



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

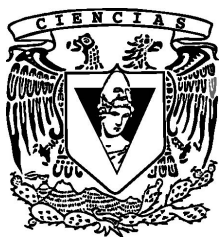
**NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE  
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS  
EN ZAFIRO**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**F I S I C O  
P R E S E N T A:**

**PABLO ERNESTO MOTA SANTIAGO**



**DIRECTOR DE TESIS:  
Dr. ALEJANDRO CRESPO SOSA  
2010**



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.

1. Datos del alumno

Mota  
Santiago  
Pablo Ernesto  
55 49 16 29  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
404053615

2. Datos del Tutor

Dr.  
Alejandro  
Crespo  
Sosa

3. Datos del sinodal 1

Dr.  
Jorge  
Rickards  
Campbell

4. Datos del sinodal 2

Dra.  
Beatriz Elizabeth  
Fuentes  
Madariaga

5. Datos del sinodal 3

Dra.  
Marel  
Monroy  
Peláez

6. Datos del sinodal 4

Dr.  
Rafael  
Méndez  
Sánchez

7. Datos del trabajo escrito.

Nucleación y crecimiento de nanopartículas metálicas en zafiro  
94 p.  
2010

# Agradecimientos

En especial a Dios y a mi familia por el apoyo incondicional, en especial a mi madre por todos los sacrificios realizados.

Al Dr. Alejandro Crespo Sosa por el apoyo durante el servicio social y la elaboración de la tesis, sin mencionar las oportunidades que me presento para desarrollarme personal y profesionalmente.

A mis amigos de toda la vida: Luis, Juan Luis, Abraham, Carlos, Alma, etc. por su amistad incondicional.

A mis amigos de la carrera: Carlos, Esteban, Arturo, Alaín, Rocío, Pilar, Samantha, Zulma, Paulina, por haberme acompañado en la aventura que fue la licenciatura.

A los Drs.: Alejandro Reyes, Thomas Seligman, Alicia Oliver por el apoyo otorgado durante la elaboración de este trabajo.

Y a todos los demás compañeros que me apoyaron y tuve la oportunidad de conocer en estos últimos años.

Agradezco la ayuda prestada por parte de: Karim López y Francisco J. Jaimes para la operación del acelerador Pelletron, a Juan Gabriel Morales en la preparación de las muestras, a Rebeca Trejo por la obtención de la muestra de zafiro en la placa CR-39, y a Alejandro Reyes por el equipo para la toma de los espectros de absorción óptica, a Erick Flores por las mediciones de los índices de refracción.

Éste trabajo se elaboró con apoyo de los proyectos: ICTyDF: PICCT08-80, DGAPA: IN111809 y el fondo: I0013 SEP-CONACYT 102355.

# Índice general

<b>1. Interacción de haces de iones con materia</b>	<b>4</b>
1.1. Poder de frenamiento . . . . .	4
1.2. Frenamiento nuclear . . . . .	6
1.2.1. Sección eficaz diferencial de la transferencia de energía por dispersión	6
1.2.2. Dispersión clásica entre dos cuerpos . . . . .	8
1.2.3. Sección eficaz de frenamiento nuclear . . . . .	11
1.3. Frenamiento electrónico . . . . .	13
1.3.1. Pérdida de energía electrónica a altas energías . . . . .	14
1.3.2. Pérdida de energía electrónica a bajas energías . . . . .	15
1.4. Alcance . . . . .	16
1.5. Efectos en el material . . . . .	18
<b>2. Nucleación y crecimiento</b>	<b>22</b>
2.1. Principios termodinámicos . . . . .	23
2.2. Nucleación . . . . .	25
2.3. Cinética del crecimiento . . . . .	30

<b>3. Técnicas de análisis</b>	<b>32</b>
3.1. Espectrometría por retrodispersión de Rutherford . . . . .	32
3.1.1. Procesos físicos básicos . . . . .	33
3.1.2. Pérdida de energía . . . . .	36
3.1.3. Altura del espectro de energía . . . . .	38
3.1.4. Muestras multicomponentes . . . . .	40
3.2. Absorción óptica . . . . .	45
3.2.1. Ecuaciones de Maxwell . . . . .	46
3.2.2. Teoría de Mie . . . . .	46
3.2.3. Coeficientes de dispersión y secciones eficaces . . . . .	50
3.2.4. Efectos debido al tamaño . . . . .	51
<b>4. Métodos experimentales</b>	<b>55</b>
4.1. Zafiro . . . . .	55
4.2. Medición del índice de refracción . . . . .	58
4.3. Acelerador Pelletron . . . . .	59
4.3.1. Cámara de implantación . . . . .	62
4.3.2. Cámara de análisis . . . . .	63
4.4. Tratamiento térmico . . . . .	64
4.5. Espectroscopía por absorción óptica . . . . .	66
<b>5. Resultados y conclusiones</b>	<b>70</b>
5.1. Zafiro virgen . . . . .	70
5.2. Zafiro implantado con oro . . . . .	72

5.3. Zafiro implantado con plata . . . . .	79
5.4. Conclusiones . . . . .	84

## Resumen

El primero en acuñar el término nanómetro fue el científico húngaro Richard Adolf Zsigmondy en 1900, quien al investigar coloides de oro, identificó pequeños nanomateriales cuyos tamaños eran menores a los 10 nm.

La nanociencia es el estudio de la materia a escalas moleculares e incluso atómicas ( $\sim 10^{-9}$ ) m. Esta nueva rama de la ciencia abarca temas tan diversos como el auto-ensamblado molecular, el desarrollo de nuevos sistemas físicos y de nuevos materiales orgánicos e inorgánicos con estructuras de tamaño nanométrico [1].

Conforme disminuimos de escala, diversos problemas comienzan a aparecer, la gravedad deja de ser un fenómeno importante, mientras que la tensión superficial y la atracción de Van der Waals cobran cada vez más y más importancia. Cuando se dice tener un material en bulto, el número de átomos en la superficie es mucho menor al número de átomos en el interior, pero al ir reduciendo las dimensiones, aparecen efectos cuánticos debido a que la cantidad de átomos en la superficie es comparable con el número de átomos en el interior, por lo que se requiere de ambientes cada vez más y más controlados, resultando todo esto en un gran reto tecnológico.

Aunque desde la década de los sesentas se comenzaron a estudiar este nuevo tipo de ensamblados, fue hasta la década de los ochentas que comenzaron los mayores desarrollos, la invención del microscopio de barrido por tunelamiento (STM por sus siglas en inglés) y el descubrimiento en 1985 de los fulerenos y el desarrollo de los nanotubos de carbono años después. Estos nuevos ensamblados muestran comportamientos ópticos, mecánicos e incluso químicos singulares, que dependen fuertemente de su tamaño y forma [1, 4], a diferencia de su correspondiente en bulto, como la síntesis de los nuevos nanocristales semiconductores y los denominados puntos cuánticos, basados en el confinamiento cuántico de una onda electromagnética.

La lista de aplicaciones es muy amplia, y una de las más prometedoras es la síntesis de nanopartículas metálicas en contacto con una matriz dieléctrica, exhibiendo un aumento en el campo eléctrico nunca antes visto en sistemas convencionales y la posibilidad de transmitir señales luminosas casi sin pérdida de energía y dentro de espacios muy reducidos, menores a la longitud de onda que se desea transmitir [2].

En las últimas décadas, investigadores han descubierto que en las interfaces metal-dieléctricas se pueden generar plasmones de superficie con la misma frecuencia que la onda



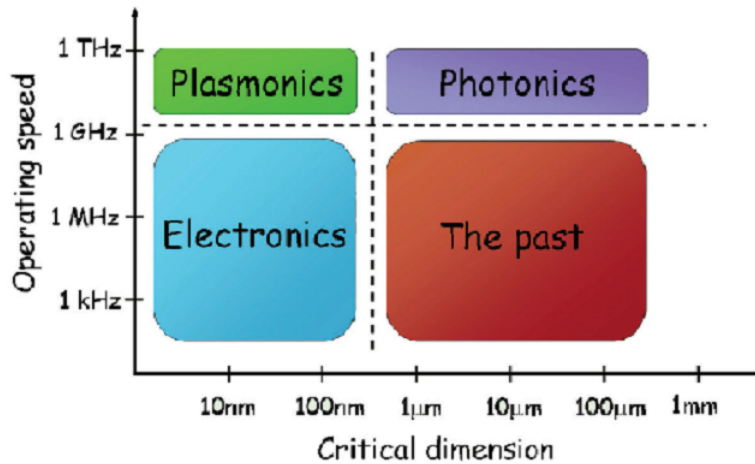


Figura 1: Comparación entre las diferentes ramas ligadas a la nano-electrónica y sus proyecciones a futuro. [2]

electromagnética externa pero con una longitud de onda mucho mayor, permitiendo el confinamiento de ésta. Esta disciplina nació a finales de la década de los ochentas y es denominada Plasmónica [2, 5].

Un plasmón de superficie es una oscilación coherente de los electrones que se propaga a través de la interfase junto con una onda electromagnética, y cuyas longitudes de onda son mucho menores que las de los fotones comúnmente utilizados.

Aunque no parezca confiable el uso de metales para transmitir una señal óptica, pues es sabido que los metales son famosos por sus altas pérdidas ópticas, al incidir una onda electromagnética, los electrones de la superficie del metal comienzan a oscilar y colisionan con los átomos vecinos de la red, disipando rápidamente la energía del campo. Pero la pérdida del plasmón de superficie es menor en la interfase entre una nanoestructura metálica y el dieléctrico, pues no hay electrones libres para oscilar y por ende, no hay pérdida de energía por colisiones, confinando los plasmones a las superficies de la nanoestructura metálica encerrada por el dieléctrico.

Este descubrimiento tiene una gran repercusión en la actualidad debido a la ley de Moore, que especifica que cada 18 meses, se duplica la cantidad de transistores que se pueden construir en un área determinada, y que en los próximos años llegará a su límite tecnológico. Es por esto que la plasmónica ofrece una alternativa a este problema, el poder seguir disminuyendo las dimensiones de los circuitos a la vez que se aumenta la velocidad en la transferencia de la información [2, 5]. En la actualidad se habla de prototipos chips optoelectrónicos, que utilizando nanopartículas metálicas embebidas en zafiro como switches ópticos para una guía de ondas [6], han conseguido una tasa de transferencia de información de 1 Gbit/s con la

posibilidad de llegar a valores de 5 Gbit/s.

En general, el tamaño y forma de las nanopartículas definen las propiedades ópticas de éstas, por lo que es necesario un análisis completo de sus propiedades, pues a escalas nanométricas, el control de dichas estructuras es de vital importancia.

Para la producción de nanopartículas metálicas en dieléctricos existen muchas y muy variadas técnicas. En nuestro caso utilizamos la técnica de implantación de iones por medio de haces iónicos, que es una técnica utilizada desde principios de la década de los sesentas y que ha mostrado ser un método único para controlar la cantidad de material implantado; su distribución es muy homogénea en el sustrato y la introducción de agentes contaminantes es casi nula.

En este proyecto nos centramos en el proceso de nucleación y del crecimiento de nanopartículas metálicas (Ag, Au) en zafiro ( $\alpha - Al_2O_3$ ). El zafiro es un material dieléctrico que posee propiedades mecánicas y ópticas únicas, es el segundo material más duro, posee un alto índice de refracción, alto punto fusión y es transparente en la región UV-VIS-NIR. Además, éstos metales poseen un plasmón de superficie bien definido. Finalmente los sistemas de nanopartículas metálicas en zafiro han sido sistemas poco estudiados en comparación con sistemas con otros dieléctricos. Una buena caracterización del sistema y una buena comprensión de los procesos de nucleación y crecimiento presentes, facilitará a futuro la sistematización de la producción de nanopartículas metálicas para la posterior modificación de su forma a fin de mejorar sus propiedades ópticas.

En el capítulo 1 se hace un breve recuento de los fenómenos que aparecen debido a la interacción de iones con sólidos, en el capítulo 2 mostramos los conceptos básicos y algunos de los modelos de crecimiento más aceptados. El capítulo 3 contiene la explicación de la técnica de análisis de espectrometría por retrodispersión de Rutherford (RBS) y la solución de las ecuaciones de Maxwell en la frontera entre un dieléctrico y un metal, denominada Teoría de Mie, necesaria para la absorción óptica. Los últimos dos capítulos representan la parte experimental del trabajo, el capítulo 4 relata el uso del zafiro y los arreglos experimentales utilizados para su caracterización y estudio, mientras que el capítulo 5 expone los resultados obtenidos, las conclusiones al respecto.

# Capítulo 1

## Interacción de haces de iones con materia

Cuando se introducen iones energéticos en la capa superior de un sustrato sólido aparecen diversos fenómenos físicos como resultado de las interacciones entre ambos. Las aplicaciones son muy extensas debido a la cantidad de propiedades físicas sensibles a la presencia de átomos externos. Propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, magnéticas e incluso superconductividad se ven afectadas e dominadas por la presencia de dichos átomos.

El uso de iones energéticos abre la posibilidad de introducir una gran variedad de tipos de átomos, independientemente de factores termodinámicos. Esto hace posible el obtener concentraciones y distribuciones de las impurezas implantadas, que en general, son difíciles de obtener utilizando otras técnicas más convencionales [7].

### 1.1. Poder de frenamiento

Cuando un ión energético penetra un sólido, éste pierde energía debido a la interacción con los átomos del sustrato. Un ion con energía  $E_0$  al cruzar una distancia  $dx$  dentro del sustrato, pierde parte de su energía  $dE$ . A esta pérdida de energía por unidad de longitud se le conoce como: *poder de frenamiento* [9]. Durante estos eventos el ion pierde energía a razón de  $\frac{dE}{dx}$ , valor que depende tanto de la energía inicial  $E_0$  y del número atómico  $Z_1$  del ión como del número atómico del sustrato  $Z_2$ . Cuando el sustrato es cristalino se debe de tener cuidado a fin de evitar efectos producidos por la orientación del cristal.

Es posible distinguir dos mecanismos diferentes de pérdida de energía: el primero es

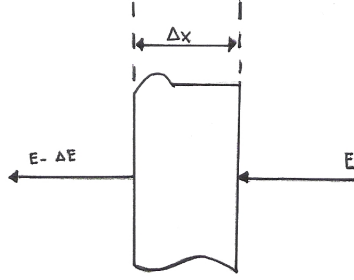


Figura 1.1: Esquema para la definición del poder de frenamiento,  $\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \equiv \frac{dE}{dx}(E)$

debida a colisiones nucleares, en donde la energía es transferida hacia un núcleo; el segundo, es debida a colisiones electrónicas, en donde el ión excita o expulsa los electrones atómicos. El poder de frenamiento se puede escribir como una suma de estos dos mecanismos de la siguiente manera:

$$\frac{dE}{dx} = \left. \frac{dE}{dx} \right|_n + \left. \frac{dE}{dx} \right|_e \quad (1.1)$$

donde el subíndice  $n$  y  $e$  denotan las colisiones nucleares y electrónicas respectivamente.

El frenamiento nuclear predomina a bajas energías y a un alto número atómico, donde se involucran pérdidas de energía significativas en cada colisión y desviaciones en la trayectoria del ión, siendo este proceso además el responsable de la producción de desorden en la red debido al desplazamiento de los átomos de su posición en la red. El frenamiento electrónico predomina a altas energías y a un bajo número atómico, en cuyo proceso se involucra una menor transferencia de energía por colisión y una casi imperceptible modificación de la trayectoria del ión.

También es posible definir una sección eficaz de frenamiento  $S$  de la siguiente manera [8]:

$$\varepsilon \equiv \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad (1.2)$$

donde  $N$  es la densidad atómica, con lo que podemos relacionar la pérdida de energía con la pérdida de energía promedio debida a los centros dispersores, obteniendo de esta manera una propiedad atómica del material.

## 1.2. Frenamiento nuclear

El frenamiento nuclear es la pérdida de energía de una partícula en movimiento debido a colisiones elásticas por unidad de longitud recorrida en el blanco.

Entonces la probabilidad de que un ión con energía  $E$  sufra un evento dispersivo o una colisión debido a un átomo del sustrato mientras recorre una distancia  $dx$  es:

$$P(E) = N\sigma(E)dx \quad (1.3)$$

que define la sección eficaz total de la colisión,  $\sigma(E)$ . El producto  $\sigma(E)Ndx$  representa la fracción total del área superficial del blanco que actuará como un centro efectivo de dispersión para el ión incidente [51].

### 1.2.1. Sección eficaz diferencial de la transferencia de energía por dispersión

La sección eficaz total de la colisión es la medida de la probabilidad de que ocurra cualquier tipo de colisión cuando la transferencia de energía correspondiente es posible.

Para encontrar la probabilidad de que ocurra una colisión entre un ión de energía  $E$  y que transfiera energía entre  $T$  y  $T + dT$  hacia el átomo de la red se deriva la ecuación 1.3 y se obtiene [7]:

$$P(E, T)dT \equiv \frac{dP(E)}{dT}dT = N\frac{d\sigma(E)}{dT}dTdx = \frac{1}{\sigma(E)}\frac{d\sigma(E)}{dT}dT \quad (1.4)$$

Se pueden encontrar relaciones similares a la anterior dependiendo del parámetro respecto al cual se calcule la probabilidad de una colisión. Por ejemplo, la probabilidad de que una partícula con energía  $E$  sea dispersada en un ángulo sólido  $d\Omega$  en la región angular entre  $\theta_c$  y  $\theta_c + d\theta_c$  se puede expresar como:

$$\begin{aligned} P(E, \Omega)d\Omega &\equiv \frac{dP(E)}{d\Omega}d\Omega = \frac{d\sigma(E)}{d\Omega}Ndx d\Omega \\ &= 2\pi Ndx \frac{d\sigma(E)}{d\Omega} = 2\pi \sin \theta_c Ndx \frac{d\sigma(E)}{d\Omega} d\theta_c \end{aligned} \quad (1.5)$$

por la definición de ángulo sólido ( $d\Omega = 2\pi \sin \theta_c d\theta_c$ ) e igualando las últimas dos ecuaciones se obtiene:

$$P(E, T)dT = P(E, \Omega)d\Omega \quad (1.6)$$

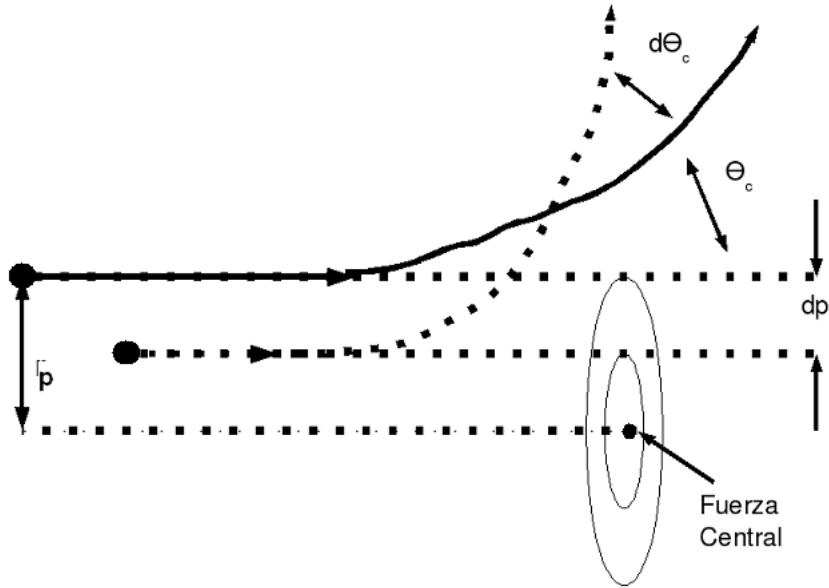


Figura 1.2: Área del blanco nuclear para la sección eficaz diferencial  $d\sigma = 2\pi p dp$ .

que es equivalente a:

$$\frac{d\sigma(E)}{dT} dT = 2\pi \sin \theta_c d\theta_c \frac{d\sigma(\theta_c)}{d\Omega} \quad (1.7)$$

Durante la colisión el ión se mueve en línea recta hasta el punto de mayor acercamiento al núcleo, de donde sale deflectado un ángulo  $\theta_c$  (Figura 1.2.1). Tras ser deflectado, la trayectoria vuelve a ser una línea recta; si no hubiese interacción entre el ión y el núcleo, éste pasaría al lado del núcleo a una distancia  $p$ .

Las partículas incidentes con un parámetro de impacto  $p$  que se dirijan en dirección a chocar con el borde del círculo alrededor del átomo serán deflectados un ángulo  $\theta_c$ . El área de dicho círculo es  $\pi p^2$ , y cualquier partícula cuya trayectoria caiga dentro de del área será deflectada a un ángulo mayor a  $\theta_c$ . El área del blanco definida por el parámetro de impacto es llamada *sección eficaz total*:  $\sigma(\theta_c) = \pi p^2$ .

La sección eficaz diferencial para este proceso se encuentra al diferenciar respecto al parámetro de impacto la definición de sección eficaz total:

$$d\sigma(\theta_c) = d(\pi p^2) = 2\pi p dp \quad (1.8)$$

La sección eficaz de cada núcleo es presentada como un anillo de radio  $p$ , una circunferencia  $2\pi p$  de ancho  $dp$ . Por lo que cualquier partícula incidente con un parámetro de impacto entre el ancho  $dp$  será dispersado dentro de los ángulos:  $\theta_c$  y  $\theta_c + d\theta_c$ , por lo que existe una

única relación entre el valor de  $p$  y el ángulo de dispersión  $\theta_c$ , por lo que se reescribe la ecuación 1.8 como:

$$d\sigma(\theta_c) = 2\pi p(\theta_c) \left| \frac{dp(\theta_c)}{d\theta_c} \right| d\theta_c \quad (1.9)$$

Para determinar la expresión para la sección eficaz de dispersión por unidad del ángulo sólido se combina la ecuación anterior con la definición de ángulo sólido, de tal forma que queda:

$$\frac{d\sigma(\theta_c)}{d\Omega} = \frac{p}{\sin \theta_c} \left| \frac{dp}{d\theta_c} \right| \quad (1.10)$$

Igualando las ecuaciones 1.4 y 1.5 podemos obtener una relación entre la energía transferida y el ángulo de dispersión:

$$\frac{d\sigma(E)}{dT} = \frac{4\pi}{T_M} \frac{d\sigma(\theta_c)}{d\Omega} = \frac{4\pi}{T_M} \frac{p}{\sin \theta_c} \left| \frac{dp}{d\theta_c} \right| \quad (1.11)$$

que es la sección eficaz diferencial de dispersión dentro de un ángulo sólido  $d\Omega$  y  $T_M$  la energía máxima transferida como función del parámetro de impacto  $p$ .

### 1.2.2. Dispersión clásica entre dos cuerpos

Para suponer que la interacción entre dos partículas viene descrita por una colisión elástica entre dos partículas aisladas se deben cumplir dos condiciones [20]:

- La energía del proyectil  $E_0$  debe ser mucho mayor que la energía de ligadura del átomo en la muestra.
- La colisión no debe de presentar efectos por resonancias o reacciones nucleares.

Si se cumple lo anterior, la transferencia de energía entre el ión y los átomos del sustrato se puede tratar como la transferencia clásica de energía entre una partícula en movimiento y otra estacionaria cargadas, dependiendo de la masa, la carga de estas, la dirección y velocidad de la partícula en movimiento [51].

Al acercarse el ión al átomo del blanco, éste recula y absorbe parte de la energía del ión mientras este lo dispersa. La velocidad y trayectoria final pueden calcularse por lo tanto, por medio de la teoría clásica de dispersión entre dos cuerpos. Para esto se hace uso de las ecuaciones de conservación de momento y energía [14],

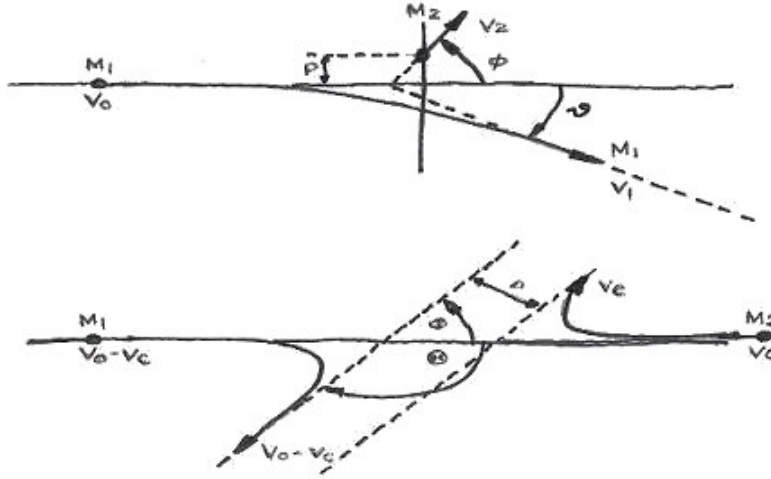


Figura 1.3: Diagrama de una colisión entre dos cuerpos, desde el sistema de coordenadas de laboratorio (arriba) y desde el sistema centro de masa (abajo).

Conservación de la energía:

$$\frac{1}{2}M_1v_0^2 = \frac{1}{2}M_1^2v_1^2 + \frac{1}{2}M_2^2v_2^2 \quad (1.12)$$

Conservación de momento:

$$\text{Longitudinal} \quad M_1v_0 = M_1v_1 \cos \theta + M_2v_2 \cos \phi \quad (1.13)$$

$$\text{Lateral} \quad 0 = M_1v_1 \sin \theta + M_2v_2 \sin \phi \quad (1.14)$$

donde  $v_0$  es la velocidad del ión incidente cuya masa es  $M_1$ , y siendo  $v_1$  su velocidad final,  $M_2$  es la masa del átomo del sustrato que recula con velocidad  $v_2$ , y  $\theta$  y  $\phi$  son los ángulos de dispersión de los cuerpos respectivamente.

El problema se simplifica haciendo uso de las coordenadas del sistema centro de masa donde se cumple que el momento total es cero, por lo que [15]:

$$M_1v_0 = (M_1 + M_2)v_c, \quad (1.15)$$

donde  $M_c$  es la masa reducida  $M_c = \frac{M_1M_2}{M_1+M_2}$  y se cumple:

$$v_c = \frac{v_0M_c}{M_2} \quad (1.16)$$



y la energía cinética inicial,

$$E_c = \frac{1}{2}M_c v_0^2 \quad (1.17)$$

A partir de aquí, podemos calcular la energía  $T$  transferida durante la colisión del ión hacia el átomo del sustrato:

$$T \equiv \frac{1}{2}M_2 v_2^2 = \frac{M_2}{2} \left( \frac{2v_0 M_c \cos \phi}{M_2} \right)^2 = \frac{2}{M_2} (v_0 M_c \cos \phi)^2 \quad (1.18)$$

utilizando la relación  $2\phi = (\pi - \theta)$ , se obtiene:

$$T = \frac{4E_c M_c}{M_2} \sin^2 \frac{\Theta}{2} = \frac{4E_0 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2 \frac{\Theta}{2} \quad (1.19)$$

Utilizando las relaciones del centro de masa podemos calcular el ángulo de dispersión [15, 51]:

$$\tan \theta = \frac{M_2 \sin \Theta}{M_1 + M_2 \cos \Theta} \quad (1.20)$$

Por tratarse de partículas cargadas, podemos suponer que la interacción es de tipo Coulombiana, por lo que el problema se convierte en un problema de fuerzas centrales.

La energía transferida depende del ángulo de dispersión, por lo que debemos calcular la probabilidad de que el ión sea dispersado a un cierto ángulo. Debido a que sólo intervienen dos partículas, el evento sucede en el plano definido por las trayectorias de las partículas. Utilizando coordenadas polares, y la notación:

$$\dot{r} = \frac{dr}{dt}, \quad \dot{\Theta} = \frac{d\Theta}{dt} \quad (1.21)$$

se reescribe la ecuación de conservación de energía como:

$$E_c = \frac{1}{2}M_c(\dot{r}^2 + r^2\dot{\Theta}^2) + V(r) \quad (1.22)$$

y haciendo uso de la conservación del momento angular:

$$J_c = M_c r^2 \dot{\Theta}, \quad (1.23)$$

donde  $J_c$  es la constante de momento angular, y que en coordenadas cartesianas posee la forma:

$$J_c = M_c V_o p, \quad (1.24)$$

siendo  $p$  el parámetro de impacto.

Utilizando la relación de la energía cinética del sistema para quitar la variable  $J_c$  y sustituyendo en la ecuación de conservación de energía para resolver la ecuación para  $\dot{r}$  obtenemos:

$$\dot{r} = \frac{dr}{dt} V_c \left[ 1 - \frac{V(r)}{E_c} - \left( \frac{p}{r} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1.25)$$

A partir de las dos ecuaciones para el momento angular se determina la ecuación:

$$\dot{\Theta} = \frac{d\Theta}{dt} = \frac{V_c p}{r^2} \quad (1.26)$$

combinando ambas ecuaciones:

$$\frac{d\Theta}{dr} = \frac{d\Theta}{dt} \frac{dt}{dr} = \frac{p}{r^2 \left[ 1 - \frac{V(r)}{E_c} - \frac{p^2}{r^2} \right]^{1/2}} \quad (1.27)$$

Integrando obtenemos la probabilidad deseada:

$$\Theta = \int_{\infty}^{\infty} \frac{p}{r^2 \left[ 1 - \frac{V(r)}{E_c} - \frac{p^2}{r^2} \right]^{1/2}} \quad (1.28)$$

$$\Theta = 2 \int_{r_{min}}^{\infty} \frac{p}{r^2 \left[ 1 - \frac{V(r)}{E_c} - \frac{p^2}{r^2} \right]^{1/2}} \quad (1.29)$$

De donde se calcula el ángulo final de dispersión  $\Theta$  en términos de la energía cinética inicial, el potencial  $V(r)$  y el parámetro de impacto.

