciso.

Información más completa sobre microscopía electrónica puede verse en las referencias [100, 101].

BIBLIOGRAFÍA

- [1] En el sitio web <http://www.its.caltech.edu/~feynman/> puede encontrarse esta plática.
- [2] N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, W. Crichton, F. Langenhorst, A. Richter: Aggregated diamond nanorods, the densest and least compressible form of carbon, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 083106(2005).
- [3] W.B. Sherman, N.C. Seeman: A Precisely Controlled DNA Biped Walking Device, *Nano Lett.* **4**, 1203(2004).
- [4] J. Berná, D.A. Leigh, M. Lubomska, S.M. Mendoza, E.M. Pérez, P. Rudolf, G. Teobaldi, F. Zerbetto: Macroscopic transport by synthetic molecular machines, *Nature Mater.* **4**, 704(2005).
- [5] G.M. Wang, E.M. Sevick, E. Mittag, D.J. Searles, D.J. Evans: Experimental demonstration of violations of the Second Law of Thermodynamics for small systems and short time scales, *Phys. Rev. Lett* **89**, 050601(2002).
- [6] E. Corcoran: Diminishing Dimensions, *Scientific American*, November 1990.
- [7] R. Jin, Y. Cao, C.A. Mirkin, K.L. Kelly, G.C. Schatz, J.G. Zheng: Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms, *Science* **294**, 1901(2001).
- [8] R. Jin, Y. Cao, E. Hao, G.S. Métraux, G.C. Schatz, C.A. Mirkin: Controlling anisotropy nanoparticle growth through plasmon excitation, *Nature* **425**, 487(2003).
- [9] Y. Sun, Y. Xia: Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles, *Science* **298**, 2176(2002).
- [10] M.J. Yacamán, J.A. Ascencio, H.B. Liu, J. Gardea-Torresday: Structure shape and stability of nanometric sized particles, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**(4), 1091(2001)
- [11] H. Hofmeister, G.L. Tan, M. Dubiel: Shape and internal structure of silver nanoparticles embedded in glass, *J. Mater. Res.* **20**(6), 1551(2005)
- [12] A.L. Stepanov, R.I. Khaibullin: Optics of metal nanoparticles fabricated in organic matrix by ion implantation, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **7**, 108(2004).
- [13] A. Romanyuk, V. Spassov, V. Melnik: Influence of *in situ* ultrasound treatment during ion implantation on formation of silver nanoparticles in silica, *J. Appl. Phys.* **99**, 034314(2006).
- [14] A. Crespo-Sosa: Daño y transporte de material inducidos por irradiación con iones en la formación de nanopartículas metálicas en materiales dieléctricos y semiconductores. Notas informativas disponibles en el sitio web:
<http://www.fisica.unam.mx/fisexp/AlejandroCrespo/estudiantes/>
- [15] C.A. Mirkin, R.L. Letsinger, R.C. Mucic, J.J. Storhoff: A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials, *Nature* **382**, 607(1996).

-
- [16] R. Elghanian, J.J. Storhoff, R.C. Mucic, R.L. Letsinger, C.A. Mirkin: Selective Colorimetric Detection of Polynucleotides on the Distance-Dependent Optical Properties of Gold Nanoparticles, *Science* **277**, 1078(1997).
- [17] T.A. Taton, C.A. Mirkin, R.L. Letsinger: Scanometric DNA Array Detection with Nanoparticles Probes, *Science* **289**, 1757(2000).
- [18] C.Y. Zhang, H.C. Yeh, M.T. Kuroki, T.H. Wang: Single-quantum-dot-based DNA nanosensor. *Nature Mater.* **4**, 826(2005).
- [19] M. Ferrari: Cancer Nanotechnology: Opportunities and Challenges. *Nature Rev. Cancer* **5**, 161(2005).
- [20] J.W. Park: Liposome-based drug delivery in breast cancer treatment, *Breast Cancer Res.* **4**, 94(2002).
- [21] M.F. Kircher, U. Mahmood, R.S. King, R. Weissleder, L. Josephson: A multimodal nanoparticle for preoperative magnetic resonance imaging and intraoperative optical brain tumor delineation. *Cancer Res.* **63**, 8122(2003)
- [22] S. Santra, W. Tan: Conjugation of biomolecules with luminophore-doped silica nanoparticles for photostable biomarkers, *Anal. Chem.* **73**, 4988(2001)
- [23] L.R. Hirsch, N.J. Halas, J.L. West: Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumor under magnetic resonance guidance, *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **100**, 13549(2003).
- [24] K.M. Hansen *et al.*: Cantilever-based optical deflection assay for discrimination of DNA single-nucleotide mismatches, *Anal. Chem.* **73**, 1567(2001).
- [25] G. Wu *et al.*: Bioassay of prostate-specific antigen (PSA) using microcantilevers *Nature Biotechnol.* **19**, 856(2001).
- [26] Y. Cui, W. Qingqiao, P. Hongkun, C.M. Lieber: Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science* **293**, 1289(2001).
- [27] J.R. Health, M.E. Phelps, L. Hood: Nanosystems biology. *Mol. Imaging Biol.* **5**, 312(2003).
- [28] R.J. Chen, D. Hongjie: Noncovalent functionalization of carbon nanotubes for highly specific electronic biosensors. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **100**, 4984(2003).
- [29] R. Kubo: Electronic Properties of Metallic Fine Particles. I., *J. Phys. Soc. Jpn* **17**, 975(1962).
- [30] T.G. Schaaff, M.N. Shafiqullin, J.T. Khoury, I. Vezmar, R.L. Whetten, W.G. Cullen, P.N. First, C. Gutiérrez-Wing, J. Ascencio, M.J. Yacamán: Isolation of Smaller Nanocrystal Au Molecules: Robust Quantum Effects in Optical Spectra, *J. Phys. Chem. B* **101**, 7885(1997).
- [31] V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J.A. Hollingsworth, C.A. Leatherdale, H.J. Eisler, M.G. Bawendi: Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots, *Science* **290**, 314(2000).
- [32] N.N. Ledentsov, V.M. Ustinov, A.Y. Egorov, A.E. Zhukov, M.V. Maksimov, I.G. Tabatadze: Optical properties of heterostructures with *InGaAs* – *GaAs* quantum cluster, *Semiconductors* **28**, 832(1994).
- [33] N. Kirstaedter, N.N. Ledentsov, M. Grundmann, D. Bimberg, V.M. Ustinov, S.S. Ruvimov, M.V. Maximov, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, U. Richter, P. Werner, U. Gösele, J. Heydenreich: Low threshold, large T_0 injection laser emission from (*InGa*)*As* quantum dots, *Electron. Lett.* **30**, 1416(1994).

-
- [34] M. Grundmann: The present status of quantum dot lasers, *Physica E* **5**, 167(2000).
- [35] M.J. Kobrinsky, B.A. Block, J.F. Zheng, B.C. Barnett, E. Mohammed, M. Reshotko, F. Robertson, S. List, I. Young, K. Cadien: On-Chip Optical Interconnects, *Intel Technol. J.* **8**(2), 66(2004).
- [36] E. Ozbay: Plasmonics: Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions, *Science* **311**, 189(2006).
- [37] H. Raether: Surface Plasmons, (*Springer*, Berlin 1988).
- [38] W.L. Barnes, A. Dereux, T.W. Ebbesen: Surface Plasmon subwavelength optics, *Nature* **424**, 824(2003).
- [39] M. Quinten, A. Leitner, J.R. Krenn, F.R. Aussenegg: Electromagnetic energy transport via linear chains of silver nanoparticles, *Opt. Lett.* **23**, 1331(1998).
- [40] S.A. Maier, P.G. Kik, H.A. Atwater, S. Meltzer, E. Harel, B.E. Koel, A.A.G. Requicha: Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides, *Nature Mater.* **2**, 229(2003).