### 1.2.3. Sección eficaz de frenamiento nuclear

La cantidad de energía que el ión cede al recorrer una distancia  $dx$  se obtiene al multiplicar la ecuación 1.4 por la transferencia de energía e integrarla sobre todos los valores posibles de  $T$  [7]:

$$\langle dE \rangle = \int T \frac{dP(E)}{dT} dT = N \int_{T_{min}}^{T_M} T \frac{d\sigma(E)}{dT} dT dx \quad (1.30)$$

Para un valor infinitesimal  $dx$  se obtiene como resultado:

$$\frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \Big|_n = \int_{T_{min}}^{T_M} T \frac{d\sigma(E)}{dT} dT \quad (1.31)$$

obteniendo así el valor de la sección eficaz de frenamiento nuclear.

A bajas velocidades, cuando el frenamiento nuclear se vuelve dominante, la distancia entre el ión y el átomo entran en la región por la cual  $a_0 < r < r_0$  por lo que la carga nuclear esta apantallada por los electrones de las capas más internas. Donde  $r = a_{TF}x$ ,  $r_0$  es el espacio entre átomos vecinos y  $a_{TF}$  es el radio del átomo de Thomas-Fermi ( $a_{TF} = \frac{0.885}{Z^{1/3}} a_0$  y  $a_0$  es el radio de Bohr.).

En estos casos, una de las aproximaciones más comunes se basa en la descripción hecha por Thomas-Fermi, que trata a los átomos de la misma forma modificándolos únicamente por un factor de escala.

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \chi(r) \quad (1.32)$$

Se define la energía reducida  $\varepsilon$  y la distancia reducida  $\rho_L$ :

$$\varepsilon = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \frac{a_{TF}}{Z_1 Z_2 e^2} E \quad (1.33)$$

$$\rho_L = L N M_2 4\pi a_{TF}^2 \frac{M_1}{(M_1 + M_2)^2} \quad (1.34)$$

y  $L$  es la longitud medida en el laboratorio.

Escribiendo la sección eficaz de frenamiento como función de los valores reducidos, transformándose la sección eficaz de frenamiento en:

$$S(\varepsilon) = \frac{d\varepsilon}{d\rho_L} \quad (1.35)$$

aplicando esto a la definición de sección eficaz de frenamiento, nos queda:

$$S_n(\varepsilon) = \frac{M_1 + M_2}{M_1} \frac{1}{4\pi a_{TF} Z_1 Z_2 e^2} S_n(E) = \frac{\varepsilon}{\pi a_{TF} Z_1 Z_2 \gamma E} S_n(E) \quad (1.36)$$

El cálculo de la sección eficaz de frenamiento depende de la forma en que se de la transferencia de energía  $T$  entre el ión y el átomo de la red, y que a su vez depende del potencial por medio del cuál interactúan.

El modelo de apantallamiento de Thomas-Fermi es una buena aproximación para calcular el frenamiento nuclear; sin embargo, en 1985 Ziegler, Biersack y Littmark (ZBL) basados en datos experimentales propusieron una función universal de apantallamiento [9]:

$$\chi_U = 0,1818 \exp^{(-3,2x)} + 0,5099 \exp^{(0,9423x)} + 0,2802 \exp^{(-0,4028x)} + 0,02817 \exp^{(-0,2016)}, \quad (1.37)$$

donde la distancia reducida se define como:

$$x = \frac{r}{a_U} \quad (1.38)$$

y la longitud de apantallamiento universal vale:

$$a_U = \frac{0,8854 a_0}{(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})} \quad (1.39)$$

Utilizando estos valores para el cálculo de la sección eficaz del frenamiento nuclear se obtiene la fórmula correspondiente a la sección eficaz universal:

$$s_n(\epsilon) = \frac{0,5 \ln(1 + 1,1383\epsilon)}{(\epsilon + 0,01321\epsilon^{0,21226} + 0,19593\epsilon^{0,5})}, \quad (1.40)$$

siendo esta la más aceptada.

### 1.3. Frenamiento electrónico

Cuando partículas cargadas atraviesan un medio interactúan también con los electrones de los átomos del material, pudiendo excitarlos e incluso expulsarlos del átomo, cediendo de esta manera parte de su energía.

A bajas energías la sección eficaz del frenamiento varía como  $\sim \frac{Z_1 Z_2}{E}$ , por lo que la interacción del ión con los núcleos se vuelve predominante. Sin embargo, al ser las dimensiones del núcleo mucho menores a las del átomo, la interacción con los electrones comienza a ser considerable a no muy bajas energías [7, 9, 11].

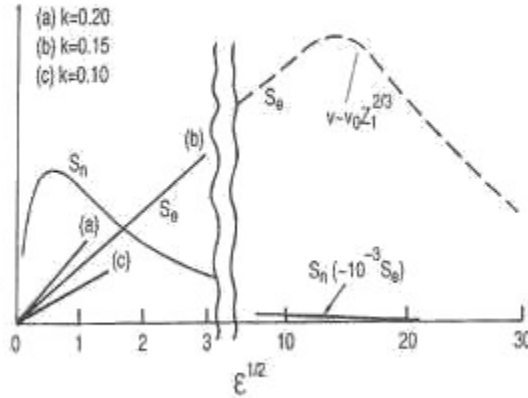


Figura 1.4: Comparación entre los diferentes modelos de frenamiento electrónico y el frenamiento nuclear.

Cuando la velocidad del ión es mucho mayor que la de uno de sus electrones orbitales, la influencia de la partícula incidente en el átomo puede ser vista como una pequeña perturbación externa. Esto llevó a Bohr a sugerir que los iones energéticos perderían aquellos electrones cuyas velocidades orbitales fueran menores a la velocidad del ión, por lo que basado en el modelo atómico de Thomas-Fermi, sugirió que la carga efectiva del ión debería de escribirse como:

$$\frac{Z^*}{Z} = \frac{v_1}{v_0 Z_1^{2/3}} \quad (1.41)$$

siendo  $Z$  el número atómico,  $Z^*$  es la carga del ión,  $v_1$  la velocidad del ión y  $v_0$  la velocidad de Bohr para un electrón en la primera capa del átomo de hidrógeno; i.e.  $v_0 \cong 2,2 \times 10^8$  cm/s. La diferencia  $Z - Z^*$  es el número de electrones que quedan en el ión.

Esta relación nos entrega dos casos límite:

$$v < v_0 Z_1^{2/3} \quad (1.42)$$

que implica  $\frac{Z^*}{Z} < 1$  y entonces el ión no se ha desprendido totalmente de sus electrones; y

$$v > v_0 Z_1^{2/3} \quad (1.43)$$

implicando que  $\frac{Z^*}{Z} \cong 1$ , y el ión se ha desprendido de todos sus electrones quedando únicamente el núcleo.

### 1.3.1. Pérdida de energía electrónica a altas energías

Consideremos el caso  $v > v_0 Z_1^{2/3}$ , es decir, colisiones rápidas. Bajo dicha condición el ión se ha convertido meramente en un núcleo, y sus interacciones con los electrones del sustrato pueden ser descritas por una interacción de tipo Coulombiana de forma precisa.

En 1913, Bohr derivó una expresión para el frenamiento electrónico de una partícula cargada a partir de consideraciones clásicas. Y en 1930, Bethe utilizando las mismas suposiciones, pero con ayuda de la teoría de perturbaciones para mecánica cuántica, obtuvo el mismo resultado [52]:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi Z_1^2 e^4}{E} N Z_2 \left( \frac{M_1}{m_e} \right) \ln \frac{2m_e v^2}{I} \quad (1.44)$$

donde,  $E = \frac{M_1 v^2}{2}$ , y  $N$  es la densidad atómica del sustrato.

Encontrándose experimentalmente, tiempo después, que el valor de  $I$  se puede aproximar como:

$$I \cong 10 Z_2 \quad (1.45)$$

Sin embargo, este modelo no toma en cuenta la estructura de capas de los átomos y la variación en la energía de amarre de los electrones, lo cuál genera experimentalmente una pequeña desviación respecto al valor antes expuesto.

Por lo tanto, las interacciones electrónicas quedan compuestas por dos contribuciones:

1. Colisiones cercanas con grandes transferencias de momento, donde la partícula se aproxima dentro de las órbitas electrónicas.
2. Colisiones distantes con una baja transferencia de momento, y donde la partícula se encuentra fuera de las órbitas electrónicas.

### 1.3.2. Pérdida de energía electrónica a bajas energías

Cuando los iones poseen velocidades  $v < v_0 Z_1^{2/3}$ , los electrones de los átomos del sustrato se mueven más rápido que los electrones del ión, por lo que no pueden ceder energía por colisiones directas como en el caso anterior.

En 1959, Firsov propuso un modelo donde las colisiones entre el ión y el átomo de la red pueden ser representados como la interacción entre dos átomos de Thomas-Fermi. Debido a la baja velocidad del ión, se producen colisiones donde el tiempo durante el cual el ión y el átomo interactúan es lo suficientemente largo para visualizarlos como una cuasi-molécula compuesta por ambas partículas [10].

Durante la vida media de la cuasi-molécula, y en el periodo de colisión, los electrones de ambas partes tienen la posibilidad de intercambiarse. Cuando los electrones pasan del átomo del sustrato al ión necesitan ser acelerados a la velocidad  $v$  del ión, por lo que toman un momento  $m_e v$  del ión contribuyendo entonces al frenamiento. En el caso contrario, se transfiere momento al átomo, este proceso no contribuye al frenamiento del ión.

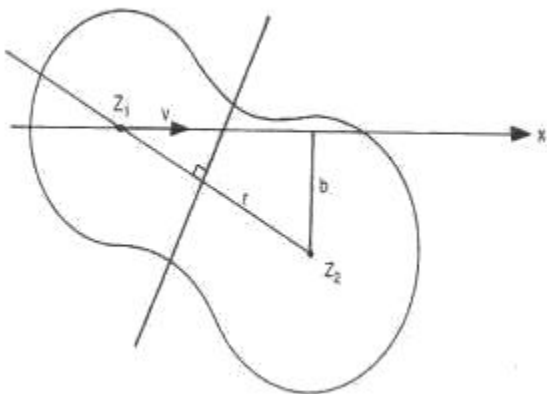


Figura 1.5: *Figura de la cuasi-molécula que se forma siguiendo el modelo de Firsov a bajas velocidades.*

Este modelo falla para los casos en que  $\frac{Z_1}{Z_2}$  ó  $\frac{Z_2}{Z_1}$  son mayores a 4. Por esta razón, en 1961 Lindhard y Scharff, basados en el modelo de Firsov, modificaron el potencial utilizado por Firsov asumiendo que el promedio de las interacciones del campo Coulombiano para la cuasi-molécula formada por un ión cualquiera y un átomo de la red está bien representado por dos veces la media geométrica del campo Coulombiano individual. Esto da como resultado una función de apantallamiento cuyo argumento es:  $(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}$ , por lo que el potencial

interatómico apropiado se convierte en:

$$V(r) = \frac{2(Z_1 Z_2)^{1/2} e^2}{r} \chi_{TF} \left[ 1, 13(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2} \right] \left( \frac{r}{a_0} \right) \quad (1.46)$$

donde  $a_0$  es el radio de Bohr,  $e$  es la carga del electrón, y  $\chi_{TF}$  es la función de apantallamiento de Thomas-Fermi.

Obteniendo de esta manera la ecuación de Lindhard-Scharff para el frenamiento electrónico [11]:

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_e = \xi_L 8\pi e^2 a_0 N \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \left( \frac{v}{v_0} \right) \quad (1.47)$$

donde el factor  $\xi_L \simeq Z_1^{1/6}$  es un parámetro empírico.

## 1.4. Alcance

Cuando un ión atraviesa un sólido no sólo pierde energía por interacciones nucleares y electrónicas con los átomos del sólido, sino que su trayectoria también se modifica hasta que los iones lleguen al reposo dentro del sustrato [9, 7].

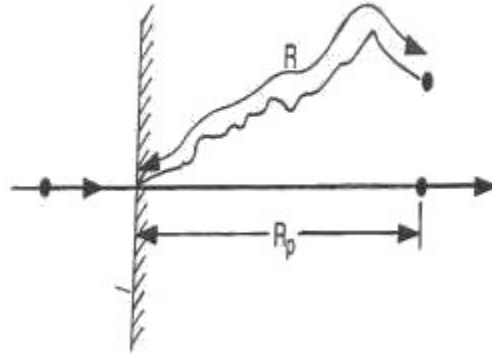


Figura 1.6: Comparación entre el alcance y el alcance esperado.

A la trayectoria integral que recorre el ión dentro del sustrato hasta llegar al reposo se le llama *el alcance*,  $R$ . Sin embargo, el ión dentro del material no viaja en una línea recta. A

la penetración neta del ión dentro del material, medida a través del vector de la trayectoria del ión incidente perpendicular a la superficie es llamado *el alcance esperado*  $R_p$ .

Iones con la misma energía, el mismo ángulo de incidencia e inmersos en el mismo material no necesariamente llegan al reposo a la misma profundidad en el material, por lo que en general no poseen el mismo alcance. Debido a que el frenamiento de un ión dentro de un material es un proceso aleatorio, la secuencia de colisiones y subsecuentes deflexiones del ión, y por ende el alcance total, varían azarosamente de ión a ión. Experimentalmente se observa una distribución estadística de la profundidad a la cuál se espera que el ión penetre. A bajas

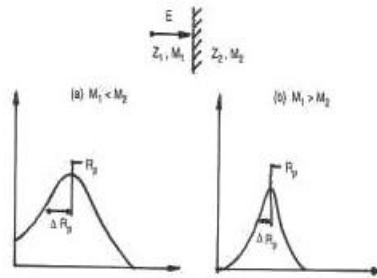


Figura 1.7: Comparación de la distribución de los iones implantados en el sustrato como función de las masas.

afluencias y en ausencia de efectos producidos por la orientación cristalina, la distribución del alcance se asemeja a una distribución gaussiana.

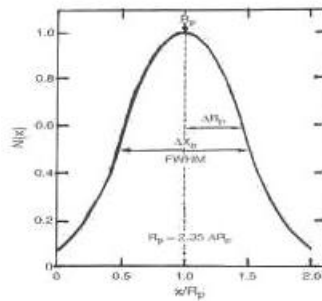


Figura 1.8: Análisis de la distribución de los iones implantados al hacer la comparación con una distribución Normal.

La distribución de profundidad,  $N(x)$ , de iones implantados, normalizada para una can-



tividad implantada  $\phi_i$ , viene dada por la expresión:

$$N(x) = \frac{\phi_i}{\Delta R_p (2\pi)^{1/2}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{x - R_p}{\Delta R_p} \right)^2 \right] \quad (1.48)$$

Debido a que la distribución del alcance de los iones en la red es muy similar a una distribución gaussiana, acoplamos la función de probabilidad gaussiana con la función de la distribución de iones, reemplazando la media  $\mu$  por el alcance esperado  $R_p$  y la desviación estándar por la dispersión del alcance esperado o *straggling*  $\Delta R_p$ . Suponiendo que todos los iones quedaron implantados en el sustrato, la relación de la dosis implantada con distribución de profundidad de los iones queda:

$$\phi_i = \int_{-\infty}^{\infty} N(x) dx \quad (1.49)$$

Y por ende, el valor del alcance esperado  $R_p$  se obtiene al hacer  $x = R_p$  a partir de la distribución de iones implantados:

$$N(R_p) \equiv N_p = \frac{\phi_i}{\Delta R_p (2\pi)^2} \cong \frac{0,4\phi_i}{\Delta R_p} \quad (1.50)$$

$N_p$  esta en unidades de átomos por centímetro cúbico,  $\phi_i$  en unidades de átomos por centímetro cuadrado y  $\Delta R_p$  en centímetros.

La distribución del alcance se deja como un problema de transporte que describe el frenamiento de iones energéticos en materia. Sin embargo, existen otros métodos tanto analíticos como numéricos, en los cuales se asume que el sustrato es un solido amorfo y cuyos efectos de orientación cristalina son despreciables.

En estos casos, el alcance  $R$  de un proyectil energético con energía  $E_0$  depende de la razón con la cual pierde energía a través de la trayectoria del ión:

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{dE}{dE/dx} = \int_{E_0}^0 \frac{dE}{NS(E)} \quad (1.51)$$

## 1.5. Efectos en el material

El ión sufre un gran número de colisiones con los átomos de la red mientras se va frenando dentro del cristal. En estas colisiones se puede llegar a transmitir suficiente energía del ión a un átomo del material para desplazarlo de su posición de equilibrio en la red. A los átomos de la red que son desplazados por los iones incidentes se les llama PKAs o *Primary Knock-on*

*Atoms.* Los PKAs pueden también desplazar a otros átomos llamados *secondary knock-on atoms*, y así sucesivamente, generando una cascada de colisiones atómicas que lleva a una distribución de lugares vacantes en la red, de átomos intersticiales y de otro tipo de desorden en la red en la vecindad de la trayectoria del ión. Al aumentar el número de iones que inciden, las regiones individuales de desorden se comienzan a traslapar, generándose regiones de gran daño. La cantidad total de desorden y su distribución con la profundidad dependen del tipo de iones, la temperatura, su energía, la dosis total y los efectos de canalización [8].

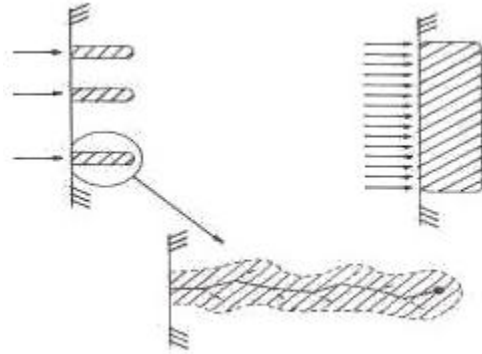


Figura 1.9: *Generación de daño en el sustrato como función de la cantidad de iones implantados.*

Las teorías de daño por radiación se basan en la suposición de que para existir un átomo desplazado de la red, éste debe recibir al menos cierta cantidad de energía para que sea desplazado. La energía necesaria para desplazar el átomo de la red representa el umbral de desplazamiento y se le conoce como energía de desplazamiento,  $E_d$ .

Si en la colisión la energía cedida al átomo  $T$  resulta ser menor que  $E_d$  en el átomo golpeado, se generarán vibraciones de mayor amplitud sin dejar su posición en la red, la energía vibracional del átomo se dispersa rápidamente a sus primeros vecinos y aparece una fuente localizable de calor. Si  $T > E_d$ , el átomo golpeado puede moverse fuera del pozo de potencial que representa su posición en la red y se convierte en un átomo desplazado. En el caso más sencillo, el átomo desplazado deja un lugar vacío en la red y ocupa un lugar intersticial. A este defecto se le conoce como *par de frenkel* o *defecto Frenkel*.

Cuando un ión incidente colisiona con un átomo de la red, se produce un átomo reculado primario. Si la energía transferida al PKA es lo suficientemente grande,  $E \gg E_d$ , el PKA puede seguir el proceso de colisión con otros átomos, llegando a producir desplazamientos de átomos secundarios reculados, los cuales a su vez podrían seguir desplazando a otros átomos. La secuencia de múltiples desplazamientos por colisiones es llamada “Cascada de desplazamientos”. El número promedio de átomos desplazados en una cascada producto del PKA de energía  $E$  se conoce como “Función daño de desplazamiento” [7] y se denota por:

$\langle N_d(E) \rangle$ .

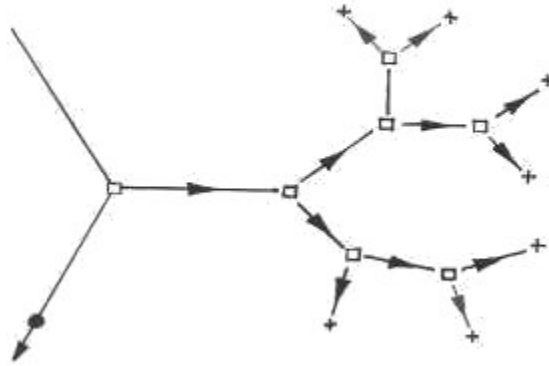


Figura 1.10: *Generación de daño por la generación de PKA's*

El primer calculo realizado sobre el número de desplazamientos por los PKAs se debe al modelo de esferas rígidas de Kinchin-Pease de 1955, donde las hipótesis son las siguientes:

1. Las colisiones se realizan entre átomos, por lo que la probabilidad de transferir energía durante la colisión esta determinada por la sección eficaz de una esfera rígida:

$$P(E, T)dT \cong \frac{dT}{\gamma E} = \frac{dT}{E} \quad (1.52)$$

con  $\gamma = 1$  para  $M_1 = M_2$

2. La cascada se crea por una secuencia de colisiones elásticas entre dos cuerpos, por lo que sólo se consideran procesos nucleares ignorando el frenamiento electrónico.
3. La energía  $E_d$  consumida en desplazar un átomo es despreciado en el balance de energías de la colisión binaria que le transfiere energía al átomo colisionado.
4. El arreglo atómico del sólido es al azar, por lo cual, todos los efectos debido a la estructura cristalina son despreciables.
5. Los átomos de la red que reciben una energía menor a  $E_d$  no son desplazados, por lo tanto un átomo colisionado con energía  $E < E_d$  no contribuye a la cascada. De igual forma, los átomos con una energía entre  $E_d$  y  $2E_d$  son desplazados pero no podrán aumentar el total de desplazamientos.

De donde se infieren dos casos:

$$\langle N_d(E) \rangle = 0 \quad (\text{para } E < E_d) \quad (1.53)$$

$$\langle N_d(E) \rangle = 1 \quad (\text{para } E_d \leq E \leq 2E_d) \quad (1.54)$$

Para este último caso se tienen dos posibilidades, el primero resulta de considerar un PKA con una energía entre  $E_d$  y  $2E_d$  involucrado en una colisión con un átomo de la red. Si la energía transferida del PKA al átomo es mucho mayor a  $E_d$ , pero menor que  $2E_d$ , el átomo de la red sale desplazado, dejando al PKA con una energía menor a  $E_d$ , en este caso, el átomo colisionado sale de su posición en la red, pero el PKA cae en el lugar dejado por el átomo de la red disipando el resto de su energía cinética como calor, a este proceso se le llama “colisión de reemplazo”. Si el PKA transfiere una energía menor a  $E_d$  al átomo de la red, éste no poseerá la energía suficiente para desplazarse de su posición en la red, dejando al PKA como el único átomo desplazado con una energía insuficiente para poder desplazar otros átomos. En ambos casos, sólo se produce un átomo desplazado para esta situación.

Para el segundo caso,  $E < E_d$ , es necesaria la condición de que  $\langle N_d(E) \rangle$  se conserve. Por lo que el número de desplazamientos por un PKA con energía  $E$  será igual al número de desplazamientos debido a los dos átomos formados al colisionar el PKA con un átomo de la red, i. e. :

$$\langle N_d(E) \rangle = \langle N_d(E - T) \rangle + \langle N_d(T) \rangle \quad (1.55)$$

Por lo que el PKA transfiere una energía  $T$  al átomo de la red, quedándose con una energía  $E - T$ . Como no es posible determinar el valor de  $T$  transferido por el PKA, se calcula la probabilidad de que se transfiera energía entre  $T$  y  $T + dT$  con ayuda del potencial de una esfera rígida. Haciendo uso de la conservación, se puede calcular el valor promedio:

$$\langle N_d(E) \rangle = \frac{E}{2E_d} \quad (\text{para } 2E_d < E) \quad (1.56)$$

En 1969, Sigmund propuso lo que se conoce como el modelo de Kinchin-Pease modificado, realizando el cálculo utilizando un potencial más realista, tomando en cuenta el frenamiento electrónico, con lo que se obtiene:

$$\langle N_d(E) \rangle = \frac{\xi V(E)}{2E_d} \quad (1.57)$$

donde  $\xi < 1$  y depende del potencial de interacción. Métodos analíticos y simulaciones en general establecen un valor  $\xi \cong 0,8$ , donde  $V(E)$  es la cantidad de energía del PKA que no se pierde por excitación electrónica, también llamada *energía de daño*.

Existen diferentes modelos para la estimación de la energía de daño, sin embargo, lo más común es utilizar programas como SRIM, que calcula no sólo la energía de daño, también genera las tablas de frenamiento electrónico y nuclear, o la distribución de los iones implantados para diversos sustratos por medio de métodos de montecarlo [9].

## Capítulo 2

# Nucleación y crecimiento

La nucleación y el crecimiento de las nanopartículas, se describe por medio del parámetro llamado supersaturación  $S(t)$  definido como:  $S(t) = [C(t) - C_\infty] / C_\infty$ , donde  $C(t)$  es la concentración del soluto a un cierto tiempo  $t$  y  $C_\infty$  es la solubilidad de *bulto*. Como la implantación de iones es un proceso de no-equilibrio, es posible introducir al sustrato un número de iones por arriba de la solubilidad de equilibrio. Por lo que  $S_c$  es generalmente mayor que la solubilidad de bulto, es decir,  $S=1$ .

Tan pronto como el soluto es introducido en el sustrato,  $S(t)$  aumenta linealmente como función de la cantidad de monómeros depositados. Este valor aumenta hasta alcanzar un valor crítico  $S_c$ , tras el cual la nucleación espontánea es capaz de suceder. Cuando la concentración de la solución  $S(t)$  excede el valor crítico, se comienzan a formar núcleos estables, siendo éstos los responsables de la nucleación y del posterior crecimiento de dichos núcleos.

Debido a que los núcleos son formados por concentraciones de fluctuaciones termodinámicas (nucleación homogénea), sólo los núcleos cuyos radios sobrepasen cierto valor crítico crecerán [64]. El proceso de crecimiento es posible verlo entonces, como una nucleación heterogénea.

El análisis de estos procesos requiere de tomar en consideración el cambio en la distribución de los iones y de tamaños, pues de eso depende el cambio en la saturación y el radio de influencia que las nanopartículas ejercen sobre los monómeros. Esto es descrito por dos procesos diferentes: el primero como un sistema cerrado donde, el flujo neto de materia entre las nanopartículas y la región vecina es cero; el segundo proceso es abierto [71] y las nanopartículas actúan como fuente o sumidero de soluto, y la precipitación de nuevos átomos ocurrirá en una región finita con intercambio de masa entre las diferentes regiones vecinas, aún cuando su concentración sea diferente. Siendo ambos procesos igualmente probables.

## 2.1. Principios termodinámicos

Una sustancia cuando es química y físicamente homogénea se considera una fase. Diferentes estados de agregación, así como diferentes estados cristalinos, constituyen diferentes fases. Los cambios de fase pueden ocurrir de manera abrupta a cierta temperatura crítica, aunque se ha observado experimentalmente que dichos cambios pueden iniciar antes de alcanzar la temperatura crítica [19].

Cuando una transición o cambio de fase ocurre, el potencial químico y por ende la energía libre de Gibbs, debe de cambiar continuamente. Estos cambios de fase pueden dividirse en dos clases, dependiendo del comportamiento de los cambios en la energía libre de Gibbs. Cuando la transición viene acompañada de un cambio discontinuo de estado se le conoce como *transiciones de fase de primer orden*, mientras que a aquellas que son acompañadas de un cambio continuo son conocidas como *transiciones de fase de segundo orden*.

Cuando ocurre una transición de fase de primer orden, una discontinuidad en  $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_j}$  implica que hay una discontinuidad en el volumen de las dos fases [18]:

$$\Delta V = V^I - V^{II} = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_j}^I - \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_j}^{II} \quad (2.1)$$

y una discontinuidad en  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_j}$  significa una discontinuidad en la entropía de las dos fases:

$$\Delta S = S^I - S^{II} = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_j}^{II} - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_j}^I \quad (2.2)$$

La energía libre de Gibbs es la misma para las dos fases en la transición. La ecuación fundamental  $H = G + TS$  muestra que la entalpía de las dos fases difiere [17]:

$$\Delta H = H^I - H^{II} = T\Delta S = \bar{d}q \quad (2.3)$$

para las transiciones de primer orden. La diferencia en entalpía  $\Delta H$  es también llamado el *calor latente* o *calor de formación*.

Si consideramos que el sistema es aislado, las condiciones de equilibrio termodinámico son:

$$S^I + S^{II} = \max \quad (2.4)$$

así como las siguientes condiciones complementarias por ser aislado el sistema:

$$U^I + U^{II} = \text{cte} \quad (2.5)$$

$$V^I + V^{II} = \text{cte} \quad (2.6)$$

$$N_j^I + N_j^{II} = \text{cte} \quad (2.7)$$

Por lo tanto, las condiciones de equilibrio se pueden reescribir de la siguiente manera:

$$\delta S^I + \delta S^{II} = 0, \quad (2.8)$$

$$\delta U^I + \delta U^{II} = 0, \quad (2.9)$$

$$\delta V^I + \delta V^{II} = 0, \quad (2.10)$$

$$\delta N_j^I + \delta N_j^{II} = 0 \quad (2.11)$$

Utilizando la expresión de la primera ley de la Termodinámica,  $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \sum \frac{\mu_j}{T}dN_j$ , y aplicando la segunda ley llegamos a la expresión [18]:

$$\frac{\delta U^I}{T^I} + \frac{P^I}{T^I}\delta V^I - \sum \frac{\mu_j^I}{T^I}\delta N_j^I + \frac{\delta U^{II}}{T^{II}} + \frac{P^{II}}{T^{II}}\delta V^{II} - \sum \frac{\mu_j^{II}}{T^{II}}\delta N_j^{II} = 0 \quad (2.12)$$

expresión que se convierte en:

$$\left( \frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} \right) \delta U^I + \left( \frac{P^I}{T^I} - \frac{P^{II}}{T^{II}} \right) \delta V^I - \sum \left( \frac{\mu_j^I}{T^I} - \frac{\mu_j^{II}}{T^{II}} \right) \delta N_j^I = 0. \quad (2.13)$$

Sin embargo, cuando el sistema no es cerrado y esta inmerso en un baño térmico con temperatura ( $T_0$ ) y a una presión ( $P_0$ ), existe un flujo de calor desde y hacia el baño térmico [26].