- [41] S.A. Maier, M.D. Friedman, P.E. Barclay, O. Painter: Experimental demonstration of fiber-accessible metal nanoparticle plasmon waveguides for planar energy guiding and sensing, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 071103(2005).
- [42] P. Berini, R. Charbonneau, N. Lahoud, G. Mattiussi: Characterization of long-range surface-plasmon-polariton waveguides, *J. Appl. Phys.* **98**, 043109(2005).
- [43] J.R. Krenn, B. Lamprecht, H. Ditlbacher, G. Schider, M. Salerno, A. Leitner, F.R. Aussenegg: Non-diffraction-limited light transport by gold nanowires, *Europhys. Lett.* **60**, 663(2002).
- [44] J. Hashizume, F. Koyama: Plasmon enhanced optical near-field probing of metal nanoaperture surface emitting laser, *Opt. Exp.* **12**, 6391(2004).
- [45] J. Vuckovic, M. Loncar, A. Scherer: Surface plasmon enhanced light-emitting diode, *IEEE J. Quant. Electr.* **36**(10), 1131(2000).
- [46] T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H.F. Ghaemi, T. Thio, P.A. Wolff: Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays, *Nature* **391**, 667(1998).
- [47] T. Thio, K.M. Pellerin, R.A. Linke, H.J. Lezec, T.W. Ebbesen: Enhanced light transmission through a single subwavelength aperture, *Opt. Lett.* **26**, 1972(2004).
- [48] X. Luo, T. Ishihara: Surface plasmon resonant interference nanolithography technique, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4780(2004).
- [49] J.B. Pendry: Negative Refraction Makes a Perfect Lens, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3966(2000).
- [50] P.N. Prasad, D.J. Williams: Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers, (*John Wiley & Sons, Inc.* 1991).b
- [51] R.F. Haglund Jr.: Ion implantation as a tool in the synthesis of practical third-order nonlinear optical materials, *Mat. Sci. Eng. A* **253**, 275(1998).
- [52] P.D. Townsend, P.J. Chandler, L. Zhang: Optical Effects of Ion Implantation, (*Cambridge University Press*, Cambridge, 1994).
- [53] H.B. Liao, R.F. Xiao, J.S. Fu, P. Yu, G.K.L. Wong, P. Sheng: Large third-order optical nonlinearity *Au : SiO₂* composite films near the percolation threshold, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1(1997).

-
- [54] Y. Chiu, U. Rambabu, M.H. Hsu, H.P.D. Shieh, C.Y. Chen, H.H. Lin: Fabrication and nonlinear optical properties of nanoparticle silver oxide films, *J. Appl. Phys.* **94**, 1996(2003).
- [55] J.M. Ballesteros, R. Serna, J. Solís, C.N. Afonso, A.K. Petford-Long, D.H. Osborne, R.F. Haglund Jr.: Pulsed laser deposition of $Cu : Al_2O_3$ nanocrystal thin films with high third-order optical susceptibility, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2445(1997).
- [56] P. Mazzoldi, G.W. Arnold, G. Battaglini, F. Gonella, R.F. Haglund Jr.: Metal nanocluster formation by ion implantation in silicate glasses: nonlinear optical applications, *J. Nonlin. Opt. Phys. Matls.* **5**, 285(1996).
- [57] N. Kishimoto, Y. Takeda, N. Umeda, N. Okubo, R.G. Faulkner: Ion-induced metal nanoparticles insulators for nonlinear optical property, *Nucl. Instr. and Meth. B* **206**, 634(2003).
- [58] A. Pinchuk: Optical bistability in nonlinear composites with coated ellipsoidal nanoparticles, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 460(2003).
- [59] Physics with Ion Beams, Innovative research in Germany, versión electrónica en <http://physik2.uni-goettingen.de/> (2003).
- [60] J.-R. Tesmer and M. Natasi (editors): Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis, (*Materials Research Society*, Pittsburg 1995).