La combinación del sistema y un baño térmico se convierte entonces en un sistema aislado, siendo  $S$  la entropía del sistema y  $S_0$  la del baño térmico, por lo tanto:  $S_{Tot} = S + S_0$ .

En el baño térmico siempre suceden procesos reversibles, es decir,

$$dQ_0 = T_0 dS_0$$

$$dW_0 = P_0 dV_0$$

Utilizando la propiedad de aditividad de la entropía, representamos la entropía total de la siguiente manera:

$$dS_{Tot} = dS + dS_0 = ds + \frac{dQ_0}{T_0} = dS - \frac{dQ}{T_0} \quad (2.14)$$

Las leyes de conservación especifican que la cantidad de calor que entra al sistema es la misma que la cantidad que deja el baño térmico.

De la primera ley, podemos despejar el calor y sustituir dentro de la ecuación 2.14, se convierte en:

$$dS_{Tot} = dS - \frac{dU + P_0 dV - \sum_i \mu_{i,0} dN_i}{T_0} \geq 0 \quad (2.15)$$

y que multiplicando por  $T_0$  se convierte en la desigualdad de Clausius:

$$dU - T_0 dS + P_0 dV - \sum_i \mu_{i,0} dN_i \leq 0. \quad (2.16)$$

Por estar inmerso el sistema en un baño térmico, la energía libre toma entonces la forma del potencial libre de Gibbs. Para un sistema en contacto con un baño térmico a  $T_0$  y  $P_0$ , tenemos que en equilibrio:

$$G_{eq} = U - T_0 S + P_0 V,$$

dónde, para cambios reversibles:

$$dG_{eq} = dU - T_0 dS - S dT_0 + P_0 dV + V dP_0$$

quedando así,

$$dG_{eq} = -S dT_0 + V dP_0 + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (2.17)$$

por lo tanto,

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G_{eq}}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{i \neq j}} \quad (2.18)$$

## 2.2. Nucleación

La formación de una nanopartícula comienza con un pequeño núcleo, el cual crece a partir de átomos que llegan y se alejan del mismo. En algunos casos, aparecen barreras en la formación de nuevas fases, como en el caso de la formación de un cristal en un líquido, o la formación de nuevas capas cristalinas.

Al estudiar el proceso de nucleación, se debe de tener en cuenta la existencia de dos tipos de nucleación: homogénea y heterogénea. La primera se caracteriza por la formación espontánea y subsecuente crecimiento de partículas pequeñas en una nueva fase, mientras que la segunda es iniciada sobre un material ajeno, por lo que presenta una menor barrera a la formación inicial de una nueva fase.

El cambio en la energía libre cuando se forma nanopartícula en una nueva fase puede ser descrito por dos contribuciones, una debida a la disminución de su energía libre asociada con la formación de la nueva fase, y otra, relacionada con la tensión superficial de la nanopartícula. Asumiendo que la nanopartícula posee una geometría esférica, ambas contribuciones se pueden escribir como:

$$\Delta G_r = -\Delta G_v \frac{4}{3} \pi r^3 + \sigma 4 \pi r^2 \quad (2.19)$$



En este caso,  $\Delta G_v$  es el cambio en energía libre por unidad de volumen asociada con la transformación y  $\sigma$  la tensión superficial.

Por lo tanto, el valor  $r^*$ , el radio para el cual la energía libre se maximiza, viene dado por:

$$\frac{d\Delta G_r}{dt} = 0 = -4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \sigma \quad (2.20)$$

por lo que el radio crítico es [46, 47]:

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_v} = \frac{2\sigma V_m}{\Delta H} \left[ \frac{T_0}{T_0 - T} \right], \quad (2.21)$$

donde  $V_m$  es el volumen promedio de los átomos de la nanopartícula,  $\Delta H$  es el calor de formación a presión constante, siempre y cuando la entropía de fusión sea independiente de la temperatura, y  $T_0$  la temperatura a la cual la solución es estable. Nótese que si  $T = T_0$   $r^*$  tiende a infinito, es decir, que las nanopartículas formadas tienen a disolverse.

La energía libre superficial de un material se debe a los enlaces perdidos en la superficie. Lo que quiere decir que el número de enlaces,  $N$ , para cada nanopartícula es función del número de átomos en la nanopartícula,  $n$ , por medio de la siguiente fórmula:

$$N = 2n - 2\sqrt{n} \quad (2.22)$$

El primer término es proporcional al número de átomos en la nanopartícula y el segundo resulta proporcional a la longitud de su periferia. La disminución de la energía total debido al crecimiento de la nanopartícula por átomos aislados es el número de ligaduras por la energía de cada ligadura,  $\phi$ .

$$N\phi = 2n\phi - 2\sqrt{n}\phi \quad (2.23)$$

La cual puede escribirse en términos del calor latente,  $L$ , y la tensión superficial,  $\sigma$ . Considerando que nuestras nanopartículas son esféricas, el área es  $na^2$ , la longitud de la nanopartícula se escribe como  $4a\sqrt{n}$ , y la energía de formación de la nanopartícula queda como:

$$\Delta E = a^2 n \Delta H - 4a\sqrt{n}\sigma \quad (2.24)$$

donde podemos utilizar la relación entre el calor latente y la tensión superficial en términos de la energía de ligadura  $\phi$ :  $\Delta H = \frac{2\phi}{a^2}$  y  $\sigma = \frac{\phi}{2a}$ .

Durante el régimen de nucleación, la condición de la minimización de la energía libre obliga a que los átomos se segreguen y formen pequeños núcleos o nanopartículas. La geometría de las nanopartículas promediadas para nanopartículas grandes sugiere que su geometría debe ser compacta, ya que nanopartículas compactas poseen una energía total menor, siendo la configuración más probable, por lo que resulta razonable utilizar la relación entre el área superficial y el volumen de la esfera para obtener la energía total de formación de la nanopartícula.

En 1935, Becker y Döring derivaron la distribución de equilibrio de nanopartículas:

$$\frac{N_{r^*}}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{r^*}}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3}{3kT(\Delta G_v)^2}\right) \quad (2.25)$$

que es la probabilidad de encontrar una nanopartícula de radio  $r^*$  entre  $N$  átomos. En éste análisis se considera que las nanopartículas son esferas, por lo que la energía de una nanopartícula formada por  $n$  átomos se escribe como:

$$E_n = -n\Delta H + b\sigma n^{\frac{2}{3}} \quad (2.26)$$

donde  $b$  es una constante geométrica, y que para una esfera es:  $b = (3\Omega)^{\frac{2}{3}}(4\pi)^{\frac{1}{3}}$ ,  $\Omega$  es el volumen atómico que nos permite definir la energía por átomo de una nanopartícula de  $n$  átomos:

$$\frac{E_n}{n} = -\Delta H + b\sigma n^{-\frac{1}{3}} \quad (2.27)$$

Utilizando esto se calcula el cambio en la energía para una nanopartícula de  $n-1$  átomos cuando un átomo es removido:

$$\Delta E_n = E_n - E_{n-1} \approx -\Delta H + \frac{2}{3}n^{-\frac{1}{3}}b\sigma = \frac{dE_n}{dn} \quad (2.28)$$

La energía por átomo en una nanopartícula pequeña es más alta que la correspondiente en bulto para la fase de nucleación, y se incrementa conforme el número de átomos en la nanopartícula disminuye.

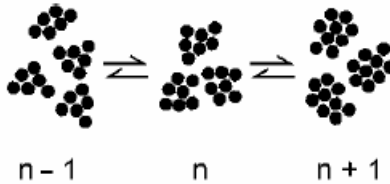


Figura 2.1: *Distribución de equilibrio de las nanopartículas.*

Basados en el modelo de *Cuasi-equilibrio para la tasa de cambio de fase de primer orden*, podemos escribir la tasa a la cual los átomos se unen a la red como:

$$R_n^+ = R_0^+ A_n \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (2.29)$$

donde  $Q$  puede ser igual a la energía de activación de la difusión o incluso cero cuando se alcanza el punto de fusión y éste rige el cambio de fase. Aquí,  $A_n$  representa la sección eficaz de captura ó área superficial de la nanopartícula.

La tasa a la cual átomos dejan la nanopartícula depende de la misma energía de activación más el cambio en la energía total debido a la pérdida de un átomo, esto se expresa como:

$$R_n^- = R_0^- A_n \exp \left[ -\frac{(Q - \Delta E_n)}{kT} \right] \quad (2.30)$$

Una nanopartícula posee una menor energía libre que un átomo en solitario, por lo que los átomos deben de poseer la suficiente energía para dejar la nanopartícula. La tasa a la cual átomos abandonan la nanopartícula posee este cambio en la energía como un factor de Boltzmann:

$$R_0^- \exp \left( -\frac{\Delta H}{kT_0} \right) \quad (2.31)$$

por lo que la tasa a la cual átomos llegan a la nanopartícula debe poseer un término semejante:

$$R_0^+ = R_0^- \exp \left( -\frac{\Delta H}{kT_0} \right) \quad (2.32)$$

por lo tanto,

$$R_n^+ = R_0^- A_n \exp \left( -\frac{\Delta H}{kT_0} - \frac{Q}{kT} \right) \quad (2.33)$$

Utilizando las ecuaciones 2.30 y 2.33, llegamos a la siguiente relación:

$$\frac{R_n^+}{R_n^-} = \exp \left( -\frac{\Delta H}{kT_0} - \frac{\Delta E_n}{kT} \right) = \exp \left( \frac{\Delta H}{kTV_m} \left[ \frac{T_0 - T}{T_0} \right] - \frac{2b\sigma}{3kT} n^{-\frac{1}{3}} \right) \quad (2.34)$$

En el presente modelo, no sólo existen nanopartículas, al mismo tiempo existen también átomos aislados, ya que el aumento de átomos en las nanopartículas se da únicamente por el flujo de un átomo a la vez. A partir de esto, una nanopartícula de  $n$  átomos es creada por la adición de un átomo a una nanopartícula de tamaño  $n-1$  o por la pérdida de un átomo para una nanopartícula con  $n+1$  átomos, por lo que la tasa de cambio  $N_n$  para nanopartículas de tamaño  $n$  es:

$$\frac{dN_n}{dt} = N_{n-1}R_{n-1}^+ + N_{n+1}R_{n+1}^- - N_nR_n^+ - N_nR_n^- \quad (2.35)$$

Existe una ecuación de este tipo para cada uno de los tamaños, quedando todas las ecuaciones acopladas. En general, dichas ecuaciones no se puede resolver para todas estas condiciones, mucho menos cuando se abre la posibilidad al intercambio de polímeros durante este proceso. Sin embargo, considerando la condición de equilibrio, no sólo se debe de cumplir  $dN_n/dt = 0$ , sino que el flujo neto de átomos a nanopartículas de tamaños  $n-1$  y  $n+1$  debe ser cero, por lo que:

$$N_{n-1}R_{n-1}^+ = N_nR_n^- \quad (2.36)$$

para cada valor de  $n$ .

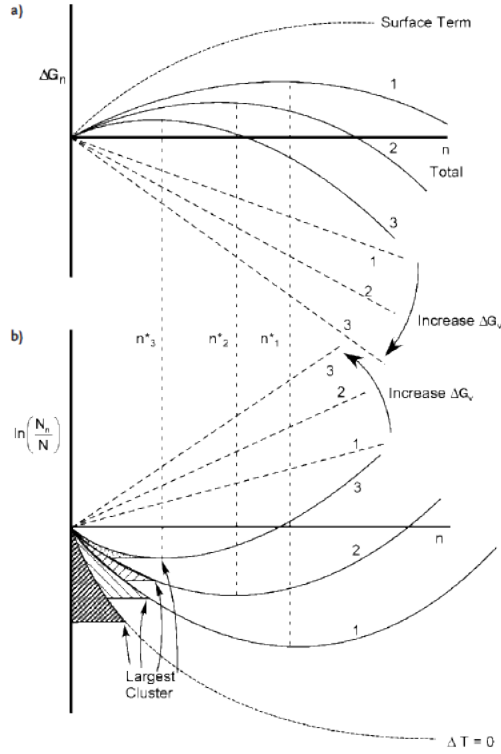


Figura 2.2: (a) Formación de la energía libre para una nanopartícula de  $n$  átomos, bosquejada para tres diferentes temperaturas; (b) Cantidad de nanopartículas conteniendo  $n$  átomos para las correspondientes 3 diferentes temperaturas [43].

En general, de esta expresión, para todos los valores posibles de  $n$ , resulta:

$$\begin{aligned} \frac{N_n}{N_1} &= \frac{R_1^+}{R_n^-} \prod_{i=2}^{n-1} \exp\left(\frac{\Delta H}{V_m kT} \left[\frac{T_0 - T}{T_0}\right] - \frac{2b\sigma}{3kT} i^{-\frac{1}{3}}\right) \\ &= \frac{R_1^+}{R_n^-} \exp\left[(n-2) \frac{\Delta H}{V_m kT} \left[\frac{T_0 - T}{T_0}\right] - \frac{2b\sigma}{3kT} \sum_{i=2}^{n-1} i^{-\frac{1}{3}}\right] \end{aligned} \quad (2.37)$$

Para valores de  $n$  muy grandes, se aproxima la suma por una integral, transformándose la última ecuación en:

$$\frac{N_n}{N} \approx \exp\left(\frac{n\Delta H}{V_m kT} \left[\frac{T_0 - T}{T_0}\right] - \frac{b\sigma n^{\frac{2}{3}}}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G_n}{kT}\right) \quad (2.38)$$

Los núcleos cuyo radio es igual al radio crítico son capaces de desaparecer o de crecer de igual manera, pudiendo calcular en ambos casos la tasa de nucleación,  $I$ , al multiplicar el núcleo crítico por la mitad de la tasa a la cual átomos se unen al núcleo crítico.

$$I = \frac{1}{2} R_{n^*}^+ N_{n^*} \quad (2.39)$$

La distribución del tamaño promedio de las nanopartículas no cambia en el tiempo, lo que aumenta con el tiempo es el número de partículas, por lo que [67, 68]:

$$I = K \exp^{-(\Delta G_c + \Delta G_a)/kT} \quad (2.40)$$

donde,

$$K = n_c n \nu_0 (a\sigma/9\pi kT) \quad \text{y} \quad \Delta G_c = 16\pi\sigma^3/3 (\Delta G_\nu)^2, \quad (2.41)$$

$\Delta G_c$  es la energía libre necesaria para formar un núcleo crítico,  $\Delta G_a$  es la energía libre de activación para cruzar la interfase,  $n_c$  es el número de moléculas en la superficie del núcleo,  $n$  es el número de moléculas por unidad de volumen en el sustrato,  $a$  es un factor geométrico y  $\nu_0$  es la frecuencia con la cuál los átomos cruzan el sustrato hacia la nanopartícula.

La teoría de la nucleación homogénea predice que la desviación de la distribución gaussiana de tamaños durante esta etapa de nucleación viene dada en este caso por:

$$\Delta R = (3kT/8\pi\sigma)^{\frac{1}{2}} \quad (2.42)$$

## 2.3. Cinética del crecimiento

Durante la nucleación el precipitado actúa como un sumidero del soluto que se difunde y  $S(t)$  comienza a disminuir, por ende, la supersaturación disminuye por debajo del valor mínimo y el número de núcleos o centros de crecimiento permanece constante, por lo que no aumenta la densidad de nanopartículas. Los átomos que permanecen libres en el sustrato, y que se pueden ver como satélites alrededor de la nanopartícula, son capaces de fluir hacia y desde la nanopartícula. Existiendo un radio de interacción que marca la región fuera de la nanopartícula donde ésta posee influencia sobre los monómeros.

Cuando el valor de  $S(t)$  está por debajo de  $S_c$ , la creación de nuevas nanopartículas es inhibido y el número de partículas ha alcanzado un valor estacionario. La difusión de monómeros por medio de las reacciones con la interfase de las nanopartículas deriva en el crecimiento de las nanopartículas.

La ecuación que refleja esto es:

$$C_p \frac{dR}{dt} = D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=R} + C_e \frac{dR}{dt} \quad (2.43)$$

donde  $C=C(r,t)$  es el campo de concentraciones en el sustrato que rodea a la nanopartícula,  $R(t)$  es el radio de la nanopartícula,  $D$  es el coeficiente de difusión volumétrica del soluto en el sustrato que se supone independiente [69],  $C_p$  es la concentración del soluto en la nanopartícula y  $C_c$  y  $C_\infty$  son las concentraciones justo antes del crecimiento y la concentración de equilibrio en el sustrato respectivamente.

Para resolver la ecuación 2.43 se utiliza la aproximación de un gradiente de concentraciones linealizado, considerando que la interacción entre las crecientes nanopartículas es despreciable debido a que la distancia entre ellas es mayor que su tamaño, obteniendo de esta forma el cambio del radio de la nanopartícula en función de la concentración [70]:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{KC_\infty\alpha}{R_C} \left( \frac{1 - R_C/R}{1 + \epsilon R} \right) \quad (2.44)$$

donde  $K$  es la razón constante para la integración superficial del monómero,  $\epsilon^{-1}$  es la longitud de apantallamiento, la cual compara la difusión de bulto al efecto de integración superficial,  $\epsilon$  es definido como:  $\epsilon = \frac{K}{(Dv)}$ , donde  $v$  es el volumen molecular del precipitado.  $C_s$  representa la solubilidad de bulto, y  $\alpha = 2\gamma v/k_B T$  es una longitud capilar,  $\gamma$  es la energía superficial líquido/partícula;  $R_C = \alpha/S$ ,  $S$  tomado como la saturación  $S(t)$ , representa el radio crítico por encima del cual una nanopartícula puede crecer y por debajo disolverse.

A partir de la expresión anterior se puede calcular el radio como función del tiempo, sin embargo, la ecuación 2.44 muestra que la transición de la interfase al crecimiento dependiente de la difusión, esta de hecho controlado por el producto  $\epsilon R$ , quedando el crecimiento limitado por la incorporación de monómeros en la superficie de la nanopartícula ( $\epsilon R \ll 1$ ) y a su vez, limitado por la difusión a radios mayores ( $\epsilon R \gg 1$ )

En ambos casos el número de nanopartículas permanece constante, y quedando el radio como función del tiempo de la siguiente manera:

$$R^2(t) = R_0^2 + 2 \frac{C_s - C_e}{C_p - C_e} D t \quad (2.45)$$

donde  $R_0$  es el valor del radio al tiempo  $t=0$ . Por lo que, si ignoramos el tamaño inicial de las nanopartículas, el tamaño de la nanopartícula debido al crecimiento se convierte en:

$$R(t) \approx \sqrt{2D \frac{C_s - C_e}{C_p - C_e} (t)}^{\frac{1}{2}} \quad (2.46)$$

que refleja la relación entre el tiempo de crecimiento con el aumento del radio, modulado por una constante y la difusión.

Al térmico del régimen de crecimiento, no quedan átomos disueltos en el sustrato, por lo que se da paso al régimen de Ostwald u *Ostwald Rippening o Coarsening*, el cual, debido a la minimización de la energía libre al aumentar de tamaño las nanopartículas, provoca que las nanopartículas de mayor tamaño comienzan a absorber a las nanopartículas de radios menores, hasta llegar a un estado de equilibrio, que resulta en una sola nanopartícula compuesta por todos los átomos del soluto. Cuando la supersaturación o cuando el coeficiente de difusión no son muy altos, es difícil observar el régimen de Ostwald, por lo que la evolución de las nanopartículas termina con el crecimiento de éstas.

# Capítulo 3

## Técnicas de análisis

En esta sección se discuten las diversas técnicas utilizadas para caracterizar las nanopartículas sintetizadas. El análisis por retrodispersión de Rutherford es una técnica que nos provee la distribución de los iones implantados en el zafiro y la difusión de los mismos después del tratamiento térmico; la segunda, es una técnica comúnmente utilizada para caracterizar la forma y el tamaño de las nanopartículas a partir de la modificación de las propiedades ópticas del zafiro. Ambas técnicas son técnicas de análisis no destructivas, esto quiere decir, que la muestra no es destruida o sus propiedades no son alteradas durante el análisis.

### 3.1. Espectrometría por retrodispersión de Rutherford

El objetivo del análisis por retrodispersión es el obtener información cuantitativa sobre la composición elemental de la muestra a partir de la interpretación apropiada del espectro de retrodispersión en términos de la distribución de átomos a una profundidad dada debajo de la superficie de la muestra. La retrodispersión genera una dependencia en la energía debida al número de átomos presentes a cierta profundidad [20].

Cuando iones ligeros son acelerados y hechos colisionar con una muestra sólida, algunos de estos iones llegan a ser retrodispersados por los átomos que componen a la muestra. Dichos iones retrodispersados pasan a través de un detector, generando una señal eléctrica que es procesada por medio de diferentes componentes electrónicos. El estado final de estos datos es el de un espectro digital, de aquí el nombre de espectrometría de retrodispersión.

### 3.1.1. Procesos físicos básicos

Aquellas partículas que sufren encuentros cercanos serán deflectadas debido a la enorme fuerza Coulombiana con la que se ven interactuando. Debido a que la energía con que son acelerados los iones no es lo suficientemente alta, se evita la posible reacción nuclear que se pudiera llevar a cabo mientras el ion interactúa con la muestra, todos los procesos serán colisiones del tipo elástico.

De hecho, el fenómeno será similar al de la colisión de dos esferas. Y la probabilidad de que una colisión sea posible viene dada por la sección eficaz diferencial  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ .

Sólo cuatro conceptos físicos básicos intervienen en la espectrometría de retrodispersión:

- La energía transferida del proyectil, es decir, el concepto del factor cinemático  $K$  y la capacidad de la percepción de la masa.
- La posibilidad de que ocurra la colisión, el concepto de sección eficaz y la capacidad de un análisis cuantitativo de la composición atómica.
- El concepto de la sección eficaz de frenamiento y la definición de una escala de profundidad.
- Fluctuación estadística de la pérdida de energía de un átomo moviéndose en un medio denso; es el concepto de la dispersión de la energía y la limitación de la resolución de la espectroscopía por retrodispersión.

#### Factor cinemático $K$

Cuando una partícula de masa  $M_1$  moviéndose con velocidad constante, colisiona con una partícula en reposo de masa  $M_2$ , se transferirá energía de la partícula en movimiento a la estacionaria.  $M_1$  puede visualizarse como el ion generado en el acelerador y  $M_2$  el átomo en el sustrato [15].

La solución del problema resulta de aplicar los principios de conservación de energía y de momento utilizados en el capítulo 1, quedando definido el factor cinemático como:

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2, \quad (3.1)$$

siendo  $K$  la razón entre la energía del ion antes y después de colisionar con el átomo en el sustrato.



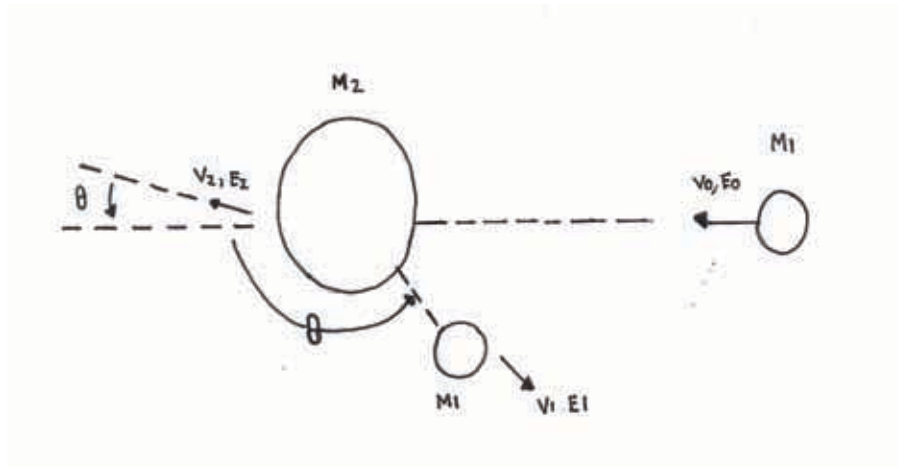


Figura 3.1: Diagrama de una colisión binaria.

### Sección eficaz de dispersión $\sigma$

La sección eficaz de dispersión es la medida de la frecuencia con que una colisión se lleva a cabo, como se mencionó en el primer capítulo, y el ion es dispersado un cierto ángulo  $\theta$ .

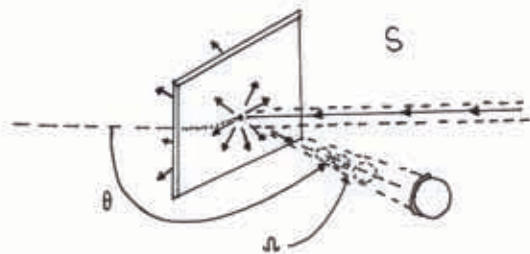


Figura 3.2: Imagen conceptual de la sección eficaz.

Sea  $Q$  es el número total de partículas que inciden sobre el sustrato y  $dQ$  el número de partículas que son registradas por el detector, entonces la sección eficaz diferencial  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  se define como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{Nt} \left[ \frac{dQ/d\Omega}{Q} \right], \quad (3.2)$$

siendo  $N$  la densidad volumétrica de átomos en el blanco,  $t$  el grosor de la muestra, y  $Nt$  el número de átomos por unidad de área. Debido a que el ángulo sólido  $d\Omega$  es lo suficientemente pequeño, se puede asegurar que el ángulo de dispersión  $\Theta$  queda bien definido, al igual que  $t$ , por lo que la energía de las partículas es virtualmente la misma a cualquier profundidad

de la muestra. Finalmente,  $Q$  debe ser lo suficientemente grande para que  $\frac{dQ}{Q}$  sea un valor bien determinado.

La sección eficaz de dispersión tiene unidades de área, pues se trata de una interpretación geométrica de la probabilidad de que una partícula dispersada resulte en una señal del detector.

El número total de partículas detectadas  $A$  queda expresado de la manera siguiente:

$$A = \sigma \Omega Q N t \quad (3.3)$$

A partir de estas condiciones se llega a la sección eficaz diferencial de dispersión obtenida por Rutherford:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}_c = \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_c \sin^2(\Theta_c/2)} \right]^2, \quad (3.4)$$

el subíndice  $c$  indica que los valores son tomados respecto a las coordenadas centro de masa.  $Z_1$  es el número atómico del ion con masa  $M_1$ ,  $Z_2$  es el número atómico del átomo del blanco con masa  $M_2$ ,  $e$  es la carga del electrón y  $E_c$  es la energía del ion inmediatamente antes de ser dispersado.

De la expresión de la sección eficaz de Rutherford se observan las siguientes dependencias:

- $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  es proporcional a  $Z_1^2$ .
- $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  es proporcional a  $Z_2^2$ , es decir, átomos pesados dispersan más eficientemente que los ligeros.
- $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  es proporcional al inverso cuadrado de la energía ( $\propto E^{-2}$ ).
- $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  es axialmente simétrico con respecto al eje del haz incidente.
- $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  es inversamente proporcional a la cuarta potencia de  $\sin(\theta/2)$  cuando  $M_1 \gg M_2$ .

A bajas energías, al colisionar el ion con el átomo del blanco aparece un apantallamiento debido al potencial inducido por los electrones; a energías suficientemente grandes, la distancia de mayor acercamiento se vuelve comparable con las dimensiones nucleares, y las fuerzas de corto alcance nucleares empiezan a influenciar el proceso de dispersión. En ambos casos aparecen desviaciones de la sección eficaz de dispersión de Rutherford.

### 3.1.2. Pérdida de energía

Mientras la partícula se abre camino por el blanco, éste lo va frenando y la energía cinética del ion decrece. La cantidad de energía perdida  $\Delta E$  por distancia atravesada  $\Delta x$  depende del tipo de proyectil, densidad y composición del blanco así como de la velocidad con la que viaja. A la pérdida de energía por unidad de longitud se le conoce como pérdida de energía específica:  $\frac{dE}{dx}$  y con energía  $E$  el haz incidente, se define como:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} = \frac{dE}{dx}(E) \quad (3.5)$$

Esta expresión es una cantidad positiva, por lo que la energía del ion a cualquier profundidad  $x$  dentro del sustrato se puede calcular como:

$$E(x) = E_0 - \int_0^x \frac{dE}{dx} dx \quad (3.6)$$

Esta representación  $\frac{dE}{dx}$  esta definida como función de la energía de entrada  $E$  y no de la profundidad  $x$ , por lo que no puede ser evaluada sin el conocimiento de la energía como función de  $x$ , i.e.  $E(x)$ . Para resolver la integral es necesario transformar a  $E$  como función de  $x$  de la siguiente manera:

$$dx = \frac{dx}{dE}(E) \cdot dE \quad (3.7)$$

La integral se reescribe entonces como:

$$x = \int_E^{E_0} \frac{dx}{dE} dE = \int_E^{E_0} \left( \frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (3.8)$$

Para el cálculo de  $x(E)$ , es necesario integrar alrededor de la función  $(\frac{dE}{dx})^{-1}$ . En general no se trata de un cálculo sencillo de realizar, por lo que se hace uso de diferentes aproximaciones.