- [61] G.-W. Arnold and P. Mazzoldi (editors): Ion Beam Modification of Insulators, (*Elsevier*, Amsterdam 1987).
- [62] J. Roiz, A. Oliver, E. Muñoz, L. Rodríguez-Fernández, J.M. Hernández, J.C. Cheang-Wong: Modification of the optical properties of Ag-implanted silica by annealing in two different atmospheres, *J. Appl. Phys.* **95**, 1783(2004).
- [63] J.C. Cheang-Wong, A. Oliver, J. Roiz, L. Rodríguez-Fernández, J.M. Hernández, A. Crespo-Sosa: Relationship between the Ag depth profiles and nanoparticles formation in Ag-implanted silica, *J.Phys.:Condens. Matter* **13**, 10207(2001).
- [64] A. Oliver, J.C. Cheang-Wong, J. Roiz, L. Rodríguez-Fernández, J.M. Hernández, A. Crespo-Sosa, E. Muñoz: Metallic nanoparticle formation in ion-implanted silica after thermal annealing in reducing or oxidizing atmospheres, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **191**, 333(2002).
- [65] O. Peña, L. Rodríguez-Fernández, J.C. Cheang-Wong, P. Santiago, A. Crespo-Sosa, E. Muñoz, A. Oliver: Characterization of nanocluster formation in Cu-implanted silica: influence of annealing atmosphere and ion fluence, *J. Non-Cry. Sol.* **352**, 349(2006).
- [66] F. Ren, C. Jiang, C. Liu, D. Fu, Y. Shi: Interface influence on the surface plasmon resonance of Ag nanocluster composite, *Sol. St. Comm.* **135**, 268(2005) .
- [67] L. Rodríguez-Fernández: Notas informativas sobre el funcionamiento del acelerador de partículas Peletrón, así como del proceso de implantación de iones. Documento interno.
- [68] R.R. Wilson and R. Littauer: Accelerators, Machines of Nuclear Physics, (*Doubleday & Company Inc.*, N.Y. 1960)
- [69] T. van Dillen, E. Snoeks, W. Fukarek, C.M. van Kats, K.P. Velikov, A. van Blaaderen, A. Polman: Anisotropic deformation of colloidal particles under MeV ion irradiation, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **175-177**, 350(2001).
- [70] T. van Dillen, A. Polman, C.M. van Kats, A. van Blaaderen: Ion beam-induced anisotropic plastic deformation at 300 keV, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4315(2003).

- [71] K.P. Velikov, T. van Dillen, A. Polman, A. van Blaaderen: Photonic crystals of shape-anisotropic colloidal particles, *Appl. Phys. Lett.* **81**, (2002).
- [72] J.C. Cheang-Wong, U. Morales, A. Oliver, L. Rodríguez-Fernández, J. Rickards: MeV ion beam deformation of colloidal silica particles, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **242**, 452(2006).
- [73] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn: Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *J. Colloid Interf. Sci* **26**, 62(1968).
- [74] H. Trinkaus, A.I. Ryazanov: Viscoelastic model for the plastic flow of amorphous solids under energetic ion bombardment, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5072(1995).
- [75] S. Klaumünzer: Ion hammering of silica colloids, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **215**, 345(2004).
- [76] S. Roorda, T. van Dillen, A. Polman, C. Graf, A. van Blaaderen, B.J. Kooi: Aligned gold nanorods in silica made by ion irradiation of core-shell colloidal particles, *Adv. Mater.* **16**, 235(2004).
- [77] J.J. Penninkhof, A. Polman, L.A. Sweatlock, S.A. Maier, H.A. Atwater, A.M. Vrendenberg, B.J. Kooi: Mega-electron-volt ion beam induced anisotropic plasmon resonance of silver nanocrystals in glass, *App. Phys. Lett.* **83**, 4137(2003).