### Escala de profundidad

En un evento de Retrodispersión, la energía de las partículas que inciden es  $E_0$ , por lo que la energía inmediatamente antes de la dispersión a una cierta profundidad  $x$  es  $E$ , justo después de la dispersión se convierte en  $KE$  y su energía cuando emerge de la muestra es  $E_1$ . Para este caso, la partícula incidente, emergente y la normal de la muestra, están contenidas en un plano, donde el ángulo de dispersión en el sistema de laboratorio viene dado por:  $\theta = 180^\circ - \theta_1 - \theta_2$ .

A partir de aquí, podemos relacionar la integral del camino del ion en el medio con la pérdida de energía de la siguiente forma:

$$\frac{x}{\cos \theta_1} = \int_{E_0}^{E_1} \frac{dE}{(dE/dx)} \quad (3.9)$$

$$\frac{x}{\cos \theta_2} = \frac{E_1}{KE} \frac{dE}{(dE/dx)} \quad (3.10)$$

La diferencia  $E_0 - E$  es la energía perdida a través del camino de ingreso en el material  $\Delta E_{in}$ ,  $KE - E_1$  es la pérdida de energía en el camino de salida del ion  $\Delta E_{out}$ . Para relacionar la energía  $E_1$  de la partícula detectada con la profundidad  $x$  a la cual es dispersada, es necesario poder determinar el valor de la energía justo antes de la dispersión el cual, no resulta ser un valor accesible experimentalmente, sólo  $E$  y  $E_1$  lo son, por lo que se debe encontrar a  $x$  como función de  $E_0$  y  $E_1$ . Para esto existen tres métodos:

1. Utilizar valores tabulados de  $\frac{dE}{dx}$  y realizar numéricamente la integración.
2. Suponer que  $\frac{dE}{dx}$  es constante sobre una cierta trayectoria, realizar la integración y eliminar el valor  $E$ .
3. Aproximar el comportamiento de  $\frac{dE}{dx}$  por medio de una función analítica integrable.

### Factor de pérdida de energía [S] y el factor de la sección eficaz de frenamiento [ $\varepsilon$ ]

Suponiendo el valor de  $\frac{dE}{dx}$  constante a través del camino de entrada y salida del ion en la muestra, se reducen las anteriores integrales a:

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx}_{in} \quad (3.11)$$

y,

$$E_1 = KE - \frac{x}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx}_{out} \quad (3.12)$$

Eliminando  $E$  de ambos términos nos queda:

$$KE - E_1 = \left[ \frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx}_{in} + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx}_{out} \right] x \quad (3.13)$$

La energía  $KE_0$  es el borde del espectro de dispersión y corresponde a la energía de las partículas dispersadas por los átomos superficiales de la muestra, el valor  $E_1$  es la energía medida para una partícula dispersada por un átomo a cierta profundidad  $x$ . Introduciendo  $\Delta E = KE_0 - E_1$  como la diferencia de energía, se redefine la escala de profundidad como:

$$\Delta E = [S]x, \quad (3.14)$$

donde,

$$[S] = \left[ \frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx}_{in} + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx}_{out} \right] \quad (3.15)$$

recibe el nombre *factor de pérdida de energía o factor S* y posee la propiedad de ser lineal. Lo anterior se puede reescribir a partir de un conjunto de ecuaciones que dependen de las secciones eficaces de frenamiento en vez de  $\frac{dE}{dx}$ , quedando:

$$\Delta E = [\varepsilon]Nx \quad (3.16)$$

donde,

$$[\varepsilon] = \left[ \frac{K}{\cos \theta_1} \varepsilon_{in} + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon_{out} \right] \quad (3.17)$$

es también llamado *factor de la sección eficaz de frenamiento o factor*  $[\varepsilon]$ .

### Energía $E$ antes de la dispersión

La importancia de  $E$  no radica únicamente en el cálculo de  $[S]$  y de  $[\varepsilon]$ , sino también la variación de la sección eficaz  $\sigma(E)$  de dispersión a cierta profundidad.

Para determinarlo existe un método iterativo, el cuál comienza con la aproximación de la energía superficial para el cual  $\bar{E}_{in} = E_0$  y  $\bar{E}_{out} = KE_0$ , y establece  $[S] = [S_0]$  ó  $[\varepsilon] = [\varepsilon_0]$  para obtener una profundidad  $x$  que representa la aproximación a orden cero a la cuál la dispersión ocurre:

$$\Delta E = [S]x, \quad \text{donde } \Delta E = E - E_1 \quad (3.18)$$

Se calcula una energía  $E$  de orden cero utilizando  $\frac{dE}{dx}$  o  $\varepsilon$  evaluado en  $E_0$ .

Con este valor de  $E$ , se obtiene una mejora en los cálculos de  $\bar{E}_{in}$  y  $\bar{E}_{out}$  con ayuda de las siguientes ecuaciones:

$$\bar{E}_{in} = \frac{1}{2}(E + E_0) \quad (3.19)$$

y

$$\bar{E}_{out} = \frac{1}{2}(E_1 + KE) \quad (3.20)$$

Estas mejoras definen una aproximación a primer orden de  $[S]$  ó  $[\varepsilon]$ . Este proceso puede seguir siendo iterado hasta conseguir mejores aproximaciones de  $x$ ,  $E$  y de  $[S]$  ó  $[\varepsilon]$ . Éste método converge rápidamente, por lo que se puede establecer una escala precisa de profundidad.

### 3.1.3. Altura del espectro de energía

El número de cuentas  $H_i$  en el canal  $i$  de ancho  $\mathcal{E}$  se encuentra determinado por dos factores: el espesor  $\tau_i$  y el número de centros de dispersión en la capa de espesor  $\tau_i$

De ésta forma, el número total de partículas detectadas en el canal  $i$  es  $H_i = \sigma(E_i)\Omega Q N \tau_i$ , donde  $\sigma(E_i)$  es la sección eficaz transversal diferencial evaluado para la energía  $E_i$  promediado sobre el ángulo sólido  $\Omega$  subtendido por el detector,  $Q$  es el número total de partículas que inciden en la muestra, y  $N$  es la densidad atómica del sustrato. Si la incidencia del haz no es normal ( $\Theta_1 > 0$ ), la trayectoria del haz a través del bloque  $i$  tiene una longitud  $\frac{\tau_i}{\cos \Theta}$ , en vez de  $\tau_i$ , incrementándose el número de átomos por unidad de área, para este caso tenemos [20, 21]:

$$H_i = \sigma(E_i)\Omega Q N \tau_i / \cos \theta_1 \quad (3.21)$$

El subíndice  $i$  sirve para referirse a la capa específica  $i$  y su correspondiente canal  $i$  con energía  $E_{1,i}$  del analizador del multicanal, es posible deshacerse del subíndice  $i$  y reescribir la anterior ecuación de la siguiente forma:

$$H(E_1) = \sigma(E)\Omega Q N \tau / \cos \theta_1 \quad (3.22)$$

La sección eficaz  $\sigma$  es entonces una función de la variable continua  $E$ , energía inmediatamente después de la dispersión a cualquier profundidad  $x$ . De igual forma,  $H$  es función de la variable continua  $E_1$ , la energía de la partícula detectada en el intervalo de energía  $\mathcal{E}$ , el ancho de energía de un canal en el multicanal. Hay que tener muy en claro que  $\mathcal{E} \neq \mathcal{E}'$ , ya que,  $\mathcal{E}'$  es la diferencia de energías entre una partícula dispersada entre las dos caras de la película de grosor  $\tau$ .

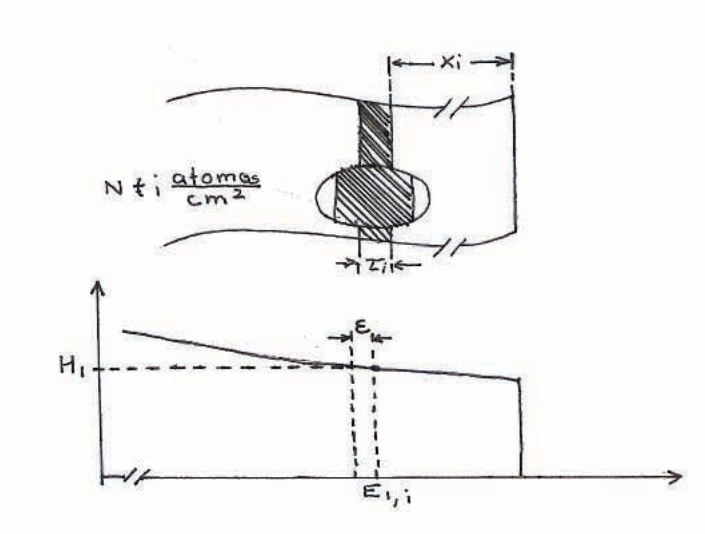


Figura 3.3: Altura correspondiente a una región a una cierta profundidad, donde se muestra que el ancho del canal corresponde a un pequeña región de anchura  $\tau$  de la muestra.

Por lo que lo anterior se reescribe de la siguiente forma:

$$\mathcal{E}' = [\epsilon(\mathcal{E})] \mathcal{N} \tau \quad (3.23)$$

donde:

$$[\varepsilon(E)] = \frac{K}{\cos \theta_1} \varepsilon(E) + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon(KE) \quad (3.24)$$

Despejando y sustituyendo:

$$H(E_1) = \sigma(E) \Omega Q (\mathcal{E}' / [\varepsilon(\mathcal{E})] \cos \theta_\infty) \quad (3.25)$$

$\mathcal{E}'$  no es un valor experimentalmente accesible, mientras que  $\mathcal{E}$  si lo es, por lo que es necesario expresar  $\mathcal{E}'$  en términos de  $\mathcal{E}$ . Esto se logra utilizando la ecuación que relaciona la pérdida de energía a través del camino de salida:

$$Nx / \cos \theta_2 = \frac{E_1}{KE} dE / \varepsilon \quad (3.26)$$

Ya que el grosor de la capa del material  $\tau$  es muy delgado comparado con la profundidad a la cuál se lleva a cabo la dispersión, el camino de salida es esencialmente el mismo para ambas partículas y convirtiéndose el lado derecho de la igualdad en:

$$\frac{E_1}{KE} dE / \varepsilon = \frac{E_1 - \mathcal{E}}{KE - \mathcal{E}'} dE / \varepsilon \quad (3.27)$$

Por hipótesis,  $\mathcal{E}$  y  $\mathcal{E}'$  son valores pequeños en comparación con  $KE$  y  $E_1$ , por lo que es posible tratarlos como diferenciales, por lo que:  $\mathcal{E} / \varepsilon(\mathcal{E}_\infty) = \mathcal{E}' / \varepsilon(\mathcal{KE})$ , es decir,

$$\mathcal{E}' / \mathcal{E} = \varepsilon(\mathcal{KE}) / \varepsilon(\mathcal{E}_\infty) \quad (3.28)$$

La ecuación para la altura del espectro se transforma en:

$$H(E_1) = \sigma(E) \Omega Q \frac{\mathcal{E}}{[\varepsilon(E)] \cos \theta_1} \frac{\varepsilon(KE)}{\varepsilon(E_1)} \quad (3.29)$$

### 3.1.4. Muestras multicomponentes

Debido a la geometría de la retrodispersión, una partícula penetrando una muestra a una profundidad  $x$  conlleva una pérdida de energía a través del camino de entrada, sin embargo, cuando la muestra está compuesta por más de un elemento, se presentan dos principales diferencias con el caso elemental:

- Mientras las partículas penetran la muestra pierden energía como resultado de la interacción con más de un elemento, por lo tanto, la sección eficaz de frenamiento depende de la composición de la muestra.

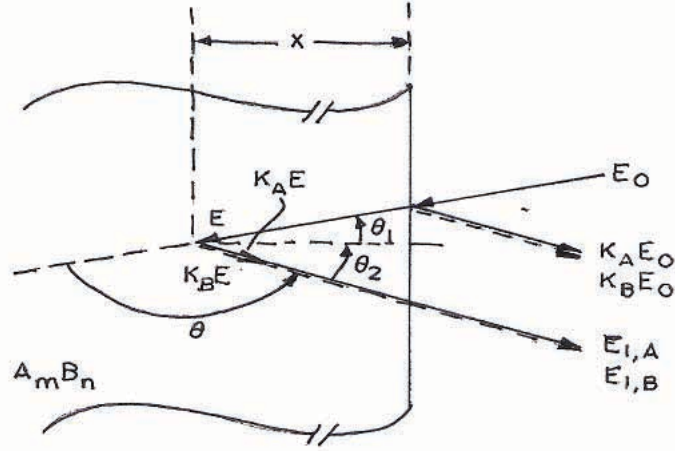


Figura 3.4: *Dispersión por parte de una muestra compuesta por dos diferentes especies.*

- Cuando la partícula con energía  $E$  sea retrodispersada a una determinada profundidad dentro de la muestra, el valor del factor cinemático  $K$  y la sección eficaz de dispersión  $\sigma$  dependerán de la masa particular del átomo con el cual colisione.

Supongamos una muestra compuesta por dos elementos diferentes, la pérdida de energía entre partículas dispersadas en la superficie y a una profundidad  $x$  puede tener dos valores diferentes:  $\Delta E_A$  y  $\Delta E_B$ , dependiendo de la partícula responsable de dispersar el ion. Esto se puede ver de forma análoga al caso de un solo elemento:

$$\Delta E_A = [\varepsilon]_A^{AB} N^{AB} x \quad (3.30)$$

y,

$$\Delta E_B = [\varepsilon]_B^{AB} N^{AB} x \quad (3.31)$$

Donde,

$$[\varepsilon]_A^{AB} = \frac{K_A}{\cos \theta_1} \varepsilon_{in}^{AB} + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon_{out,A}^{AB}, \quad (3.32)$$

$$[\varepsilon]_B^{AB} = \frac{K_B}{\cos \theta_1} \varepsilon_{in}^{AB} + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon_{out,B}^{AB}, \quad (3.33)$$

A partir de estas expresiones, al igual que como se realizó para un material compuesto por un solo átomo, podemos obtener aproximaciones de  $[\varepsilon]$ .

### Adición lineal de las Secciones Eficaces de Frenamiento

Cuando el sustrato está compuesto por átomos de diferentes tipos, es necesario tomar en consideración que la sección eficaz se modificará debido a la presencia de dichos átomos.



La adición de las secciones eficaces se puede definir por medio de la siguiente suposición: la pérdida de energía de un ion en un medio compuesto de varios tipos de átomos es la suma de las pérdidas debido a cada átomo que lo constituye promediados por su abundancia en el compuesto, ya que las interacciones entre el ion y los átomos en el blanco son binarias, es decir, que sólo interacciona el ion con un átomo a la vez, despreciando las interacciones con los átomos que los rodean. Ésta regla se conoce como la *Regla de Bragg*, y establece que la sección eficaz  $\varepsilon^{A_m B_n}$  para una molécula  $A_m B_n$  o una mezcla con una composición equivalente está dada por:

$$\varepsilon^{A_m B_n} = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B \quad (3.34)$$

Donde  $\varepsilon^A$  y  $\varepsilon^B$  son las secciones eficaces de frenamiento de los componentes atómicos A y B. Análogamente se define la pérdida específica de energía de un compuesto, con densidad volumétrica  $N^{A_m B_n}$  como:

$$dE^{A_m B_n}/dx = N^{A_m B_n} \varepsilon^{A_m B_n} \quad (3.35)$$

### Altura del espectro energía

Éste espectro de energía consiste de una superposición de dos señales generadas por los elementos A y B en el sustrato. El borde de cada señal está definido por el factor cinemático  $K$  de cada uno de los dos elementos. Si  $H_A(E_A)$  y  $H_B(E_B)$  son las señales detectadas con energía  $E_1$  antes de ser dispersado por los elementos A y B por separado, la altura total del espectro  $H$ , en general, viene dada por la expresión:

$$H(E_1) = H_A(E_1) + H_B(E_1) \quad (3.36)$$

El cálculo de la altura del espectro  $H(E_1)$  para partículas detectadas con energía  $E_1$  es complicado por el hecho de que señales generadas por los átomos A y B poseen diferentes escalas de profundidad, es decir, partículas detectadas con energía  $E_1$  son dispersadas por A a una profundidad  $x_A$ , mientras que aquellos dispersados por átomos B provienen de una profundidad  $x_B \neq x_A$ . Las energías  $E_A$  y  $E_B$  de las partículas inmediatamente después de ser dispersadas diferirán, por lo que análogamente al caso de una muestra elemental, la altura de cada señal se escribe como:

$$H_A(E_1) = \sigma(E_A) \Omega m (\mathcal{E}' / [\varepsilon(\mathcal{E}_A)]_A^{AB} \cos \theta_\infty) \quad (3.37)$$

y

$$H_B(E_1) = \sigma(E_B) \Omega n (\mathcal{E}' / [\varepsilon(\mathcal{E}_B)]_B^{AB} \cos \theta_\infty) \quad (3.38)$$

Donde  $\mathcal{E}'_A$  y  $\mathcal{E}'_B$  son los intervalos de energía subtendidos por las partículas inmediatamente antes de dispersarse dentro de la capa del material de grosor  $\tau_A$  y  $\tau_B$  a una profundidad  $x_A$

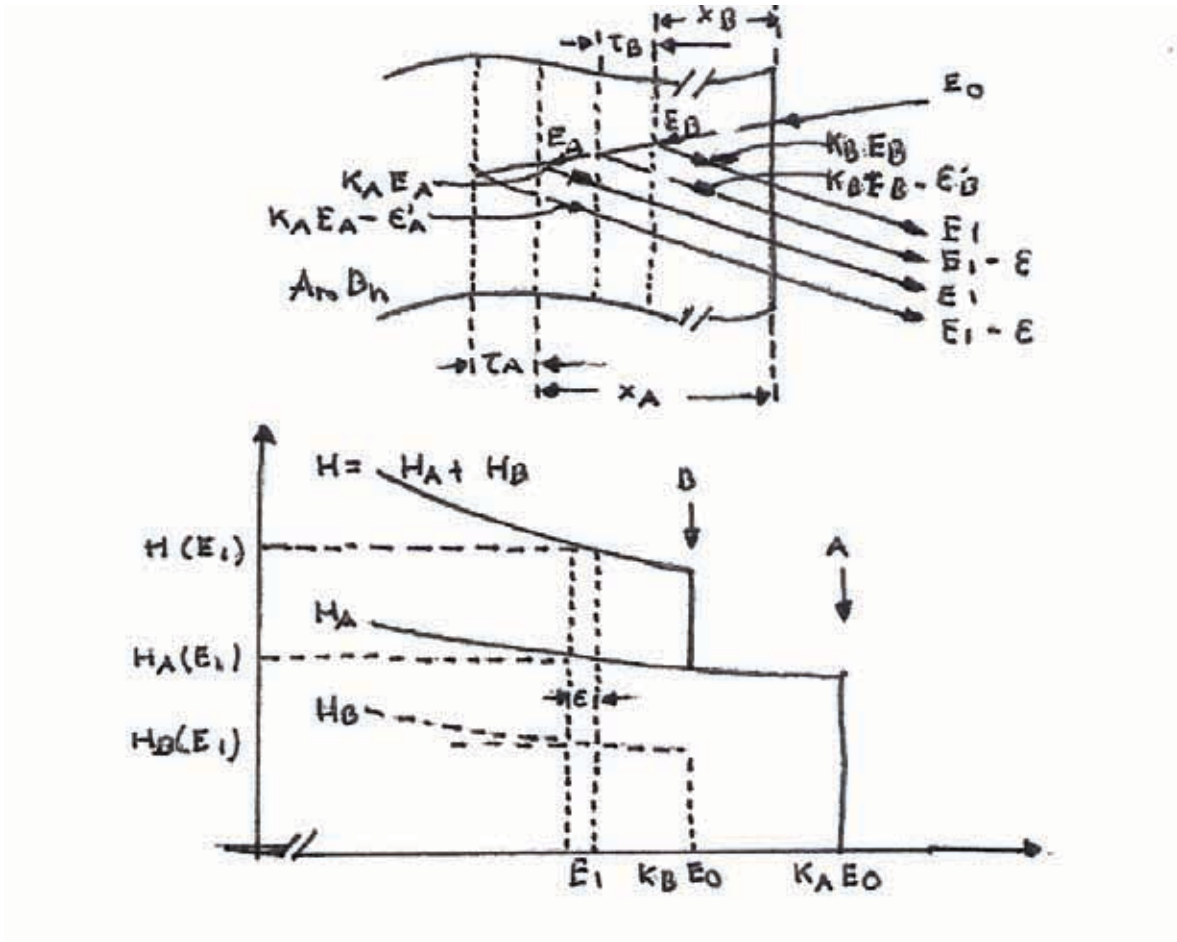


Figura 3.5: Diagrama de la Retrodispersión de una muestra compuesta por dos especies diferentes a cierta profundidad y su correspondiente altura del espectro de Retrodispersión de Rutherford para la correspondiente muestra multicomponente, donde se visualiza el efecto de adición de alturas.

y  $x_B$ . Siguiendo el mismo procedimiento que en el caso elemental, las ecuaciones para las alturas se convierten en:

$$H_A(E_1) = \sigma_A(E_A) \Omega Q m \frac{\mathcal{E}}{[\epsilon(E_A)]_A^{AB} \cos \theta_1} \frac{\epsilon^{AB}(K_A E_A)}{\epsilon^{AB}(E_1)}, \quad (3.39)$$

$$H_B(E_1) = \sigma_B(E_B) \Omega Q n \frac{\mathcal{E}}{[\epsilon(E_B)]_B^{AB} \cos \theta_1} \frac{\epsilon^{AB}(K_B E_B)}{\epsilon^{AB}(E_1)}, \quad (3.40)$$

Los cambios principales en comparación con las alturas superficiales son debido a las variaciones en la sección eficaz  $\sigma_A$  y  $\sigma_B$  y de los factores de la sección eficaz de frenamiento  $[\epsilon]_A^{AB}$  y  $[\epsilon]_B^{AB}$  con la energía.

## Impurezas distribuidas en profundidad en una muestra elemental

Cuando su concentración es lo suficientemente baja para despreciar su contribución al poder de frenamiento, el cálculo del número  $Nt$  de las impurezas por centímetro cuadrado se realiza directamente, a partir del área de la señal  $A$  por el número total de cuentas integrado sobre la región de interés:

$$A_i = \sigma_i \Omega Q (Nt)_i \quad (3.41)$$

o del grueso de la señal del blanco del sustrato como referencia, combinando la ecuación anterior y la ecuación 3.29 se reescribe la dosis de la impureza como:

$$(Nt)_c = \frac{A_c \sigma_A(E) \mathcal{E}}{H_A \sigma_c(E) [\varepsilon]_A} \quad (3.42)$$

donde,  $c$  representa el elemento implantado tratado como una impureza, y  $A$  el elemento que compone a la muestra.

La máxima concentración de la impureza  $c$  en la muestra  $A$  puede ser estimada de la altura del pico de la señal de la impureza:

$$\frac{N_c}{N_A} = \frac{H_c \sigma_A(E) [\varepsilon]_c^A}{H_A \sigma_c(E) [\varepsilon]_A^A} \quad (3.43)$$

fórmula que permite el cálculo de la máxima densidad de la impureza en la red.

El perfil de concentración se obtiene utilizando el factor de la sección eficaz de frenamiento  $[\varepsilon]_c^A$ , que proporciona una conversión de energía por profundidad en la muestra.

A partir del corrimiento en la posición del máximo para  $c$  es posible calcular, en el caso de iones implantados, el alcance esperado por medio de:

$$N_A R_p = \Delta E / [\varepsilon]_c^A \quad (3.44)$$

Cuando la distribución de la implantación es Gaussiana, el perfil de profundidad puede describirse por medio de un alcance esperado  $R_p$  y una dispersión del alcance  $\Delta R_p$ , que es la desviación estándar de la distribución Gaussiana con la profundidad. La desviación estándar puede relacionarse con el  $FWHM$  de la distribución Gaussiana por medio de:

$$FWHM = 2(2\ln 2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Desviación estándar}) = 2,355 \quad (\text{Desviación estándar}) \quad (3.45)$$

Debido a que la energía del haz no es homogénea y existen pequeñas variaciones, debemos de descomponer el valor  $FWHM$ , tomando en cuenta la resolución del sistema y la dispersión de la energía para obtener un valor  $FWHM$  correcto, suponiendo que todas las distribuciones son Gaussianas, queda:

$$FWHM_{(corregida)} = [(FWHM)_{medida}^2 \quad (\text{Resolución})^2 \quad (\text{Dispersión})^2]^{\frac{1}{2}} \quad (3.46)$$

Este valor representa la verdadera dispersión de la impureza  $c$  en la escala de energía.

Con ayuda del programa RUMP[62, 63], que calcula por métodos numéricos los valores del frenamiento nuclear y electrónico, se obtiene el espectro teórico que se ajusta mejor a los valores experimentales el cual nos prevé de los perfiles de concentración, del alcance esperado, la distribución de los iones implantados, y la concentración de los elementos que componen a nuestra muestra.

## 3.2. Absorción óptica

La dispersión de ondas electromagnéticas por cualquier sistema esta relacionado con la heterogeneidad del sistema. Resulta interesante, que sin importar el tipo de heterogeneidad, la física detrás de este fenómeno es la misma en todos los sistemas.

Consideremos la idea de que la materia está compuesta por cargas eléctricas discretas. Cuando un electrón, un átomo o una molécula son iluminados por una onda electromagnética, las cargas eléctricas en el obstáculo se acoplan a un movimiento oscilatorio debido al campo eléctrico de la onda incidente. Se producen cargas eléctricas aceleradas que radían energía electromagnética en todas direcciones. A ésta segunda radiación se le conoce como *radiación dispersada* por el obstáculo, de tal manera que la siguiente relación se cumple [13]:

$$\text{Dispersión} = \text{Excitación} + \text{Reirradiación}$$

Las cargas elementales excitadas pueden transformar parte de la energía electromagnética incidente en energía de otro tipo, por ejemplo, en energía térmica; a éste proceso se le conoce como absorción. La dispersión y la absorción no son procesos del todo independientes; se conoce como *Extinción* a la atenuación de una onda electromagnética por absorción y dispersión mientras atraviesa un medio en particular, por lo que la expresión anterior la podemos reescribir de la siguiente forma:

$$\text{Extinción} = \text{Absorción} + \text{Dispersión};$$

El problema en el cual nos centraremos es en la interacción de una onda electromagnética plana con una esfera inmersa en un sistema homogéneo. Supondremos además, que está compuesta por materia que puede ser descrita en cada punto en términos macroscópicos, es decir, las propiedades ópticas de la partícula se pueden describir completamente por medio de la función dieléctrica compleja dependiente de la frecuencia. A partir de donde se calculará la dispersión y absorción por partículas aisladas.

### 3.2.1. Ecuaciones de Maxwell

La absorción y la dispersión de la luz por pequeñas partículas se puede tratar como un problema de la teoría electromagnética clásica, siempre y cuando las nanopartículas sean lo suficientemente grandes, pero lo suficientemente pequeñas como para observar una gran dependencia de sus propiedades físicas con el tamaño, forma y ambiente del sistema donde se encuentran.

La respuesta de un sistema a un campo electromagnético externo se obtiene resolviendo las ecuaciones de Maxwell en un medio material para las condiciones de frontera adecuadas. Supongamos que la onda electromagnética incidente es una onda armónica plana, es decir [12],

$$E = E_0 \exp(ik \cdot x - i \omega t), \quad (3.47)$$

$$H = H_0 \exp(ik \cdot x - i \omega t), \quad (3.48)$$

siendo  $k$  el vector de onda apropiado; al pedir que éstos campos cumplan con las ecuaciones de Maxwell y las correspondientes ecuaciones de onda para el campo eléctrico y magnético, se obtiene:

$$\nabla^2 E + k^2 E = 0, \quad (3.49)$$

$$\nabla^2 H + k^2 H = 0, \quad (3.50)$$

donde  $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$ .

### 3.2.2. Teoría de Mie

En 1908, Gustav Mie estudió la radiación electromagnética dispersada por una esfera, homogénea, isotrópica, de radio arbitrario, y cuya respuesta óptica es lineal [72]. Consideró una onda plana de longitud de onda arbitraria y las ecuaciones vectoriales de onda, pidiendo que cumplan [12, 13]:

$$\nabla \cdot E = 0, \quad (3.51)$$

$$\nabla \cdot H = 0 \quad (3.52)$$

Una forma de simplificar el problema y resolverlo es considerar la siguiente función vectorial:

$$M = \nabla(c \cdot), \quad (3.53)$$

dada una función escalar  $c$  y un vector constante arbitrario  $c$ . Entonces  $M$  cumple con ser libre de divergencia y considerando diferentes identidades vectoriales, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\nabla^2 M + k^2 M = \nabla [c(\nabla^2 c + k^2 c)], \quad (3.54)$$

por lo que  $M$  satisface la ecuación vectorial de onda si  $\psi$  es una solución de la ecuación escalar de onda.

Se construye otra función vectorial a partir de  $M$  de la siguiente forma:

$$N = \frac{M}{k}, \quad (3.55)$$

que posee divergencia cero, satisface la ecuación vectorial de onda y cumple la siguiente relación:

$$N = kM. \quad (3.56)$$

Entonces,  $M$  y  $N$  poseen las mismas propiedades de un campo electromagnético, y el problema se reduce a encontrar la función escalar  $\psi$  que resuelva la ecuación escalar de onda. La función  $\psi$  es una función generadora para los armónicos vectoriales  $M$  y  $N$ , donde al vector  $c$  se le conoce como *guía o vector piloto*.

La función  $\psi$  depende de la simetría del problema, sin embargo, la elección del vector piloto  $c$  resulta menos obvia. Para el cálculo de la dispersión debida a pequeñas esferas se considera el radio vector  $r$  de tal forma que:

$$M = ( \quad (r) ), \quad (3.57)$$

donde,  $M$  es una solución a la ecuación vectorial de onda en coordenadas esféricas. Cabe destacar que  $M$  es tangencial en todos lados a cualquier esfera  $|r| = cte$  (i.e.  $r \cdot M = 0$ ).

Y entonces, la ecuación escalar de onda a resolver en coordenadas esféricas es:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin^2 \theta \frac{d\psi}{d\theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{d^2 \psi}{d\phi^2} + k^2 \psi = 0. \quad (3.58)$$

aplicando la técnica de separación de variables se expresa la solución de la forma:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi), \quad (3.59)$$

que al sustituirse en la ecuación escalar de onda genera tres diferentes ecuaciones:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + m^2 R = 0, \quad (3.60)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[ n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0, \quad (3.61)$$

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + k^2 r^2 R - n(n+1) R = 0, \quad (3.62)$$

donde las constantes de separación  $m$  y  $n$  se determinan por condiciones que  $\psi$  debe cumplir.

El resultado son las funciones que satisfacen la ecuación escalar de onda en coordenadas esféricas:

$${}_{pmn} = \cos m \ P_n^m(\cos \theta) z_n(kr), \quad (3.63)$$

$${}_{imn} = \sin m \ P_n^m(\cos \theta) z_n(kr), \quad (3.64)$$

donde  $z_n$  es cualquiera de las funciones esféricas de Bessel. Finalmente, los vectores armónicos esféricos generados por estas últimas dos funciones son:

$$M_{pmn} = \begin{pmatrix} r & pmn \end{pmatrix}, \quad M_{imn} = \begin{pmatrix} r & imn \end{pmatrix}, \quad (3.65)$$

$$N_{pmn} = \frac{M_{pmn}}{k}, \quad N_{imn} = \frac{M_{imn}}{k} \quad (3.66)$$

Calculando la expansión de una onda plana como un vector en función de los armónicos esféricos, se considera a una onda con polarización en la dirección  $x$  dispersada, y que en coordenadas esféricas se escribe como:

$$E_i = E_0 e^{ikr \cos \theta} \hat{e}_x, \quad (3.67)$$

donde,

$$\hat{e}_x = \sin \theta \cos \varphi \hat{e}_\theta + \cos \theta \cos \varphi \hat{e}_\varphi - \sin \varphi \hat{e}_\varphi, \quad (3.68)$$

para una esfera arbitraria. Ahora, tenemos que expandirla en términos de los armónicos esféricos de la siguiente manera:

$$E_i = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=m}^{\infty} (B_{pmn} M_{pmn} + B_{imn} M_{imn} + A_{pmn} N_{pmn} + A_{imn} N_{imn}) \quad (3.69)$$

Aplicando la teoría Sturm-Liouville, se encuentra la forma de dichos coeficientes a partir de las propiedades de cada una de las funciones especiales:

$$B_{pmn} = \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} E_i \cdot M_{pmn} \sin \theta d\theta d\varphi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |M_{pmn}|^2 \sin \theta d\theta d\varphi}, \quad (3.70)$$

relaciones similares aparecen para  $B_{imn}$ ,  $A_{pmn}$  y  $A_{imn}$ .

Utilizando las relaciones que cumplen cada una de las funciones especiales se llega a que los coeficientes  $B_{pmn} = A_{imn} = 0$  para todos los valores. Algo similar sucede con los otros dos coeficientes restantes, salvo para el caso  $m = 1$ . Debido a que  $y_n$  se indetermina en el origen, el superíndice (1) aclarará que se trata de  $j_n$ . La expansión se transforma en este caso en:

$$E_i = \sum_{n=1}^{\infty} B_{i1n} M_{i1n}^{(1)} + A_{p1n} N_{i1n}^{(1)}. \quad (3.71)$$

Haciendo uso de las propiedades de los polinomios asociados de Legendre, la expansión de una onda plana en términos de los armónicos esféricos queda de la siguiente forma:

$$E_i = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} M_{i1n}^{(1)} - iN_{p1n}^{(1)} . \quad (3.72)$$

aplicando el rotacional podemos calcular  $H_i$ :

$$H_i = -\frac{k}{\mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} M_{p1n}^{(1)} + iN_{i1n}^{(1)} \quad (3.73)$$

De igual forma, se expande el campo electromagnético dispersado  $(E_s, H_s)$  y el campo dentro de la esfera  $(E_1, H_1)$  en armónicos esféricos. Considerando las condiciones de frontera, tenemos que ambos campos deben de cumplir:

$$(E_i + E_s - E_1) - e_r = (H_i + H_s - H_1) - \hat{e}_r = 0. \quad (3.74)$$

En el caso del campo electromagnético interno, se busca que las funciones sean definidas en el origen, por lo que sólo se consideran las funciones  $j_n(k_1 r)$  como parte de las soluciones, donde  $k_1$  es el número de onda en la esfera, llegando de forma similar a:

$$E_1 = \sum_{n=1}^{\infty} E_n - c_n M_{i1n}^{(1)} - i d_n N_{p1n}^{(1)} , \quad (3.75)$$

$$H_1 = \frac{k_1}{\mu_1} \sum_{n=1}^{\infty} E_n - d_n M_{p1n}^{(1)} + i c_n N_{i1n}^{(1)} , \quad (3.76)$$

donde,  $E_n = i^n E_0 (2n+1)/n(n+1)$  y  $\mu_1$  es la permeabilidad de la esfera.

Fuera de la esfera  $j_n$  y  $y_n$  son funciones bien definidas, por lo que la expansión comprenderá ambas funciones. Tras hacer un análisis del comportamiento a largas distancias de las funciones esféricas de Henkel descubrimos que sólo  $h_n^{(1)}$  puede formar parte de las funciones generadoras. Repitiendo el método original, se llega a las siguientes expresiones:

$$E_s = \sum_{n=1}^{\infty} E_n - i a_n N_{p1n}^{(3)} - b_n M_{i1n}^{(3)} , \quad (3.77)$$

$$H_s = \sum_{n=1}^{\infty} E_n - i b_n N_{i1n}^{(3)} + a_n M_{p1n}^{(3)} , \quad (3.78)$$

donde el superíndice (3) nos indica que estamos trabajando con las funciones  $h_n^{(1)}$  en vez de  $j_n$ .



### 3.2.3. Coeficientes de dispersión y secciones eficaces

Para cada valor de  $n$  existen cuatro coeficientes desconocidos  $a_n$ ,  $b_n$ ,  $c_n$  y  $d_n$ . Para determinarlos se hace uso de cuatro ecuaciones independientes que aparecen debido a la aplicación de las condiciones de frontera para cada componente cuando  $r = a$ , es decir [27],

$$E_i + E_s = E_1, \quad E_i + E_s = E_1, \quad (3.79)$$

$$H_i + H_s = H_1, \quad H_i + H_s = H_1, \quad (3.80)$$

De las condiciones de ortogonalidad de las funciones  $\sin$  y  $\cos$ , y de sustituir los valores que ya calculamos para cada campo, se llegan a las siguientes cuatro relaciones:

$$j_n(mx)c_n + h_n^{(1)}(x)b_n = j_n(x) \quad (3.81)$$

$$\mu[mxj_n(mx)]'c_n + \mu_1[xh_n^{(1)}(x)]'b_n = \mu_1[xj_n(x)] \quad (3.82)$$

$$\mu mj_n(mx)d_n + \mu_1 h_n^{(1)}(x)a_n = \mu_1 j_n(x) \quad (3.83)$$

$$[mxj_n(mx)]'d_n + m[xh_n^{(1)}(x)]'a_n = m[xj_n(x)]' \quad (3.84)$$

donde la prima representa la derivada respecto al argumento y se introduce el término parámetro de tamaño  $x$  y el índice de refracción relativo  $m$  como:

$$x = ka = \frac{x Na}{k}, \quad m = \frac{k_1}{k} = \frac{N_1}{N}, \quad (3.85)$$

y  $N_1$  y  $N$  son los índices de refracción de la partícula y del medio respectivamente.

Al resolver las ecuaciones para encontrar los valores de los coeficientes de dispersión se utilizan las funciones de Riccati-Bessel, tomando la permeabilidad de la partícula y la del medio como la misma, se llega al siguiente valor de los coeficientes de dispersión:

$$a_n = \frac{m n_n(mx) \prime_n n_n(x) \prime_n(mx)}{m n_n(mx), \prime_n(x) n_n(x) \prime_n(mx)}, \quad (3.86)$$

$$b_n = \frac{n_n(mx) \prime_n(x) m n_n(x) \prime_n(mx)}{n_n(mx), \prime_n(x) m, n_n(x) \prime_n(mx)}. \quad (3.87)$$

Por último, cabe destacar que estos coeficientes se vuelven cero cuando  $m$  se aproxima a 1, es decir, si la partícula desaparece, el campo también.

Una vez calculados los campos, es posible calcular el vector de Poynting promediado en el tiempo:

$$S = \frac{1}{2} Re(E \cdot H^*), \quad (3.88)$$

a partir del cual es posible calcular la cantidad de energía electromagnética que cruza la superficie de la esfera :

$$W_{abs} = \int_A \mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r dA. \quad (3.89)$$

El vector de Poynting es la suma del flujo de energía de cada uno de los campos: el incidente ( $S_{inc}$ ), el dispersado ( $S_s$ ) y el extinguido ( $S_{ext}$ ). Si la energía es absorbida ( $W_{abs} > 0$ ) esta energía es igual a la relación:

$$W_{abs} = W_{ext} - W_s, \quad (3.90)$$

Calculando el vector de Poynting y calculando el flujo de energía, llegamos a los siguientes valores, haciendo uso de las propiedades de las funciones especiales:

$$W_s = \frac{|E_0|^2}{k \mu} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad (3.91)$$

$$W_{ext} = \frac{|E_0|^2}{k \mu} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)Re(a_n + b_n). \quad (3.92)$$

Definimos las secciones eficaces como:

$$C_s = \frac{W_s}{I_i} = \frac{2}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad (3.93)$$

y,

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_i} = \frac{2}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)Re[a_n + b_n], \quad (3.94)$$

donde,  $I_i = \frac{1}{2} \frac{k}{\mu} |E_0|^2$ . Simplificando de esta manera el cálculo del valor para el caso de la absorción.

### 3.2.4. Efectos debido al tamaño

Hasta el momento hemos calculado la solución exacta en el caso en que una onda plana incide sobre una partícula de forma esférica, sin embargo, esta solución se basa en series infinitas, por lo que es de nuestro interés buscar expresiones aproximadas de tal forma que el trasfondo físico del problema pueda ser más claro de entender [13, 49, 51].

En este caso, la esfera posee un radio mucho menor a la longitud de onda, cumpliendo  $|m| x \ll 1$ , entonces  $|b_1| \ll |a_1|$ . Cuando se tiene esta condición, es posible expandir ambos coeficientes en series de potencias, truncándolas en los primeros términos.

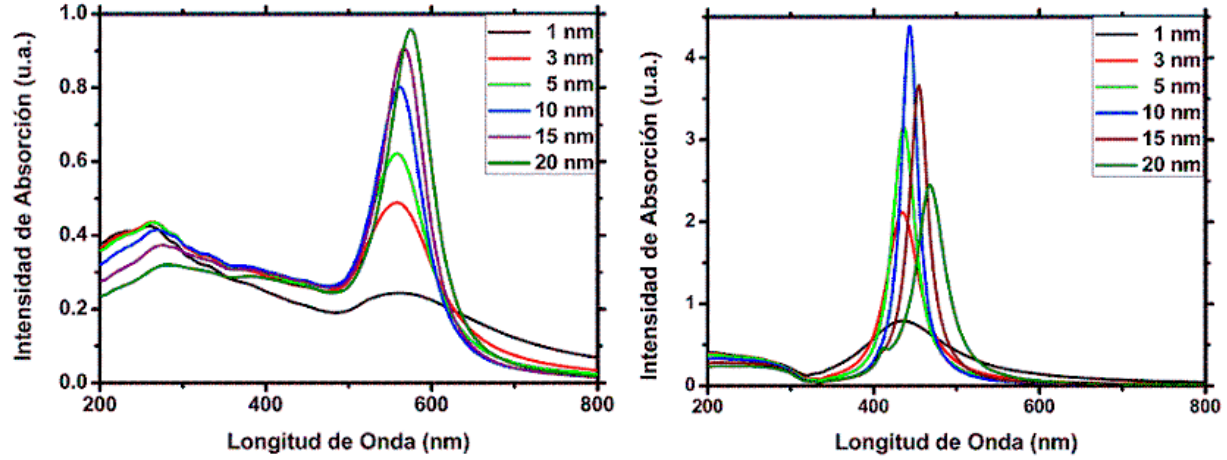


Figura 3.6: Cálculo del espectro de absorción de nanopartículas metálicas de oro (Derecha) y plata (izquierda) con diferentes radios promedio embebidos en una matriz de zafiro ( $n=1.76$ ) utilizando la teoría de Mie. [31]

Por lo tanto, las eficiencias de extinción y de dispersión se pueden reescribir como:

$$Q_{ext} = 4xIm \frac{m^2}{m^2+2} \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{x^2}{15} \frac{m^2}{m^2+2} \frac{m^4+27m^2+38}{2m^2+3} \right] + \frac{8}{3}x^4 Re \frac{m^2}{m^2+2} \frac{1}{2}^2, \quad (3.95)$$

$$Q_s = \frac{8}{3}x^4 \frac{m^2}{m^2+2} \frac{1}{2}^2, \quad (3.96)$$

A partir de estos últimos valores calculamos la eficiencia de absorción:

$$Q_{abs} = Q_{ext} - Q_s = 4xIm \left[ \frac{m^2}{m^2+2} \frac{1}{2} \right] - \frac{4x^3}{3} Im \frac{m^2}{m^2+2} \frac{1}{2}^2, \quad (3.97)$$

bajo la condición de un radio menor que la longitud de onda se convierte en:

$$Q_{abs} = 4xIm \frac{m^2}{m^2+2} \frac{1}{2} \quad (3.98)$$

donde la sección eficaz de absorción  $C_{abs} = a^2 Q_{abs}$  es proporcional al volumen de la partícula.

Otra forma de resolver este problema sin necesidad de utilizar las soluciones al problema propuesto por Mie, es considerar el caso de una esfera inmersa en un campo eléctrico uniforme. Si las permitividades de la esfera y del medio son diferentes, una carga será inducida en la superficie de la esfera y el campo eléctrico original se verá afectado por la introducción de la esfera.

De la teoría electromagnética las funciones que satisfacen las ecuaciones diferenciales y condiciones de frontera del problema resultan:

$$V_1 = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos \theta, \quad (3.99)$$

$$V_2 = E_0 r \cos \theta + a^3 E_0 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \frac{\cos \theta}{r^2}. \quad (3.100)$$

donde  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_m$  son las permitividades de la esfera y del medio respectivamente.

Considerando la distribución de las cargas en la superficie de la esfera como dos cargas puntuales  $q$  y  $-q$  separadas por una distancia  $d$  el problema se simplifica. Si la permitividad del medio es  $\varepsilon_m$ , el potencial del dipolo en cualquier punto  $P$  es:

$$V = \frac{q}{4\varepsilon_m} \left( \frac{1}{r_+} - \frac{1}{r_-} \right), \quad (3.101)$$

donde,

$$r_+ = r - \left( 1 - \frac{r \cdot \hat{e}_z}{r^2} d + \frac{d^2}{4r^2} \right)^{1/2}, \quad (3.102)$$

$$r_- = r - \left( 1 + \frac{r \cdot \hat{e}_z}{r^2} d + \frac{d^2}{4r^2} \right)^{1/2}. \quad (3.103)$$

Si hacemos uso del potencial para un dipolo ideal, encontramos que:

$$V = \frac{p \cdot r}{4\varepsilon_m r^3} = \frac{p \cos \theta}{4\varepsilon_m r^2}, \quad (3.104)$$

que comparando con el valor de  $V_2$  resulta en:

$$p = 4\varepsilon_m a^3 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} E_0. \quad (3.105)$$

Debido a que una esfera en un campo electrostático es igual a un dipolo, se sustituye por un dipolo ideal con un momento dipolar:  $p = \varepsilon_m E_0$ , aún cuando el campo aplicado sea una onda plana.

Si un dipolo con momento  $p = \varepsilon_m E_0 e^{-i\omega t} e_x$  es iluminado con una onda plana en la dirección  $x$   $E_0 e^{(ikz - i\omega t)} e_x$ , éste oscila con la frecuencia del campo aplicado y radía un campo eléctrico:

$$E_s = \frac{\exp^{ikr}}{ikr} \frac{ik^3}{4\varepsilon_m} \hat{e}_r (\hat{e}_r \cdot p), \quad (kr \gg 1). \quad (3.106)$$

y que da lugar a las secciones eficaces:

$$C_s = a^2 \frac{8}{3} x^4 \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \right)^2 \quad (3.107)$$

$$C_{ext} = a^2 4 \operatorname{Im} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \quad (3.108)$$

Y que corresponden a la aproximación del primer valor de: Ecuación 3.95 y al coeficiente Ecuación 3.98.

# Capítulo 4

## Métodos experimentales

### 4.1. Zafiro

El tipo de cristal utilizado en nuestras muestras corresponde al  $\alpha-Al_2O_3$  el cual está compuesto por iones  $Al^{3+}$  y  $O^{2-}$  [33]. Cristalográficamente los aniones  $O^{2-}$  toman la forma del empaquetamiento hexagonal más compacto, mientras que los cationes  $Al^{3+}$  están localizados en un campo cristalino que no posee centros de simetría debido a distorsiones en la red; estos cationes yacen en los huecos del octaedro entre los empaquetamientos de los iones de  $O^{2-}$ , llenando dos tercios de estos huecos. Ellos distorsionan levemente la red pero sin caer fuera de los límites de estabilidad dentro del octaedro; los números coordinados en este caso para el  $Al^{3+}$  y el  $O^{2-}$  son 6 y 4 respectivamente.

Los tres iones  $O^{2-}$  superiores se encuentran volteados alrededor de  $64,3^\circ$  respecto a los 3 iones inferiores, los cuales yacen en planos paralelos a una distancia de  $2,64 \text{ \AA}$ . Esto sucede porque el octaedro esta formado por triángulos de oxígeno de diferente tamaño y su ángulo de rotación de  $64,3^\circ$  excede el valor característico del empaquetamiento ideal ( $60^\circ$ ).

En la dirección del eje de simetría  $C_3$ , que es la dirección en la cual los cristales de zafiro fueron crecidos, tres de las seis distancias  $Al-O$  son iguales a  $1,97 \text{ \AA}$ , mientras que el resto son iguales a  $1,86 \text{ \AA}$ . La separación  $Al-Al$  y  $O-O$  es de  $2,65 \text{ \AA}$  y  $2,52 - 2,87 \text{ \AA}$  respectivamente.

La neutralidad eléctrica de la red se conserva al generarse dos  $Al^{3+}$  ( $V_{Al}^{3-}$ ) y tres  $O^{2-}$  ( $V_O^{2+}$ ) vacancias estequiométricas; además, la energía de formación de los defectos de Schottky ( $E_{Sh}$ ) es  $E_{Sh} = 20.5$  o  $4.1 \text{ eV}$  por defecto; donde la posición más probable de la vacancia  $V_{Al}^{3-}$  es situada entre dos grupos compuestos de tres iones de  $O^{2-}$  a una distancia de  $1.86$  y  $1.97 \text{ \AA}$  de cada uno de los planos, mientras que la vacancia  $V_O^{2+}$  se localiza aproximadamente dentro del tetraedro que rodea a los iones  $Al^{3+}$  a una distancia de  $1.86 \text{ \AA}$  de dos  $Al^{3+}$  iones y a  $1.97$

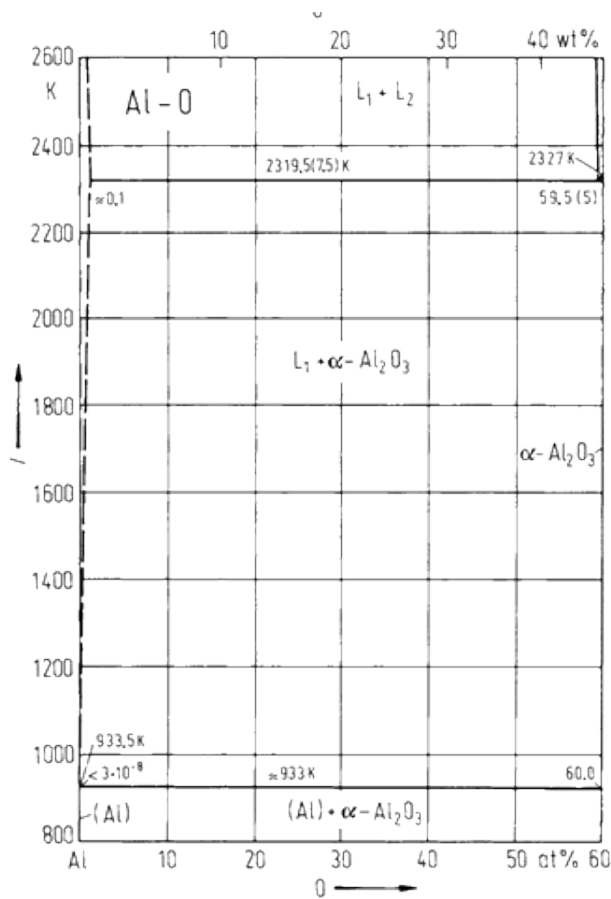


Figura 4.1: Diagrama de fase del Al-O, donde se puede observar la estabilidad del arreglo  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

de los otros dos.

Los iones intersticiales se localizan entre los grupos de iones  $Al^{3+}$  a una distancia de 1.92 y 1.98 Å. La localización de la densidad de electrones en el centro de una vacancia es del orden del 90 % para centros  $F^+$  y del 80 % para centros  $F$  en el estado base.

El zafiro es un cristal mono-axial ópticamente negativo, es decir, posee una dirección a través del eje óptico en el cual la birrefringencia no ocurre y el índice de refracción del rayo extraordinario es menor que el del rayo ordinario. La diferencia entre estos en la región visible es de  $\sim 0,008$ .

Los sustratos utilizados se compraron a la compañía *Guild Optical Associates, INC.*. Son muestras con dimensiones:  $20 \times 20 \times 1$  mm, como se mencionó anteriormente, se empleó el zafiro por ser el segundo material natural más duro y el de mayor dureza entre el resto de materiales ópticos. Posee una transmisión óptica muy amplia desde el UV hasta el infrarrojo

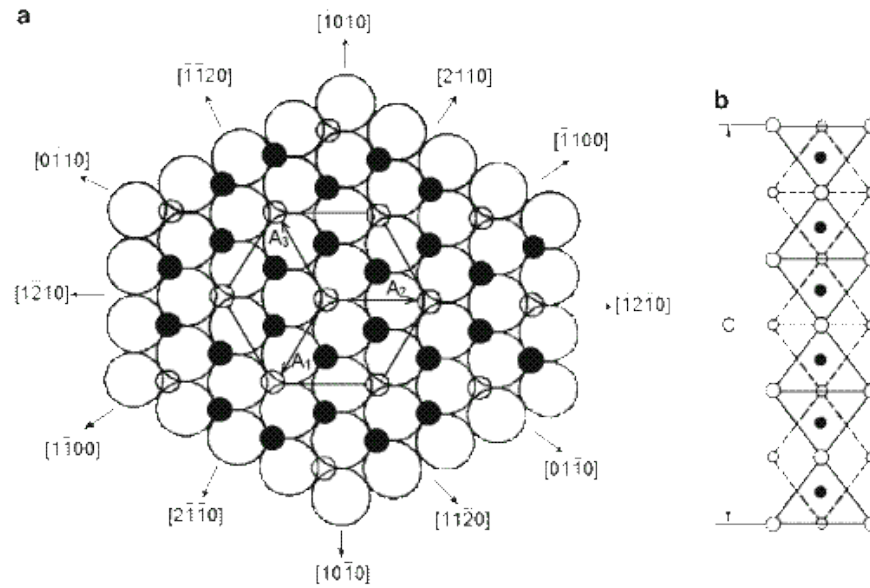


Figura 4.2: (a) Esquema del arreglo de  $Al^{3+}$  (círculos negros) y los huecos del octaedro (pequeños círculos) entre dos capas de  $O^{2-}$  (círculos mayores) en el plano basal. (b) Esquema del empaquetamiento del  $O^{2-}$  (círculos claros) y  $Al^{3+}$  (círculos oscuros) en la dirección del eje  $C_3$ .

Densidad	$3.98 \text{ g/cm}^2$
Punto de Fusión	$\sim 2053^\circ C$
Conductividad Térmica	$40 \text{ W/M K @}298K$
Conductividad Eléctrica	$40 \text{ W/M K @}298K$
Calor Específico	$750 \text{ J/K @}300K$
Transmitancia	$> 85\% \text{ } 0.3 - 4.0 \mu\text{m @}0,1\text{mm de grosor}$
Emisividad	$@3, 4, 5, \mu\text{m} : 16\%, 25\%, 70\% @500K$
Dureza	$2000 \text{ kg/mm}^2$
Módulo de Young	$400 \text{ GPa @}20^\circ C$
Resistividad de bulo	$1016 \text{ ohm} - \text{cm @}25^\circ C, 1011 \text{ ohm} - \text{cm @}500^\circ C$
Dureza Dieléctrica	$48Kv/mm$
Constante Dieléctrica a $25^\circ C$	$9.4 \perp \text{ al eje-C}, 11.6 \parallel \text{ al eje-C entre } 10Hz \text{ y } 3x10^9Hz$
Susceptibilidad Magnética	$-0,21x10^{-6} \text{ a } -0,25x10^{-6}$

Cuadro 4.1: Propiedades físicas del zafiro.

cercano y una alta conductividad térmica para ser un material dieléctrico y una constante dieléctrica muy grande.



## 4.2. Medición del índice de refracción

Con la finalidad de medir el índice de reflexión del  $Al_2O_3$ , se utilizó el método de medición de parámetros de una película delgada por medio de un prisma acoplado.

El caso a considerar es el de una película delgada elaborada de un semiconductor o un dieléctrico depositada sobre un sustrato transparente. Cuando un haz se hace incidir sobre la muestra, hay tres diferentes formas en que el haz se transmite por el medio [35, 36]: la película puede radiar hacia el exterior (*a éste modo se le conoce como modo aéreo*) otra forma es que radie hacia el sustrato (*modo sustrato*) y por último, que el haz este ligado a la película y ser totalmente guiado por ésta (*modo guía de onda*).

Estos modos son descritos por medio de la Ley de Snell y los fenómenos de reflexión interna en óptica. Sean  $n_0$ ,  $n_1$  y  $n_2$  los índices de refracción y  $\theta_0$ ,  $\theta_1$  y  $\theta_2$  los ángulos medidos entre el camino del haz y la normal y las interfaces en el sustrato, la película y el aire, tal que,  $n_1 > n_0 > n_2$ , quedando las relaciones del Snell como:

$$\sin \theta_2 / \sin \theta_1 = n_1 / n_2 \quad (4.1)$$

y,

$$\sin \theta_0 / \sin \theta_1 = n_1 / n_0 \quad (4.2)$$

Si se incrementa  $\theta_1$  desde 0, cuando  $\theta_1$  es pequeño, el haz proveniente del aire hacia la película puede ser refractado dentro de ella y de nuevo hacia el sustrato. La onda se propaga libremente por los tres medios generando campos de radiación que llenan los tres espacios (modos aéreos).

Conforme  $\theta_1$  aumenta a un valor mayor que el ángulo crítico  $\sin^{-1}(n_2/n_1)$  de la interfaz aire-película, ocurre  $\sin \theta_2 > 1$ , lo cuál indica que el haz es totalmente reflejado en la frontera película-aire y describe una solución tal que la energía en la película se radia hacia el sustrato solamente (modos sustrato). Finalmente, si  $\theta_1$  se incrementa a un valor mayor a  $\sin^{-1}(n_0/n_1)$  de la interfaz del sustrato con la película, el haz luminoso será reflejado tanto arriba como abajo de la superficie de la película (modo guía de onda) por lo que el flujo de energía queda confinado dentro de ésta.

El experimento se realizó en el Instituto de Física con ayuda del acoplador de prisma *Meticon* modelo 2010/M, útil para calcular los parámetros característicos de películas de materiales dieléctricos y polímeros, el índice de refracción  $n$ , el grosor de la película, y la birrefringencia.