- [78] L.A. Sweatlock, S.A. Maier, H.A. Atwater, J.J. Penninkhof, A. Polman: Highly confined electromagnetic fields in arrays of strongly coupled Ag nanoparticles, *Phys. Rev. B* **71**, 235408(2005).
- [79] C.D'Orléans, J.P. Stoquert, C. Estournès, C. Cerruti, J.J. Grob, J.L. Guille, F. Haas, D. Muller, M. Richard-Plouet: Anisotropy of Co nanoparticles induced by swift heavy ions, *Phys. Rev B* **67**, 220101(2003).
- [80] C. D'Orléans, J.P. Stoquert, C. Estournès, J.J. Grob, D. Muller, J.L. Guille, M. Richard-Plouet, C. Cerruti, F. Haas: Elongated Co nanoparticles induced by swift heavy ion irradiations, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **216**, 372(2004).
- [81] C. D'Orléans, J.P. Stoquert, C. Estournès, J.J. Grob, D. Muller, C. Cerruti, F. Haas: Deformation yield of Co nanoparticles in SiO_2 irradiated with 200 MeV ^{127}I ions, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **225**, 372(2004).
- [82] J. Morgan: Introduction to Geometrical and Physical Optics, (*McGraw-Hill Book Company, Inc.*, New York 1953).
- [83] U. Kreibig and M. Vollmer: Optical Properties of Metal Clusters, (*Springer*, Berlin 1995).
- [84] H.C. van de Hulst: Light Scattering by Small Particles, (*Dover*, New York 1981).
- [85] G. Mie: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Ann. Phys.* **330**, 377(1908).
- [86] C. Noguez: Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas. Notas informativas. Documento interno.
- [87] C. Noguez: Optical properties of isolated and supported metal nanoparticles, *Optical Mater.* **27**, 1204(2005).
- [88] C. Noguez, C.E. Román-Velázquez, A.L. González: Influence of the shape on the surface plasmons of metal nanoparticles. *En preparación*.
- [89] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz: The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment, *J. Phys. Chem. B* **107**, 668(2003).
- [90] L.D. Landau, E.M. Lifshitz: Electrodynamics of continuous media, (*Pergamon*, Oxford 1981).

-
- [91] C.F. Bohren, D.R. Huffman: Absorption and Scattering of Light by Small Particles, (*John Wiley & Sons*, New York 1983).
- [92] E.A. Coronado, G.C. Schatz: Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: A geometrical probability approach, *J. Chem. Phys.* **119**, 3926(2003).
- [93] N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi: Discrete dipole approximation for ultraviolet-visible extinction spectra simulation of silver and gold colloids, *J. Chem. Phys.* **111**, 1195(1999).
- [94] U. Kreibig: Electronic properties of small silver particles: the optical constant and their temperature dependence, *J. Phys. F: Met. Phys.* **4**, 999(1974).
- [95] A.L. González, C. Noguez, G.P. Ortiz, G. Rodríguez-Gattorno: Optical absorbance of colloidal suspensions of silver polyhedral nanoparticles, *J. Phys. Chem B* **109**, 17512(2005).
- [96] P.B. Johnson, R.W. Christy: Optical constants of the noble metals, *Phys. Rev. B* **6**, 4370(1972).
- [97] E.R. Fancik: Rutherford Backscattering Analysis, (*Southwest Research Institute*, Texas 1986).
- [98] S. Ijima, H. Ichihashi: Structural instability of ultrafine particles of metals, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 616(1986).
- [99] J.O. Bovin, R.L. Wallemberg, D. Smith: Imaging of atomic clouds outside the surface of gold crystals by electron microscopy, *Nature* **317**, 47(1985).
- [100] L. Reimer: Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, (*Springer*, New York 1997).
- [101] M. De Graef: Introduction to conventional Transmission Electron Microscopy, (*Cambridge University Press*, Cambridge 2003).
- [102] A. Kalnitsky, J.P. Ellul, A.R. Boothroyd, R.S. Abbott: Optical absorption of Si implanted SiO_2 , *J. Electronic Mater.* **19**, 131(1990).