El acoplamiento que se produce entre un láser ( $\lambda=632.8$  nm), por medio de un prisma, y una película delgada dieléctrica está gobernado por el ángulo  $\theta$  de incidencia de la luz sobre

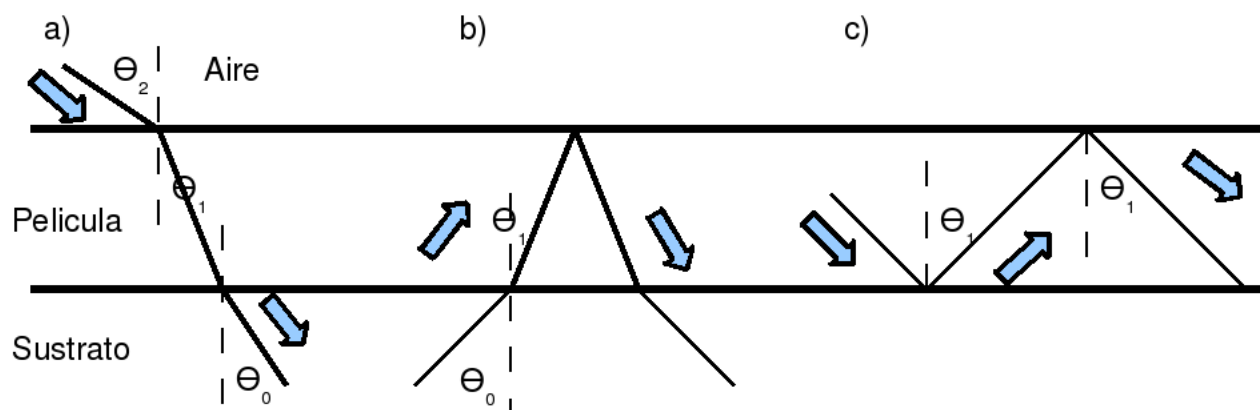


Figura 4.3: a) cuando  $\theta_1 < \sin^{-1}(n_2/n_1)$  la luz entra en modo aéreo; b) cuando  $\theta_1$  aumenta, de tal manera que  $\sin^{-1}(n_2/n_1) < \theta_1 < \sin^{-1}(n_0/n_1)$  entrando en el modo sustrato; c) cuando  $\theta_1$  aumenta de tal forma que  $\theta_1 > \sin^{-1}(n_0/n_1)$  es reflejada totalmente por las paredes del sustrato, por lo que posee un comportamiento en modo guía de onda.

la base del prisma. La muestra se coloca en contacto con el prisma por medio de un pistón neumático, el cual genera una pequeña banda de aire entre la muestra y el prisma; el haz del láser incide en la base del prisma, normalmente reflejado en su totalidad en la base del prisma hacia un fotodetector.

Para realizar la medición se utiliza una mesa rotatoria gobernada por una computadora que permite modificar el valor de  $\theta$  y que localiza la posición de cada uno de los modos presentes. A ciertos valores del ángulo de incidencia  $\theta$ , los fotones pueden cruzar la banda de aire hacia la película y entrar en modo *guía de onda*, causando una caída en la intensidad del haz que llega al detector.

La posición angular del primer modo determina el índice de refracción de la muestra, mientras que la diferencia angular entre los demás modos determina el grosor. El número de modos soportados por una película aumenta con el grosor de ésta; por lo que el cálculo del índice de refracción y del grosor se realiza de manera independiente.

### 4.3. Acelerador Pelletron

Se utilizó el acelerador "Pelletron" del Instituto de Física de la UNAM, el cual es del tipo tandem modelo 9SDH-2 de la compañía *National Electrostatic Corporation*. Éste genera diferencias de potencial de hasta 3 MV, por lo que se empleó para la implantación de iones en las muestras y para el análisis por medio de la técnica de espectroscopía por retrodispersión

de Rutherford (RBS) [53, 54, 55].

Para esta finalidad el acelerador cuenta con dos diferentes tipos de fuentes de iones negativos, una de tipo SNICS (*Secondary Negative Ions by Cesium Sputtering*) que genera iones de cualquier sólido que posea un ión estable, y otra de Radio Frecuencias tipo ALPHATROSS, para generar iones a partir de gases, en especial de helio.

La fuente tipo SNICS se utiliza para generar los iones que serán implantados dentro de la muestra. La fuente funciona con vapor de cesio, producido en un horno, donde pasa a una cámara entre el cátodo frío y la superficie ionizante a alta temperatura, donde se coloca la placa del material del que se desea generar los iones.

Una parte del cesio se condensa en la superficie del cátodo mientras que el resto es ionizado por la superficie caliente, el átomo ionizado se acelera hacia el cátodo produciendo iones por medio de la erosión iónica a través de la capa de cesio.

Algunos materiales generan iones negativos sin embargo, algunos otros generan iones positivos o neutros los cuales, capturan electrones al pasar a través de la capa de cesio, convirtiéndose en iones negativos para así ser extraídos por medio de los anillos equipotenciales para ser dirigidos a un imán inyector.

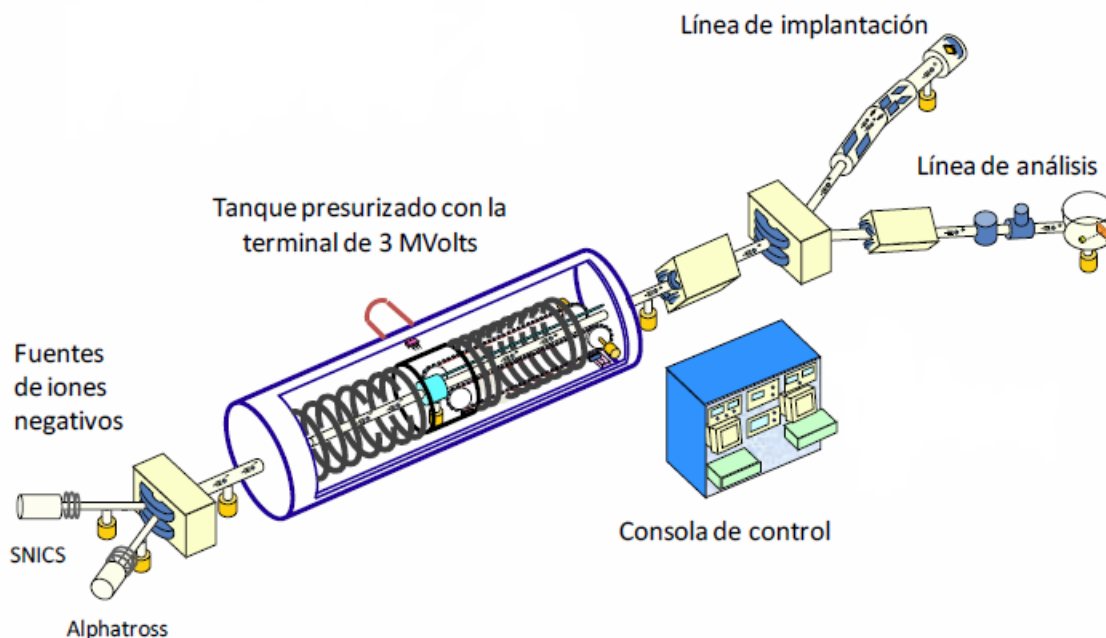


Figura 4.4: Esquema del acelerador Pelletron del Instituto de Física, U.N.A.M. [57]

La fuente de iones *ALPHATROSS* genera iones, especialmente de helio, para lo cual se llena una cámara hecha de cuarzo, un material dieléctrico permeable al campo generado por una antena de radiofrecuencias llamada *cámara de descargas*, con helio y que esta sujeta a una diferencia de potencial entre 2-6 kV de manera transversal; la fuente de radiofrecuencias excita los átomos de helio, que abandonan la cámara y son inyectados en una celda de intercambio de carga.

Esta cámara se llena de vapor de rubidio, donde los iones positivos de He entonces interactúan por medio del frenamiento electrónico con átomos de rubidio convirtiéndose entonces en iones negativos. Se utiliza éste elemento debido a que posee la eficiencia más alta entre los metales alcalinos para el intercambio de carga.

De ahí los iones negativos de He salen de la cámara para ser enfocados e inyectados en la línea del acelerador; los iones generados en las diferentes fuentes son inyectados hacia el tanque del acelerador por medio de un imán inyector; se le denomina tanque a la sección del acelerador donde se aceleran los iones a la energía deseada dependiendo el uso que se les quiera dar. El tanque esta compuesto en la primer sección por un par de cadenas llamadas pellets conectados por uniones de nylon aislantes que se encarga de cargar positivamente la fuente de alto voltaje que se encuentra en el centro del tanque. Desde la fuente de alto voltaje, se encuentran conectados hacia ambos lados una serie de anillos equipotenciales, que se encargan de acelerar de manera homogénea a los iones.

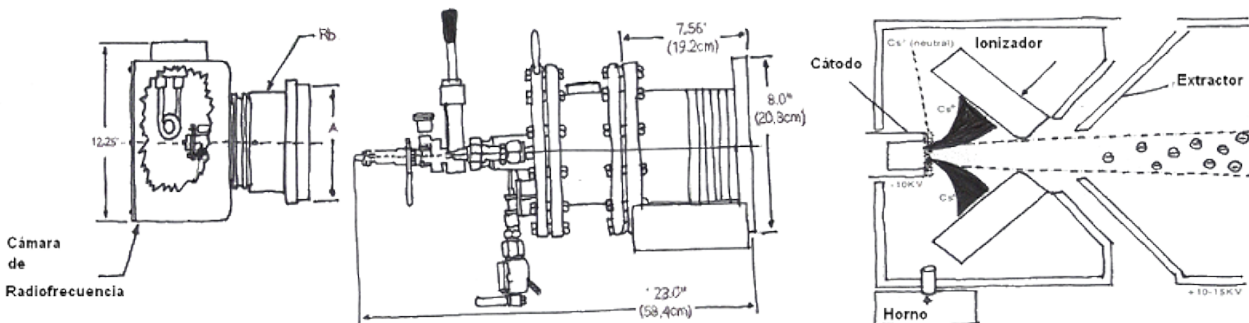


Figura 4.5: Esquemas de la cámara de generación de iones gaseosos “alphatross” (Izquierda) y de iones sólidos SNICS (Centro), así como un esquema del funcionamiento de la última (Derecha)

Al llegar a esta zona, los iones interactúan con una atmósfera de nitrógeno que fluye de manera perpendicular al haz de iones. Debido al frenamiento electrónico producido por la interacción con la atmósfera de nitrógeno, los iones pierden electrones volviéndose iones positivos, por lo que son repelidos por la fuente de alto voltaje hacia el otro extremo del tanque y obtener la energía deseada. Los iones que son expulsados del tanque pasan por un cuadrupolo magnético, que es el encargado de enfocar el haz antes de pasar a la última

etapa.

### 4.3.1. Cámara de implantación

Una vez que el haz es enfocado por el cuadrupolo, éste pasa por un imán selector el cuál a partir de la masa y la carga del ión permite elegir entre la línea de implantación y la línea de análisis. En la línea de implantación el haz pasa a través del *Ion Beam Raster Scanner*, que es el encargado de generar una implantación homogénea en el sustrato por medio de un arreglo de cuatro placas electrostáticas (dos verticales y dos horizontales).

Llegando así a obtener un ángulo máximo de escaneado de  $\pm 3^\circ$ ; para asegurar un escaneo uniforme, las frecuencias horizontales y verticales están bloqueadas por un cristal, quedando la frecuencia de escaneado horizontal de 64 Hz y el escaneo vertical de 517 Hz.

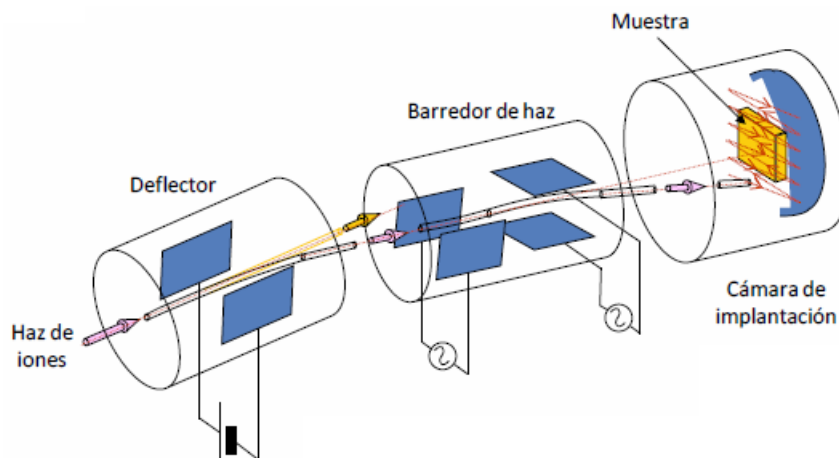


Figura 4.6: Diagrama del funcionamiento de la cámara de implantación [57]

El sustrato de  $Al_2O_3$  se coloca dentro de la cámara de implantación, a una presión típica de  $1 \times 10^{-6}$  mbar. El sustrato se coloca sobre un portamuestras con un ángulo de  $8^\circ$  de la normal del haz respecto a la superficie del sustrato, esto se hace para evitar efectos de canalización; el portamuestras se conecta a un integrador de corriente, de forma que podemos calcular la carga acumulada o la afluencia de iones sobre el sustrato.

Las muestras de oro fueron implantadas con diferentes características, en la primera y segunda muestras con una energía de 2 MeV y una afluencia de  $\sim 2,1 \times 10^{16}$   $at/cm^2$  y  $\sim 5,0 \times 10^{16}$   $at/cm^2$ , mientras que la tercer muestra se implantó a 1.5 MeV y una afluencia de  $\sim 6,1 \times 10^{16}$   $at/cm^2$ . Respecto a las muestras de Plata, se produjeron dos muestras cuyas

afluencias promedio son de  $3.3 \text{ at/cm}^2$  a 2 MeV la primera muestra y  $6.5 \text{ at/cm}^2$  la segunda a 1.5 MeV.

### 4.3.2. Cámara de análisis

Cuando el imán selector dirige el haz hacia la cámara de análisis, el haz cruza unas rejillas en este trayecto, separadas por 2 mm para colimar el haz. Al final de la línea se encuentra la cámara de análisis, donde se produce un vacío típico de  $1 \times 10^{-7}$  torr. En la unión de la línea de análisis con la cámara se coloca un colimador (1mm de diámetro) la cámara cuenta con un detector que posee un ángulo sólido de 3.549 msr localizado a  $13^\circ$  respecto a la dirección de incidencia del haz, el sustrato está colocado sobre un portamuestras que nos permite cambiar la posición de la muestra, para así poder seleccionar las diferentes secciones del sustrato a analizar; el portamuestras también está conectado a un integrador de corriente.

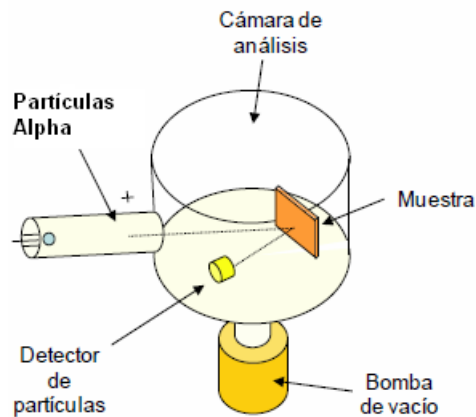


Figura 4.7: Diagrama del funcionamiento de la cámara de análisis [57]

La adquisición de datos se realiza a través de una computadora de la siguiente manera: el detector (de barrera superficial) manda la señal a un preamplificador, que a su vez está conectado con un amplificador y éste al multicanal. Éste último posee una interfaz para poder conectarse a la computadora. El integrador de corriente va conectado a un contador que envía el resultado a la computadora. Por medio de la computadora se puede ir observando la evolución del espectro hasta tener un espectro lo suficientemente claro.

Tras ser implantada las muestras de oro y plata, se les realizó un análisis de RBS a todas y cada una de las muestras para determinar la afluencia, proceder al corte de cada una de las piezas y después de esto, realizar el análisis por RBS de cada una de ellas antes y después de los correspondientes tratamientos térmicos.

## 4.4. Tratamiento térmico

El tratamiento térmico es el proceso donde se calienta la muestra, y que nos permite controlar el tiempo y la atmósfera dentro de la cual se lleva el proceso, y por el cual se lleva a cabo el fenómeno de nucleación y crecimiento.

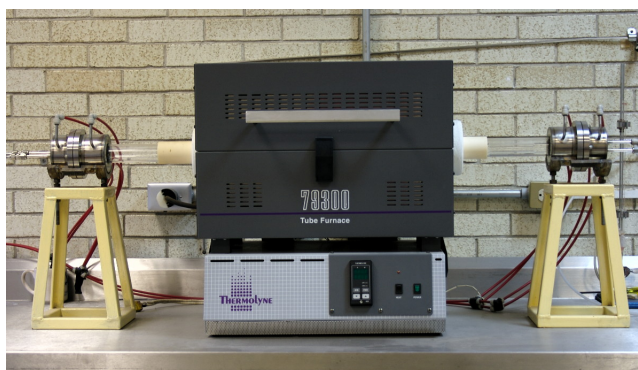


Figura 4.8: Imagen del horno utilizado para la aplicación de los tratamientos térmicos.

Este tratamiento se lleva a cabo con la ayuda del horno tubular *F9300* de la compañía *Thermolyne* en el laboratorio de preparación de muestras I del Instituto de Física de la UNAM. Posee un sistema de calentamiento compuesto por varias resistencias dentro de un material refractario que rodean a un tubo de cuarzo de diferentes medidas (1, 2 y 3 pulgadas de diámetro). En el centro se coloca la muestra a tratar, insertada dentro de otro tubo pequeño de cuarzo a modo de portamuestras que evita el contacto con las impurezas que pudieran estar depositadas dentro del horno.

El tubo de cuarzo es de mayor tamaño al del horno, por lo que utiliza dos abrazaderas para mantenerlo en posición y aislar la temperatura dentro del horno y es sellado por dos tapas metálicas. Éstas últimas poseen un sistema de enfriamiento para evitar su ruptura como producto de las altas temperaturas [56].

El horno está controlado por una consola, encargada de aumentar la temperatura hasta el valor deseado y, por medio de un termopar, mantiene la temperatura prácticamente constante durante el tratamiento. A altas temperaturas el horno lleva a cabo una rampa térmica, que es el tiempo que le lleva al horno llegar hasta la temperatura deseada, y que en nuestro caso se lleva a cabo entre 23 y 26 minutos. Es de gran importancia tener en cuenta este tiempo para poder hacer los cálculos del tiempo bajo el cual la muestra está sujeta al tratamiento térmico.

Las tapas del tubo de cuarzo poseen otra entrada, que está en contacto directo con el

interior del tubo, por medio de los cuales podemos inyectar los gases que componen a la atmósfera. En el caso de la atmósfera oxidante, las entradas están en contacto directo con el aire. Cuando se trabaja con una atmósfera reductora, estas entradas se conectan al Multi-Controlador de Gas (MGC) del tipo *647B*, que está diseñado para controlar el tipo y cantidad de gas o gases que van a componer la atmósfera durante el tratamiento térmico.

En el caso de las muestras implantadas con oro, se comenzó con 4 series bajo un tratamiento en atmósfera oxidante a diferentes temperaturas: 600, 800, 1000 y 1100° C, y a diferentes tiempos cada una dependiendo de la temperatura, 30, 60 y 90 minutos para los casos de más altas temperaturas y de 60, 90 y 120 minutos para las series de bajas temperaturas.

Se utilizó una de las piezas de la primera muestra, que no fue sometida a un tratamiento térmico, para ser tratada a 1100°C en atmósfera reductora; una segunda muestra fue calentada en atmósfera reductora (50%  $H_2$ , 50%  $N_2$ ) a 1100° C un mayor tiempo, y una última en atmósfera reductora a 1000°C para compararlas con las primeras. Se consideró dejar una pieza sólo implantada y sin sufrir ningún tratamiento térmico para ser usada como referencia.

A la segunda muestra, se le dividió en 12 piezas, de las cuales 10 fueron utilizadas para realizar dos diferentes series, 1000 y 1100°C en atmósfera reductora durante un tiempo de entre 15 y 120 minutos, mientras que con las 2 piezas restantes se realizó una comparación del tratamiento térmico a 1100°C y 60 minutos pero con atmósferas de nitrógeno y argón, para encontrar las mejores condiciones de nucleación.

En el caso de las muestras implantadas con plata se procedió de distinta forma, se realizaron tres tratamientos térmicos a 1000°C, dos a diferentes tiempos en atmósfera oxidante y una tercera en atmósfera reductora. Con los resultados correspondientes se decidió proceder como el oro, tratamientos térmicos en atmósferas reductoras exclusivamente.

Ocho piezas fueron utilizadas para realizarles los tratamientos a tres diferentes temperaturas: 1100, 1000 y 800°C, a diferentes tiempos, entre 60 y 150 minutos, con el fin de realizar las series, comparar los radios entre ambas y poder decidir el mejor tratamiento para crecer nanopartículas de Plata.

A las piezas correspondientes a la segunda serie se les aplicó una serie correspondiente a un tratamiento térmico en atmósfera reductora a 800°C y a tiempos entre los 0 y 180 minutos.



## 4.5. Espectroscopía por absorción óptica

Los espectros de absorción se realizaron a temperatura ambiente y con ayuda del espectrómetro de fibra óptica USB2000 de la compañía *Ocean Optics Inc.*, perteneciente también al Instituto de Física.



Figura 4.9: *Diagrama del arreglo experimental para la toma de los espectros de absorción óptica.*

El arreglo para la obtención está compuesto por una lámpara con dos diferentes fuentes luminosas, una fuente de halógeno y otra de Deuterio, por lo que se puede observar un espectro en el rango del infrarrojo cercano hasta el UV.

El haz proveniente de la fuente es transportado por una fibra óptica a una lente que evita que la luz diverja, el haz de luz atraviesa la muestra, la cual es colocada previamente en un portamuestras con una abertura circular, incidiendo sobre otra lente, el cual está conectado a una segunda fibra óptica, que guía al haz hasta el espectrómetro, y que finalmente. Éste se conecta por medio de un cable USB a una computadora portátil [24].

El detector funciona por medio de un conector SMA (1) que asegura la fibra al espectrómetro, una rejilla (2) con forma rectangular que regula la cantidad de luz que entra y controla la resolución espectral, y un filtro (3) que restringe la radiación óptica a ciertas longitudes de onda. La luz atraviesa estos tres dispositivos hacia un espejo colimador (4) que enfoca la luz entrante hacia una rejilla de difracción (5) que difracta la luz hacia un espejo convergente (6) para mandar el haz difractado hacia un detector CCD (7,8) que colecta la luz recibida y la transforma de una señal óptica en una digital.

Por medio del programa 001Base32, que funge como interfaz entre el espectrómetro y la computadora portátil, podemos medir el espectro de absorción de nuestras muestras. El espectro de absorción es una medida de que tanta luz absorbe una muestra. El programa

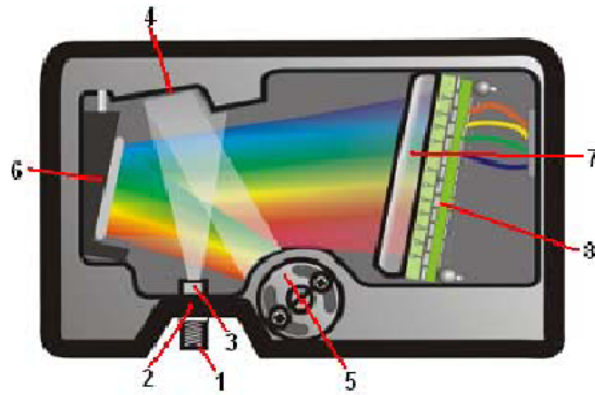


Figura 4.10: *El espectrómetro y sus componentes.*

001Base32 calcula la Absorbancia ( $A_\lambda$ ) por medio de la siguiente ecuación:

$$A_\lambda = -\log_{10} \left( \frac{S_\lambda - D_\lambda}{R_\lambda - D_\lambda} \right) \quad (4.3)$$

Donde,  $S_\lambda$  es la intensidad de la muestra a cierta  $\lambda$  y se mide al colocar la muestra sobre el portaobjetos y tomar la medición del espectro de absorción,  $D_\lambda$  es la intensidad en la oscuridad a cierta  $\lambda$  es decir, la intensidad de la luz que hay de fondo;  $R_\lambda$  es la intensidad de referencia a cierta  $\lambda$ , es la corrección que realiza el programa para la fuente, ya que ambas fuentes no emiten con la misma intensidad para todas las longitudes de onda.

Para la adquisición de los espectros de absorción ópticas se deben configurar tres variables: el tiempo de integración, *boxcar* (promedio que se realiza entre los primeros vecinos para suavizar la curva), y *average* (promedio realizado en el tiempo para cada punto)

Se variaron las tres variables a fin de conseguir el espectro debido a la presencia de las nanopartículas y no uno suavizado que generara un error al momento de calcular los tamaños de éstas. Por lo que se decidió tomar como valor fijo un tiempo de integración de  $4 \text{ msec}$ , ya que esto sube o baja la señal del espectro mas no modifica su comportamiento. El *average*, debido a que son pocas las variaciones en el número de cuentas, tampoco resulta un valor decisivo en la toma del espectro de absorción, y que dejamos fijo a un valor de 10. Sin embargo, el *Boxcar*, al ser un promedio a primeros vecinos, si requiere de un análisis mucho más completo para poder decidir valor que nos genere el espectro experimental más confiable, y por ende, tras el análisis correspondiente resulte en un valor confiable.

De aquí, llegamos a que un *Boxcar* de 15 es el adecuado para eliminar el ruido generado al tomar el espectro experimental y que a su vez, no suaviza demasiado la resonancia del plasmón de superficie.

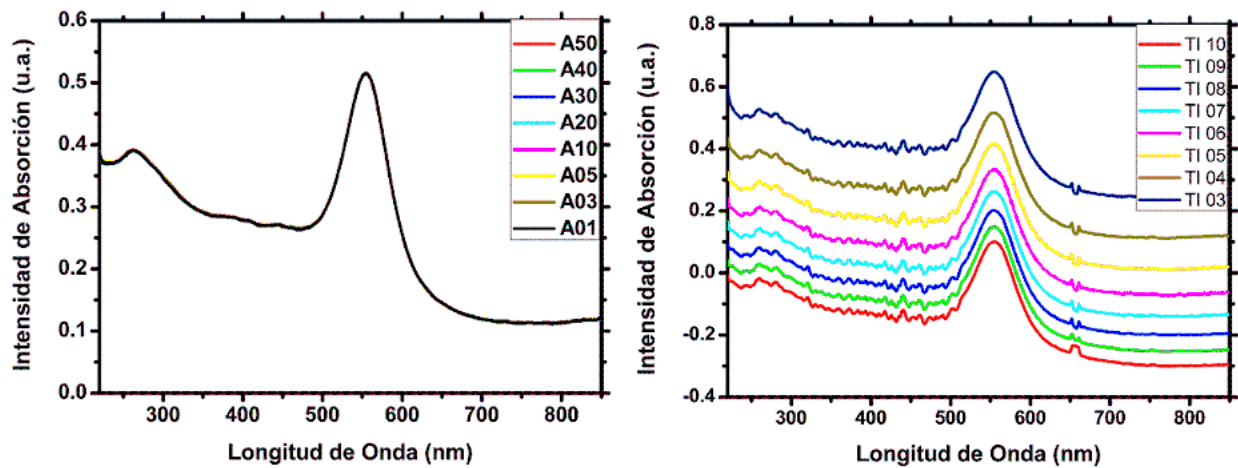


Figura 4.11: Resultados de variar el Average (Izquierda) y el tiempo de integración (Derecha).

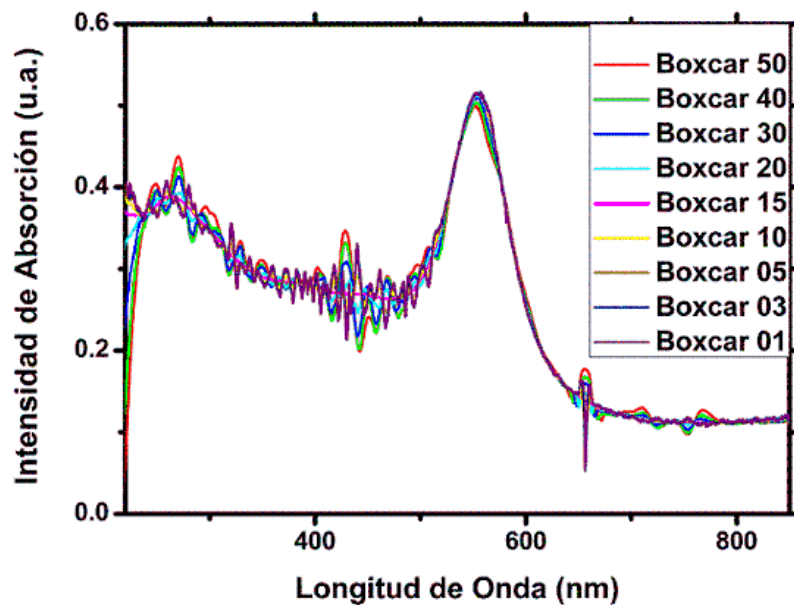


Figura 4.12: Comparación del espectro de absorción variando los diferentes valores del Boxcar, dejando fijo el Average en 10 y el tiempo de integración en 4 msec.

Una vez determinadas las mejores condiciones para la toma de espectros se procede a tomar el espectro de absorción óptica de cada una de las piezas y para proceder al análisis por medio del programa Mie Lab [31]. El programa calcula el espectro teórico que mejor ajuste a dicho espectro experimental, aplicando la teoría de Mie, tomando en consideración

parámetros como: el radio promedio, la dispersión de dichos radios, la afluencia de iones, el índice de refracción del sustrato y de los iones metálicos, así como el fondo producido en el espectro.

# Capítulo 5

## Resultados y conclusiones

El análisis de Retrodispersión de Rutherford es una herramienta muy poderosa para nuestro análisis pues permite cuantificar la cantidad de iones implantados en las muestras, cómo están distribuidos éstos en la red, cómo se redistribuyen tras los tratamientos térmicos a los que se somete la muestra.

Como consecuencia del proceso de nucleación y crecimiento, el espectro de absorción del zafiro se ve modificado, apareciendo una resonancia en el espectro visible, cuya posición y forma está fuertemente relacionado con la forma y el tamaño de las nanopartículas metálicas como se explico con anterioridad, por lo que de nuevo tenemos dos comportamientos muy diferentes para ambos casos.

### 5.1. Zafiro virgen

Como primer paso se realizó la caracterización del zafiro virgen a utilizar como sustrato, a fin de familiarizarnos con su comportamiento y poder predecir el comportamiento que se debe de suscitar debido a los diferentes tratamientos a los que sea sometido, pues el  $Al_2O_3$  es un cristal que no ha sido tan estudiado como otros dieléctricos utilizados en la plasmónica.

La imagen 5.1 muestra una placa sensible a la radiación capaz de registrar los iones retrodispersados del cristal, y que al compararlos con la *imagen 4.2* se observa la simetría hexagonal y la calidad del  $\alpha - Al_2O_3$ . Además, ninguno de los espectros de absorción del zafiro exhibe una banda de absorción (*imagen 5.2* (Izquierda)) desde 220nm y hasta los 850 nm, comprobando la transparencia de la muestra en la región de interés.

Por otro lado, el espectro del acoplamiento prisma-sustrato mostrado (*figura 5.2* (Derecha)),

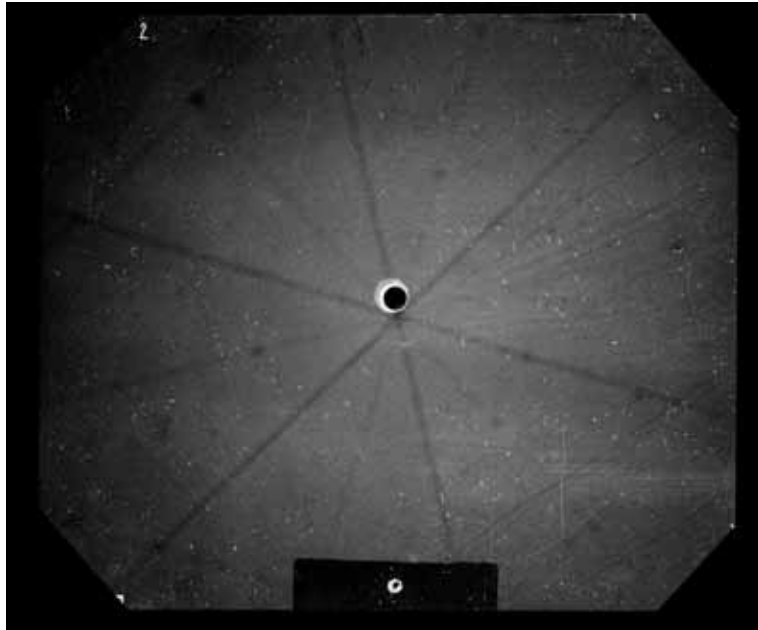


Figura 5.1: Imagen sobre una placa CR-39 producida por la dispersión de partículas  $\alpha$  por el sustrato de zafiro.

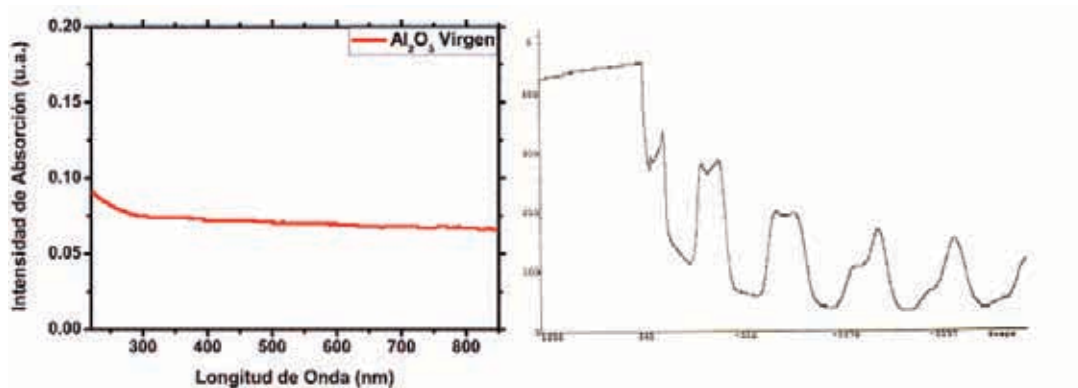


Figura 5.2: (Izquierda) Espectro de absorción óptica de un cristal  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ; (Derecha) Espectro generado para el cálculo del índice de refracción del cristal de zafiro virgen.

representa los ángulos correspondientes para los cuales el zafiro muestra un comportamiento del tipo *guía de onda*. Debido al acoplamiento con el prisma, se presenta una primera caída de la intensidad del espectro de transmisión en el ángulo que corresponde a un índice de refracción de 1.7661, tal y como se explicó en el capítulo anterior, las demás caídas en la intensidad representan los ángulos correspondientes a los subsecuentes modos *guía de onda* del cristal. Más modos *guía de onda* encontrados permiten un cálculo más preciso del índice

de refracción.

## 5.2. Zafiro implantado con oro

Utilizando el programa SRIM se realizó la simulación de la distribución, el alcance esperado y la generación de daños para el caso del oro para las dos diferentes energías, de donde se obtuvieron los siguientes resultados (*figura 5.3*):

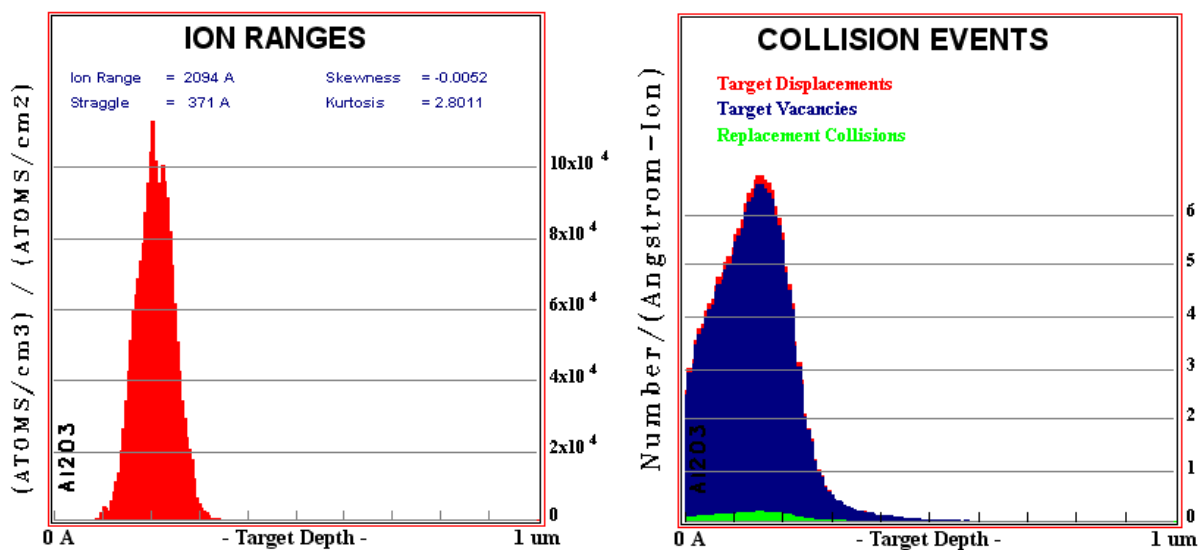


Figura 5.3: Simulación realizada por medio del programa SRIM para la distribución de iones de oro con una energía de 1.5 MeV (Izquierda) y generación de vacancias en la red (Derecha).

Al comparar con los valores correspondientes a las tres muestras implantadas sin tratamiento térmico (*imagen 5.4*), se observa que el alcance depende de la energía de implantación así como, la dispersión se ve alterada al aumentar la afluencia de una muestra a otra, como es predicho por la teoría [59].

A cada uno de los espectros por Retrodispersión de Rutherford se les analizó con el programa RUMP, determinando el alcance, la dispersión y el cambio de estos valores dependiendo de la energía de implantación y la afluencia. Se observa que el alcance experimental es de  $\sim 230$  nm para las muestras implantadas a 1.5 MeV y una dispersión de 58 nm, mientras que en el caso de las muestras implantadas a 2 MeV, el alcance es de  $\sim 310$  nm y una dispersión de  $\sim 74$  nm, exhibiendo una muy aceptable concordancia con los modelos teóricos.

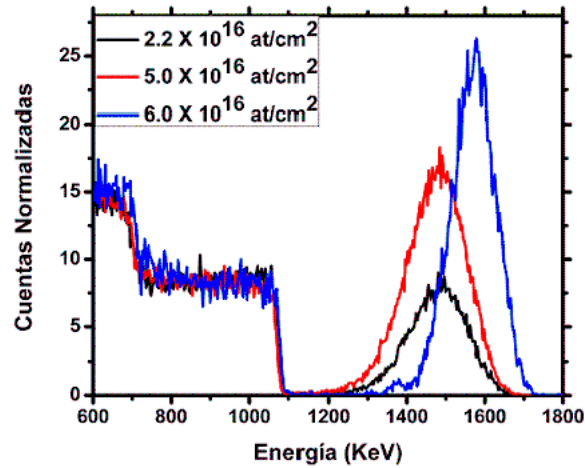


Figura 5.4: Espectro de Retrodispersión de Rutherford correspondiente a las tres muestras implantadas con oro, mostrando la respectiva afluencia.

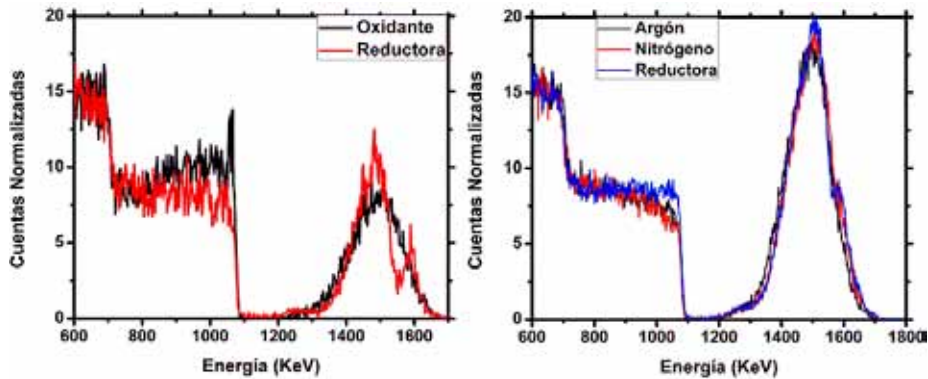


Figura 5.5: Espectros de Retrodispersión de Rutherford (Izquierda) correspondientes a muestras preparadas a una temperatura de  $1100^{\circ}\text{C}$  por 90 minutos, (Derecha) espectro comparando la difusión entre tres diferentes atmósferas a  $1100^{\circ}\text{C}$  por 90 minutos.

Al comparar los espectros de la misma muestra antes y después de los tratamientos térmicos (figura 5.5) se observa la presencia de difusión hacia la superficie, pues es observable la aparición de un segundo pico en el espectro de retrodispersión. De hecho, la cantidad de oro que se difunde hacia la superficie, y cuyo máximo se localiza en una energía de  $\sim 1590$  KeV, corresponde a una región cercana a la zona de mayor daño por radiación calculada por medio del programa SRIM. El fenómeno de difusión no sólo sucede en el caso de tratamientos térmicos en atmósfera reductora, también en el tratamiento en atmósfera de nitrógeno, aunque a una menor tasa, y desapareciendo totalmente en atmósfera oxidante y de argón.



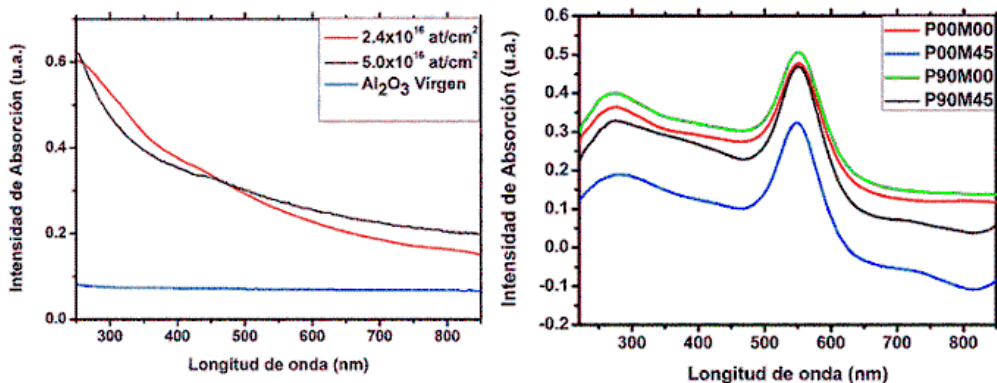


Figura 5.6: (Izquierda) Espectro de absorción óptica que muestra el cambio en la absorción óptica del Zafiro debido a la presencia de Oro en diferentes cantidades; (Derecha) espectro de absorción óptica realizado a diferentes ángulos ( $M$ ) y con diferentes polarizaciones ( $P$ ), con el fin de comprobar que las nanopartículas obtenidas son esféricas según la teoría de Mie.

Durante los tratamientos térmicos no esperamos que el oro reaccione con los átomos intersticiales de oxígeno, o que en general se oxide, debido al calor de formación del  $Au_2O_3$  que es de +39 Kcal/mol. Esto permite considerar que las bandas que aparezcan en el espectro de absorción óptica van a ser generadas por la resonancia del plasmón de superficie y la aparición de centros de color como resultado del daño por radiación de los iones implantados en la matriz de zafiro.

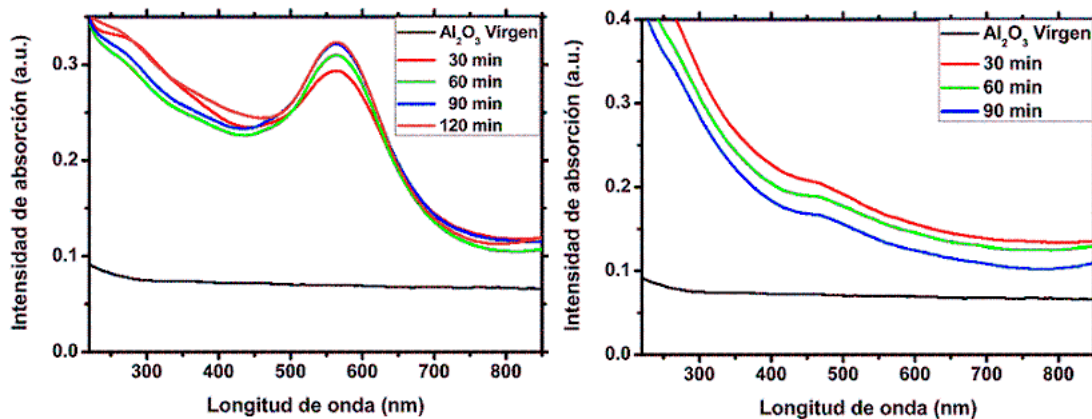


Figura 5.7: (Izquierda) Evolución temporal del espectro de absorción óptica del Zafiro debido a la presencia de nanopartículas de diferentes tamaños y un tratamiento térmico de  $1100^\circ C$ ; (Derecha) Evolución temporal del espectro de absorción óptica debido a las nanopartículas de Oro calentadas a  $800^\circ C$

En el caso del dióxido de silicio y el silicio, los tratamientos térmicos en una atmósfera

oxidante mostraba los mejores resultados para la producción de nanopartículas metálicas [26, 33, 42] de mayores tamaños sin embargo, en el caso de las nanopartículas de oro en zafiro resulta ser diferente este comportamiento. Al aplicarse un tratamiento térmico en atmósfera oxidante se logra sintetizar nanopartículas de radios no mayores a 3 nanómetros; esto depende fuertemente de la temperatura y del tiempo es decir, los mayores radios promedio calculados se consiguieron a una temperatura de  $1100^{\circ}\text{C}$  y para tiempos mayores a 90 minutos *figura 5.7*, mientras que a temperaturas menores a  $800^{\circ}$  el crecimiento es muy poco notable.

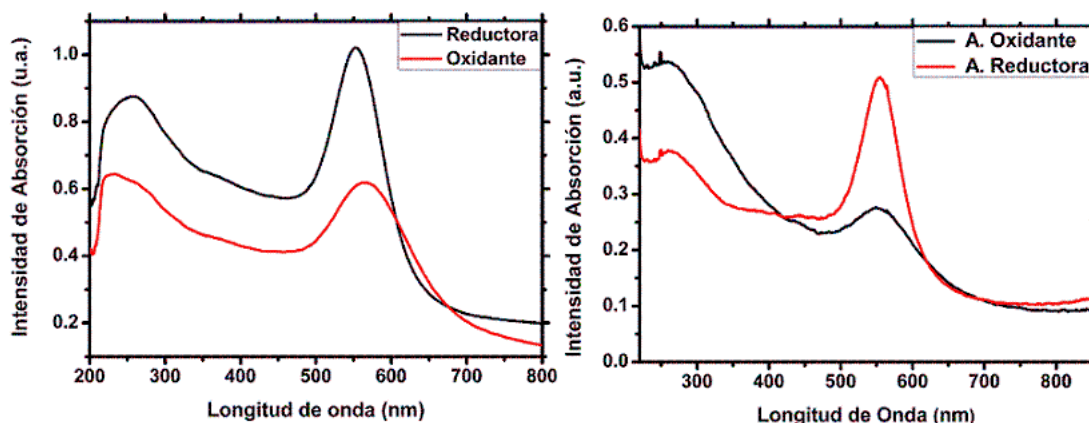


Figura 5.8: (Izquierda) Espectros de absorción óptica para diferentes Atmósferas a un tiempo de 60 minutos y a una temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$ ; (Derecha) Espectros de absorción pero en este caso para 90 min y una temperatura de  $1100^{\circ}\text{C}$ .

Para el caso de nucleación bajo atmósfera oxidante, el resultado fue la obtención de nanopartículas metálicas de oro cuyos radios promedio no resultan mayores a  $3 \pm 0.25$  nm. Por lo que se optó por realizar el tratamiento térmico en diferentes atmósferas.

El mejor resultado corresponde a un tratamiento en una Atmósfera Reductora, aunque el comportamiento es casi similar en una Atmósfera de Nitrógeno, el crecimiento es mayor en Atmósfera Reductora (*figura 5.8* y *figura 5.9*).

En muchos trabajos se consideran los espectros de absorción óptica como una demostración de la existencia de nanopartículas formadas en el dieléctrico [61] debido a la aparición de la resonancia del plasmón de superficie. Sin embargo, la gran mayoría de estos trabajos carecen del análisis y caracterización del espectro de absorción óptico para determinar su forma o de la dispersión de tamaños producida.

La complicación se da debido a que existen dos métodos comúnmente utilizados con este fin: el primero, es la caracterización directa a partir de imágenes de TEM de las nanopartículas, dicha imagen no representa, estadísticamente hablando el comportamiento de la distribu-

ción de tamaños de las nanopartículas, por lo que es necesario realizar muchas mediciones y caracterizaciones, lo que toma demasiado tiempo además de ser una técnica destructiva y muy complicada.

El segundo es un cálculo por medio de la resonancia del plasmón de superficie, y que en general resulta poco confiable ya que se utiliza una aproximación muy burda, donde se relaciona el ancho a la mitad de la altura del plasmón de superficie ( $FWHM$ ) con la velocidad de Fermi de los electrones del metal [23, 26]. Esta aproximación se basa en el modelo de Drude [29], y a pesar de estar demostrado que es sólo aplicable para el caso límite de nanopartículas metálicas cuyos radios sean menores a 1 ó 2 nm [32, 42], la mayoría de los intentos por caracterizar los radios de las nanopartículas lo utilizan, por lo que resultan ser sobreestimados y poco precisos.

De ahí, que el uso de programas que acoplen la teoría de Mie a estos plasmones de superficie se vuelve de vital importancia. Especialmente aquellos que permiten integrar al cálculo los diferentes índices de refracción, la aparición de un fondo de absorción adecuado y la relación del plasmón con la afluencia.

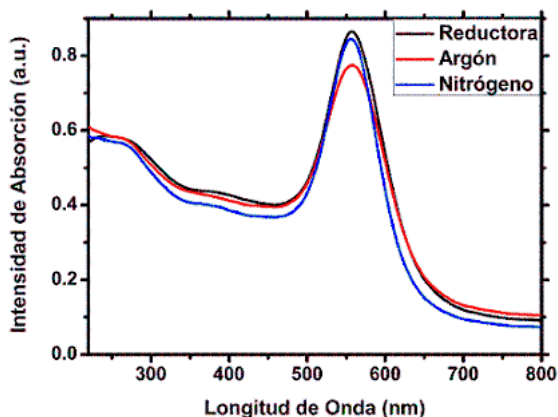


Figura 5.9: *Espectros de absorción a un tiempo de 60 minutos y una temperatura de 1100°C para diferentes atmósferas.*

Debido a que en el crecimiento de las nanopartículas el coeficiente de difusión juega un papel muy importante, como se puede ver en la ecuación 2.43, un mayor valor del coeficiente de difusión representa una mayor movilidad de los monómeros de oro dentro de la red por ende, una mayor tasa de incorporación a los centros de crecimiento por parte de éstas, permitiendo que las nanopartículas sean capaces de crecer hasta tener radios promedio alrededor de los 10 nm.

Otro detalle de gran importancia, sobre todo cuando se quieren producir nanopartículas

metálicas a altas temperaturas es la denominada *rampa* durante el tratamiento térmico. En el presente trabajo se demuestra que es el tiempo que tarda el horno en llegar a la temperatura deseada juega un papel importante en la síntesis de nanopartículas metálicas, aunque ésta dura un periodo entre 21 y 23 minutos, es tiempo suficiente para que la nucleación se lleve a cabo y el crecimiento ocurra, efecto que se puede observar para los datos mostrados cuyo tiempo corresponde a cero minutos.

La rampa de enfriamiento, que dura varias horas, es un tiempo en el cual pueden suceder fluctuaciones de los tamaños. Aunque el enfriamiento durante los primeros grados ocurre rápidamente, por periodos largos la muestra sigue inmersa en la correspondiente atmósfera y a una temperatura por arriba de la ambiental, lo cual puede producir un intercambio de monómeros entre las nanopartículas a una menor tasa que durante la rampa.

De las siguientes series realizadas en atmósfera reductora se observa claramente que a  $1000^{\circ}\text{C}$  las nanopartículas siguen un régimen de crecimiento, mientras que a  $1100^{\circ}\text{C}$  este régimen se rompe de forma singular, efecto que no sucede a una menor afluencia y en atmósfera oxidante.

Una hipótesis es que, debido la dependencia en la temperatura de fusión de las nanopartículas de oro con sus tamaños [41] combinado con un aparente alto valor del coeficiente de difusión, favorecen que el proceso de nucleación y crecimiento ocurra durante los minutos en que se alcanza la rampa de calentamiento y en los primeros minutos del tratamiento, produciendo una mayor densidad de centros de nucleación en el caso de  $1100^{\circ}$  (*figura 5.10 y figura 5.11*). Las nanopartículas crecen hasta llegar a un radio máximo ( $\sim 10\text{nm}$ ) donde se segregan todos los átomos dispersos y al ya no haber átomos libres en la matriz de zafiro no pueden seguir creciendo las nanopartículas, llegando a un estado meta-estable; al no haber las condiciones para la aparición del régimen de Ostwald no hay modificación del número de nanopartículas durante todo el tiempo restante del crecimiento, por lo que la distribución de los tamaños resulta aparentemente estable y constante.

Al aumentar la temperatura en los tratamientos térmicos en atmósfera reductora, se disminuye considerablemente la aparición de las bandas de absorción generadas por los centros de color  $F^{+}$  a 227 y 256 nm, lo que significa que la mayor parte del Oxígeno intersticial esta logrando regresar a ocupar alguna de las vacancias generadas por el proceso de implantación, siendo diferente el caso de atmósfera oxidante. A pesar de que en atmósfera reductora los radios promedio calculados son considerablemente mayores que en el resto de las diferentes atmósferas, las bandas de absorción disminuyen al aumentar la temperatura, lo que nos lleva a pensar que en condiciones reductoras, el tamaño de las nanopartículas no se convierte en un factor importante para la recristalización de la red [58].

Lo anterior nos lleva a desechar la idea de que el tamaño de las nanopartículas este directamente relacionado con el daño generado por la implantación, y que en realidad esto se transforme en un problema puramente termodinámico y no necesariamente mecánico, pues

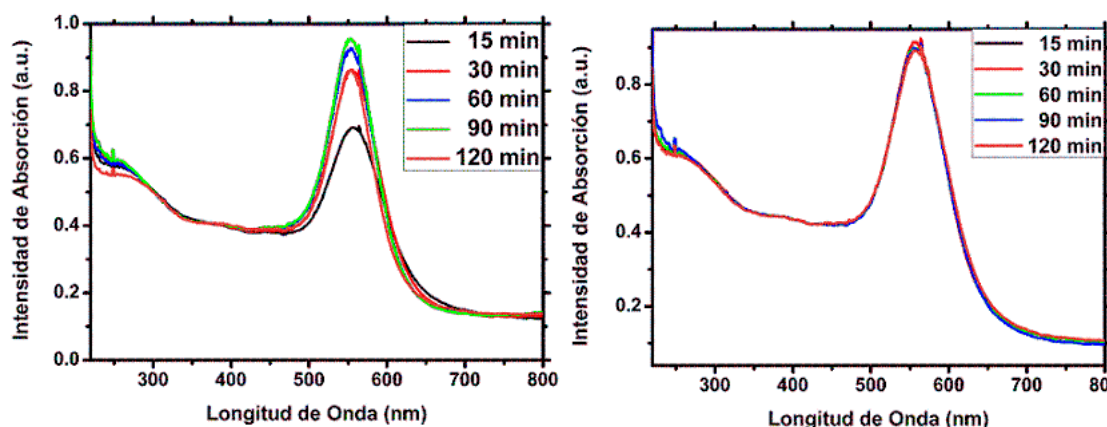


Figura 5.10: (Izquierda) Evolución temporal del espectro de absorción óptica de las muestras bajo el tratamiento en atmósfera reductora a  $1000^{\circ}\text{C}$ ; (Derecha) Evolución temporal del espectro de absorción óptica de las muestras bajo el tratamiento en Atmósfera Reductora a  $1100^{\circ}\text{C}$ .

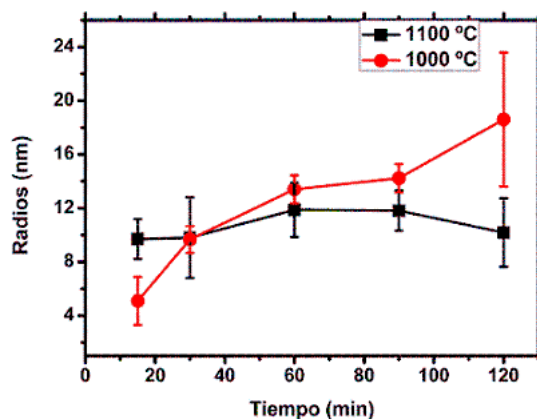


Figura 5.11: Radios correspondientes de los espectros anteriores utilizando el programa de análisis Mie Lab.

es muy claro que también depende de la atmósfera a la cuál se lleva a cabo la nucleación.

El análisis del daño toma importancia en los análisis hechos en este proyecto por fotoluminiscencia [73] donde la señal producida es debido a los centros de color, sin haberse determinado la importancia de las nanopartículas con las intensidades observadas como resultado. Ya que a bajas afluencias  $\sim 5 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$  la matriz de zafiro se amorfiza [58], es indispensable un análisis del daño generado por esta técnica al sintetizar las nanopartículas metálicas.

Otro resultado importante es que conforme se aumenta la afluencia, lo que se obtiene es un mayor grado de saturación de oro en el sustrato, lo cuál conlleva a una mayor densidad de centros de crecimiento, es decir, centros generadores de la resonancia del plasmón de superficie, por lo que la señal se intensifica, sin que esto signifique un aumento considerable del radio promedio de las nanopartículas como en muchos de los trabajos anteriormente mencionados suponen.

Es por esta razón que la mayoría de los intentos realizados para obtener nanopartículas metálicas en zafiro son con oro, debido a que se consigue un plasmón de superficie mayor definido y más angosto, las nanopartículas pueden crecer a tamaños mayores a los 10 nm y sin la aparición de bandas de absorción ajenas al plasmón cerca de su longitud de onda de resonancia.

### 5.3. Zafiro implantado con plata

De igual forma se realizaron las proyecciones teóricas del alcance esperado, la distribución, y la generación de daños para la plata a las diferentes energías a las que se implanto en la matriz de Zafiro utilizando el programa SRIM (*figura 5.12*).

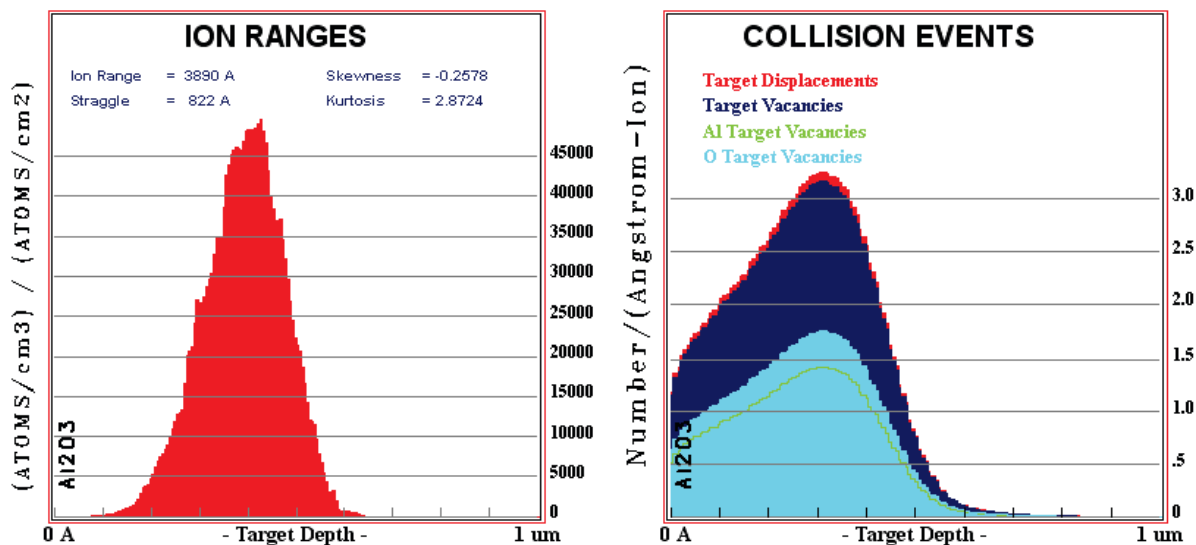


Figura 5.12: (Izquierda) Distribución de iones de plata calculado por el programa SRIM; (Derecha) Generación de vacancias debido a la implantación de iones de plata calculada por el programa SRIM; para una implantación a 1.5 MeV.

A los espectros experimentales de retrodispersión se les analizó por medio del programa RUMP, donde el alcance resulta ser  $\sim 420$  nm y con una dispersión de 95 nm en promedio para el caso de la muestra implantada a 2 MeV. En el caso de la muestra implantada a 1.5 MeV, el alcance es  $\sim 370$  nm y con una dispersión en promedio de 86 nm, ajustando muy bien con la teoría y con el comportamiento de la distribución y alcance esperado.

La plata, al ser un ión más ligero que el ión de oro, penetra a regiones más profundas y con una mayor dispersión [59]; a menores energías, se localiza más superficialmente aunque con un ligero cambio en la dispersión, debido al aumento de la afluencia entre las muestras y en concordancia con lo predicho por la teoría [59].

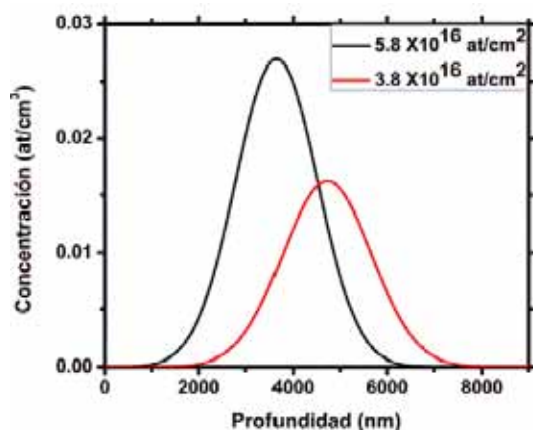


Figura 5.13: Perfil de la concentración de iones de plata en zafiro en base a la profundidad de las dos muestras implantadas con plata sin ninguna clase de tratamiento.

No se muestra la comparación entre los espectros de Retrodispersión de Rutherford, pues al utilizarse iones de He de energías diferentes se vuelve imposible la comparación directa entre ambos espectros de retrodispersión de Rutherford, por lo que se calcularon los correspondientes perfiles de concentración (*figura 5.13*) con los valores calculados por el programa RUMP tras analizar los espectros de Retrodispersión de Rutherford, para hacer comparables las distribuciones de plata a las diferentes energías y dosis de implantación.

Tras la aplicación de los diferentes tratamientos térmicos, no se observa ninguna difusión de la plata dentro de la red (*figura 5.14*) por ende, no hay ninguna pérdida del material como resultado de los diferentes tratamientos térmicos.

Es bien conocido que la nucleación de iones de plata en dieléctricos es posible [26, 31, 39, 42, 58], sin embargo, en todos los casos se muestran crecimientos no mayores a los 3 nm. Aún cuando estos tamaños siguen siendo cuestionables debido al método utilizado para la caracterización de la distribución de tamaños de las nanopartículas, se coincide en un

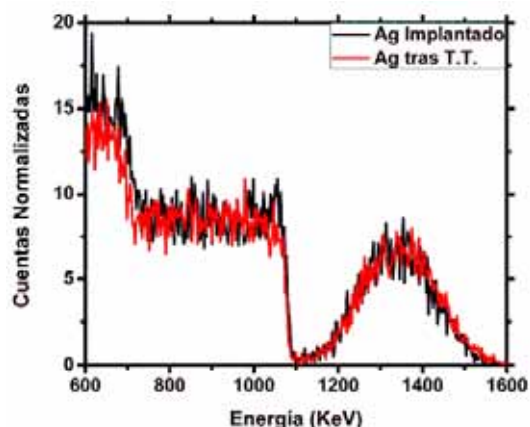


Figura 5.14: Espectros generados por Retrodispersión de Rutherford antes y después de serle aplicado un tratamiento térmico de  $800^{\circ}\text{C}$  por 120 minutos.

resultado: al parecer hay un límite el crecimiento de las nanopartículas de plata en zafiro (figura 5.15), posiblemente debido a la baja difusión de la plata en la matriz.

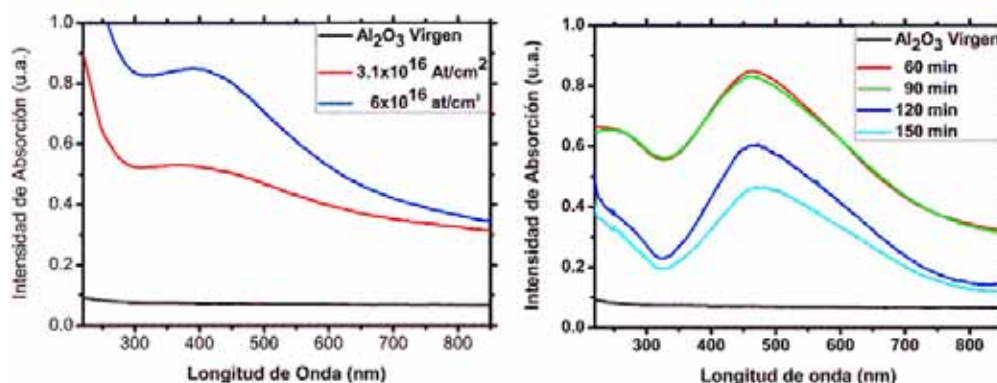


Figura 5.15: (Izquierda) Variación del espectro de absorción del zafiro como producto de la implantación de oro a diferentes dosis; (Derecha) Espectro de absorción óptica de muestras expuestas a un tratamiento térmico en atmósfera reductora a  $1000^{\circ}\text{C}$

La plata es uno de los metales más utilizados para la generación de la resonancia del plasmón de superficie. Posee un calor de formación para el  $\text{Ag}_2\text{O}$  de  $-30.6\text{ KJ/mol}$ , por lo que las altas temperaturas es posible incurrir en la producción de nuevos compuestos.

En el caso de los tratamientos térmicos realizados a las más altas temperaturas y tiempos, aparece una posible banda de absorción que no es debida a la resonancia del plasmón de



superficie por la presencia de nanopartículas de plata, y que podría sugerirnos la aparición de algún óxido de plata (*figura 5.17*).

En plata se realizó la comparación entre tratamientos térmicos a diferentes atmósferas

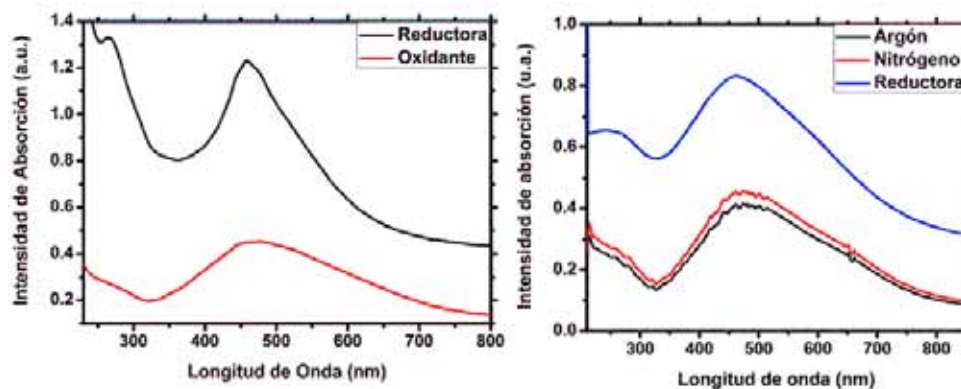


Figura 5.16: (*Derecha*) Espectro de absorción de muestras tratadas a diferentes Atmósferas un tiempo de 90 min y una temperatura de 1000° C; (*Izquierda*) Espectros de absorción óptica para diferentes atmósferas por 90 min a 1100° C.

Los resultados coinciden con el oro: los tratamientos térmicos en atmósfera reductora (*figura 5.17*) son los más adecuados para tener un mayor crecimiento de las nanopartículas, por lo que se realizaron crecimientos por tratamientos a diferentes tiempos y temperaturas tratando de alcanzar el radio promedio máximo para nanopartículas de plata en zafiro, a pesar de todo, en los espectros de Retrodispersión de Rutherford no aparece el fenómeno de difusión de la plata en la matriz de zafiro aún en atmósfera reductora.

Al mejorar las condiciones para los tratamientos térmicos, no se pudieron conseguir nanopartículas de plata mayores a 1 nm (*figura 5.18*), lo cual implica radios menores a los alcanzados en otros dieléctricos,  $\sim 3$  nm, como en el caso del  $SiO_2$  [42], y que nos regresa a la hipótesis de que debido a la baja difusión de plata en la matriz de zafiro, ecuación 2.43, el proceso de nucleación y crecimiento se vuelve un efecto puramente local, posiblemente generando muchos centros de nucleación pero dejando pocos átomos libres capaces de integrarse a los centros de nucleación para permitirles aumentar de tamaño.

A pesar de realizar este tipo de tratamientos para muestras con diferentes afluencias, encontramos que la señal del plasmón de superficie se angosta y aumenta considerablemente, de tal forma que queda mejor definido, sin embargo, al realizar los correspondientes análisis por espectroscopía óptica, el resultado fue contundente, a pesar de exhibirse una señal mejor definida, las nanopartículas no aumentan de tamaño considerable.

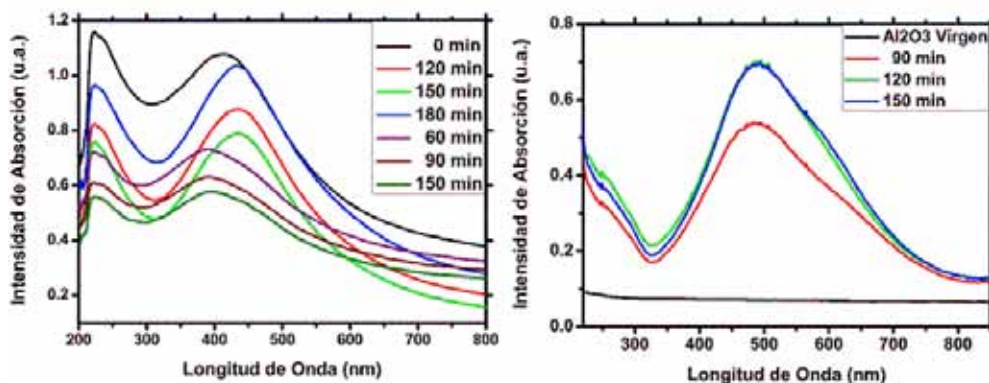


Figura 5.17: (Izquierda) Comparación de la evolución temporal del espectro de absorción de muestras que sufrieron un tratamiento térmico en *Atmósfera Reductora* a  $800^{\circ}\text{C}$  pero con con dos diferentes dosis; (Derecha) Evolución temporal del espectro de absorción de las muestras tras un tratamiento térmico en *Atmósfera Reductora* a  $1100^{\circ}\text{C}$ .

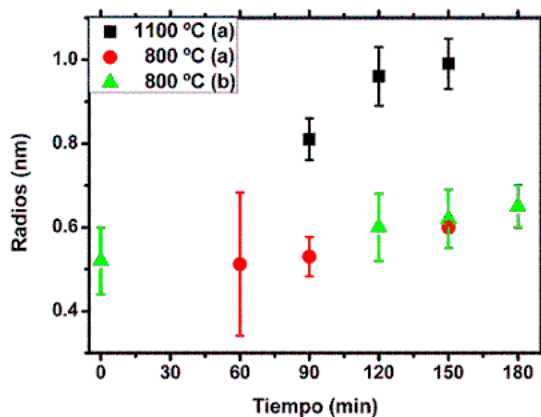


Figura 5.18: Radios correspondientes a los espectros anteriores (a)  $3,1 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ , (b)  $6,5 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ .

Esto puede deberse a la misma razón que en el oro, ya que es bien conocido que existe una fuerte relación entre la afluencia y la distribución de tamaños con el corrimiento y la forma de la resonancia del plasmón, sin embargo, se muestra que no entre la afluencia con la distribución de tamaños como se sugiere en otros trabajos [39]. Si se aumenta la afluencia con el fin de aumentar los tamaños, como se explico en el capítulo 2, nos llevaría a cambiar del régimen de crecimiento al régimen de Ostwald, modificando obviamente la forma en la que crecen los radios.

Se ha encontrado en otro tipo de materiales dieléctricos que la profundidad de implantación esta relacionada con los radios de las nanopartículas, exhibiendo una relación

casi lineal, a mayor profundidad se obtienen nanopartículas mayores [26, 40] sin embargo, aunque las diferencia en las profundidades entre una muestra y otra sea de  $\sim 50$  nm, no es la suficiente para volverse determinante en el caso de zafiro.

Podemos aplicar la misma hipótesis que para el caso del crecimiento de las nanopartículas de oro, a pesar de que las nanopartículas de plata poseen radios menores a 1ñm. El punto de fusión disminuye a menos de  $300^{\circ}C$  [41], por lo que el proceso de nucleación se observa mucho antes de llegar a la temperatura deseada. Debido a que la plata muestra una menor constante de difusión en el zafiro, no hay mucha diferencia entre las distribuciones de tamaños debido al proceso de nucleación y al proceso de crecimiento, pudiendo suceder que el proceso de crecimiento sea un fenómeno más local que el oro, y sólo los átomos más cercanos a los centros de crecimiento son capaces de adherirse a éstos.

Por lo anterior es posible pensar que no todos los átomos están siendo absorbidos nanopartículas, exhibiéndose un proceso de crecimiento incompleto haciéndonos pensar que podría necesitarse un mayor tiempo para asegurar que se completa el régimen de crecimiento. Por otro lado, como en el caso de las nanopartículas de oro sintetizadas por un tratamiento térmico de  $1100^{\circ}$ , también se podría estar llegando a un estado meta-estable [31] donde lo que observamos son muchos centros de crecimiento pero poca *materia prima* de crecimiento, y sea esta la razón por la cuál no llegamos a tener radios mucho mayores.

De igual manera, los espectros de absorción nos dan información respecto a la distribución de tamaños de las nanopartículas. También sirven para identificar el tipo de daño generado por la implantación de iones de plata en la matriz de zafiro.

Lo que se encontró fue que para tratamientos térmicos en atmósfera oxidante existe una menor recuperación de la red cristalina de zafiro [60], como se puede apreciar por las bandas de absorción identificadas en 227 y 256 nm [46, 47, 48, 49], y que son debidas a centros de color F y  $F^{+}$  respectivamente, es decir, uno o dos electrones ocupando la vacancia generada por un oxígeno.

Debido a que los tratamientos térmicos se realizaron a altas temperaturas y por largos tiempos, se muestra una disminución en las bandas de absorción debido a estos daños, lo cual significa que en atmósfera reductora hay una mayor reconstrucción de la red y por ende, se genera una señal más limpia del plasmón de superficie generado por las nanopartículas.

## 5.4. Conclusiones

El oro presenta una menor dispersión en la matriz de zafiro tras la implantación, por ser un ión más pesado que la plata, implantándose más superficialmente que ésta y mostrando una

buena concordancia con la teoría. La plata por tanto, se implanta a mayores profundidades y con una mayor dispersión dentro del zafiro generando una menor supersaturación en el zafiro que el oro.

En el caso del oro, la síntesis de nanopartículas metálicas con radios mayores a 10 nm es posible, si se desean sintetizar nanopartículas de oro mayores a 10 nanómetros es necesario disminuir la temperatura del tratamiento a fin de generar menores centros de nucleación y obtener nanopartículas mayores.

Para la plata, la síntesis de nanopartículas se logró, exhibiendo un límite del crecimiento de un nanómetro, con una distribución de tamaños mucho más angosta y sin variación aparente al duplicar la afluencia.

A diferencia del oro, en la plata es posible identificar la aparición de una segunda banda de absorción cerca de la resonancia del plasmón de superficie para el caso de las muestras con nanopartículas de plata crecidas a alta temperatura, haciendo difícil el análisis de los radios promedios de éstas, por lo que es necesario el uso de otras técnicas que nos aclaren si aparece un nuevo compuesto cerca de las nanopartículas de plata.

Se mostró las ventajas del uso de estas técnicas con respecto a trabajos realizados anteriores por otros grupos de estudio, generando resultados más precisos y un régimen de crecimiento mucho más claro, que resultará valioso en trabajos posteriores, sobre todo si se desea aumentar aún más el campo electromagnético generado por la interfaz metal-dieléctrico usando la técnica de modificación de nanopartículas por haces de iones de mayores energías [24, 30].

De lo anterior, las diferencias en el coeficiente de difusión, las temperaturas de fusión como función de los radios promedio de las nanopartículas y las diferentes concentraciones, vistos a partir de la afluencia, juegan un papel importante en la síntesis de nanopartículas metálicas como se puede ver en la ecuación 2.46, favoreciendo en algunos casos el crecimiento como en el caso del oro debido a una baja dispersión de la implantación de los iones y un alto coeficiente de difusión, y en el caso contrario, inhibiéndolo como en el caso de la plata.

La aparición de bandas de absorción en la región UV genera información sobre el daño generado por la implantación, por lo que alternamente a la síntesis de nanopartículas metálicas en zafiro, somos capaces de analizar la evolución de los centros de color en la red.

# Bibliografía

- [1] C. Noguez, I Sosa, R. Barrera, *Optical Properties of Metal Nanoparticles with Arbitrary Shapes*, J. Phys. Chem. B, **107** (2003) 6269-6275
- [2] Harry A. Atwater, *The Promise of Plasmonics*, Scientific American, April 2007
- [3] Rashid Zia, Jon A. Schuller, Anu Chandran, and Mark L. Brongersma, *Plasmonics: the next chip-scale technology*, Materials Today, **9**, Num 7-8, 2006
- [4] Stefan A. Maier and Harry A. Atwater, *Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures*, J. Appl. Phys., **011101**, 2005
- [5] Albert Polman and Harry A. Atwater, *Plasmonics: optics at the nanoscale*, Materials Today, Jan, 2005
- [6] A.L. Stepanov and I.B. Khaibullin, *Fabrication of Metal Nanoparticles In Sapphire By Low-Energy Ion Implantation*, Rev. Adv. Mater. Sci. **9**, pp. 109-129, 2005
- [7] Michael Nastasi, James W. Mayer and James K. Hirvonen, *Ion-Solid Interaction Fundamentals and applications*, Cambridge University Press, 2004
- [8] P. Sigmund, *Collision Theory of Displacement Damage, Ion Ranges and Sputtering*, Rev. Roum. Phys, **17**, pp. 823, 969, 1079, 1972
- [9] J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, 1985
- [10] O.B. Firsov, *A Qualitative Interpretation of the Mean Electron Excitation Energy in Atomic Collisions*, Sov. Phys. JETP, **36**, 1076, 1959
- [11] H. Sugiyama, *Electronic Stopping Power Formula for Intermediate Energies*, Radiation Effects, **56**, 205, 1981
- [12] H.C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Dover Publications Inc. 1981
- [13] C.F. Bohren and D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-VCH Inc., 1998

- [14] H. Goldstein, C. Poole, J. Safko, *Classical Mechanics*, Adison Wesley, Tercera Ed., 2002
- [15] S. Thornton, J. Marion, *Classical Dynamics of Particles and Systems*, Brooks/Cole–Thomson Learning, Quinta Ed., 2004
- [16] L. Landau, E. Lifshitz, *Mecánica*, Reverté, Segunda Ed., 1994
- [17] H. Callen, *Thermodynamics and Introduction to Thermostatistics*, John Wiley & sons, Segunda Ed. 1985
- [18] R. Kubo, *Thermodynamics and Advance Course with Problems and Solutions*, John Wiley & sons, Primera Ed., 1968
- [19] L. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*, John Wiley & sons, Segunda Ed., 1998
- [20] W.K. Chu, J.M Mayer, M.A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, 1978
- [21] A. Crespo–Sosa, *Tesis Profesional*, U.N.A.M., 1991
- [22] L.H. Zhou, C.H. Zhang, Y.T. Yang, B.S. Li et al., *Formation of Au nanoparticles in sapphire by using Ar ion implantation and therman annealing*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **267** (2009) 58-62
- [23] H. Trinkaus, *Thermal spike model for irradiation creep of amorphous solids: Comparison to experimental data for ion irradiated vitreous silica*, Journal of Nuclear Materials, **246** (1997) 244-246
- [24] USB2000 Fiber Optic Spectrometer, *Installation and Operation Manual*, Ocean Optics Inc.
- [25] J.C. Cheang-Wong, A. Oliver, J. Roiz, et. al., *Relationship between the Ag depth profiles and nanoparticle formation in Ag-implanted silica*, Journal of Physics: Condensed Matter, **13** (2001) 10207–10219
- [26] H. Vehkamäki, *Classical Nucleation Theory in Multicomponent Systems*, Springer, 2006
- [27] O. Peña, U. Pal, L. Rodríguez-Fernandez, A. Crespo-Sosa, *Linear optical response of metallic nanoshells in different dielectric media*, Optical Society of America, **25** (2008) 8
- [28] G.W. Arnold, *Near-surface nucleation and crystallization of an ion-implanted lithia-alumina-silica glass*, Journal of Applied Physics, **46** (1975) 10
- [29] S.Klaumünzer, *Modification of nanostructures by high-energy ion beams*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **244** (2006) 1-7

- [30] C. Sagui et. al., *Nucleation and Growth: Decay of a metastable state*, Physical Review E, **56** (1997) 1
- [31] O. Peña et. al., *Determination of the size distribution of metallic nanoparticles by optical extinction spectroscopy*, Applied Optics, **48** (2009) 3
- [32] G. Rizza, *Chemically synthesized gold nanoparticles embedded in a SiO<sub>2</sub> matrix: A model system to give insights into nucleation and growth under irradiation*, Physical Review B, **76** (2007) 245414
- [33] E.R. Dobrovinskaya, L.A. Lytvynov, V. Pishchik, *Sapphire Material, Manufacturing, Applications*, Springer, 2009
- [34] A.L. Stepanov et. al., *Nonlinear Optical Properties of Gold Nanoparticles Synthesized by Ion Implantation in Sapphire Matrix*, Technical Physics Letters, **31** (2005) 8
- [35] P.K. Tien, *Light Waves in Thin Films and Integrated Optics*, Applied Optics, **10** (1971) 11
- [36] R. Ulrich, R Torge, *Measurement of Thin Film Parameters with a Prism Coupler*, Applied Optics, **12** (1973) 12
- [37] K.H. Heining et. al., *Interfaces under ion irradiation: growth and taming of nanostructures*, Applied Physics A, **77** (2003) 17-25
- [38] V.N. Popok, A.L. Stepanov, V.B. Odzhaev, *Synthesis of silver nanoparticles by the ion implantations method and investigation of their optical properties*, Journal of Applied Spectroscopy, **72** (2005) 2
- [39] G. Mattei et. al., *Clustering of gold atoms in ion-implanted silica after thermal annealing in different atmospheres*, Physical Review B, **63** (2001) 075409
- [40] F. Baletto, R. Ferrando, *Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic and kinetic effects*, Reviews of Modern Physics, **77** (2005) 1
- [41] J.C. Pivin, *Nucleation and growth of Ag clusters in silicate glasses under ion irradiation*, Nuclear Instruments and thods in Physics Research B, **215** (2004) 373-384
- [42] K.A. Jackson, *Kinetic Processes*, Wiley-VCH, 2004
- [43] H.A. Wriedt, *The Al-O (Aluminum-Oxygen) System*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, **6** (1985) 6
- [44] G.W. Arnold, G.B. Krefft, C.B. Norris, *Atomic Displacement and ionization effects on the optical absorption and structural properties of ion-implanted Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Applied Physics Letters, **25** (1974) 10

- [45] Gui-Gen Wang et. al., *Radiation resistance of synthetic sapphire crystal irradiated by low-energy neutron flux*, Cryst. Res. Technol., **9** (2009) 995–1000
- [46] E.M. Ibragimova, *Radiation-optical characteristics of quartz glass and sapphire* Journal of Nuclear Materials, **362** (2007) 222-226
- [47] K.H. Lee, J.H. Crawford, *Electron centers in single-crystal  $Al_2O_3$*  Physical Review B, **15** (1977) 8
- [48] B.D. Evans, M. Stapelbroek, *Optical properties of the  $F^+$  center in crystalline  $Al_2O_3$* , Physical Review B, **18** (1978) 12
- [49] C. Noguez, *Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment*, J. Phys. Chem. C, **111** (2007) 3806-3819
- [50] E. Alves et. al., *Optical changes induced by high fluence implantation of Au ions on sapphire*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **218** (2004) 139–144
- [51] J.F. Ziegler, *Ion implantation science and technology*, Orlando Academic, 1984
- [52] H.A. Bethe, Ann. Physik., **5** (1930) 325
- [53] M. Muñoz, Tesis Profesional, 2002
- [54] R. Espejel, Tesis Profesional, 1998
- [55] J. Ortega, Tesis Profesional, 2004
- [56] Thermolyne, Manual de Operación.
- [57] L. Rodríguez-Fernández, *Aceleradores de Partículas: Irradiación con iones y electrones*, Sexta Escuela de Física Nuclear, 2009
- [58] A. Miotello et. al., *Clustering of silver atoms in hydrogenated silver-sodium exchanged glasses*, Appl. Phys. A, **70** (2000) 415-419
- [59] D.E. Hole et. al., *Depth distribution of Cu, Ag and Au ions implanted at low energy into insulators*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **166-167** (2000) 26-30
- [60] C.J. McHargue, L.J. Romana, *Influence of tin ion implantation on the damage and annealing kinetics of sapphire*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **166-167** (2000)193-197
- [61] C.W. White et. al., *Colloidal Au and Ag precipitates formed in  $Al_2O_3$  by ion implantation and annealing* Nanostructured Materials, **3** (1993) 447-457
- [62] L.R. Doolittle, Nucl. Instr. and Meth. B, **9** (1985) 344



- [63] L.R. Doolittle, Nucl. Inst. and Meth. B, **15** (1986)227
- [64] P.D. Persans et. al., *Optical studies of the growth of  $Cd_{1-x}Zn_xS$  nanocrystals in borosilicate glass*, Physical Review B, **52** (1995) 16
- [65] D. Turnbull, *Solid State Physics*, Academic NY, 1956
- [66] D. Turnbull, , J. Applied Physics, **21** (1950) 1022
- [67] E.M. Lifschitz, L.P. Pitaevskii, *Physical Kinetics*, Pergamon, Oxford 1981
- [68] R. Kampmann, R. Wagner, *Decomposition of Alloys: the Early Stages*, Pergamon, Oxford 1984
- [69] A. Miotello et. al., *Two stages in the kinetics of gold cluster growth in ion-implanted silica during isothermal annealing in oxidizing atmosphere*, Journal of Applied Physics, **92** (2002) 8
- [70] M.H. Delville et. al., *Growth of monodisperse mesoscopic metal-oxide colloids under constant monomer supply*, Physical Review E, **72** (2005) 011404
- [71] G. Rizza et. al., *Chemically synthesized gold nanoparticles ambedded in  $SiO_2$  matrix: A model system to give insights into nucleation dgrowth under irradiation*, Physical Review B, **76** (2007) 245414
- [72] G. Mie, Ann. Phys., **25** (1908) 377
- [73] J.L. Jiménez, Tesis de Maestria en proceso