



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**DIFUSIÓN DE Cu EN VIDRIO SÓDICO-CÁLCICO  
ASISTIDA POR LA IRRADIACIÓN CON IONES DE Si A  
ENERGÍAS DE MeV**

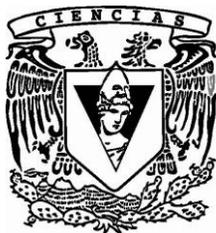
**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**FÍSICO**

**P R E S E N T A :**

**Daniel Cruz Delgado**



**DIRECTOR DE TESIS:  
Dr. Luis Rodríguez Fernández  
2010**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

“Seamos realistas y hagamos lo imposible”.  
E. Guevara

## AGRADECIMIENTOS

A mi familia por brindarme sin condición ni medida su apoyo, comprensión y cariño. Este trabajo es en gran medida un logro conjunto.

A mis amigos que han estado a mí lado en las diversas circunstancias. No todo lo que aprendí fue dentro de un aula.

A la Universidad Nacional Autónoma de México casa de conocimiento y valores por permitirme la oportunidad.

A mí director de tesis: Luis Rodríguez Fernández por su guía y paciencia.

A mis sinodales: Jorge Rickards Campbell, Gabriela Murguía Romero, Luis Flores Morales y José Álvaro Chávez Carvayar; por tomarse la molestia de ayudarme.

A Karim Uriel López Guzmán, Francisco Javier Jaimes Beristain y Juan Carlos Pineda Santamaría por su apoyo en la operación de los aceleradores Pelletron y Van de Graff 0.7 MeV.

A Juan Gabriel Morales Morales y Melitón Galindo González por el apoyo con las muestras.

A Erik Flores Romero por el apoyo en las pruebas ópticas y en las respectivas correcciones.

A los proyectos PAPIIT de la DGAPA-UNAM, IN112707 y IN109910.

1. Datos del alumno  
Cruz  
Delgado  
Daniel  
58476950  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
301159629
2. Datos del tutor  
Dr.  
Luis  
Rodríguez  
Fernández
3. Datos del sinodal 1  
Dr.  
Jorge  
Rickards  
Campbell
4. Datos del sinodal 2  
Dra.  
Gabriela  
Murguía  
Romero
5. Datos del sinodal 3  
Fís.  
Luis  
Flores  
Morales
6. Datos del sinodal 4  
Dr.  
José Álvaro  
Chávez  
Carvayar
7. Datos del trabajo escrito  
Difusión de Cu en vidrio sódico-cálcico asistida por la irradiación con iones de Si a energías de MeV  
83 p  
2010

# Índice

- 1 Resumen 1-1
  - 1.1. Introducción 1-2
- 2 Marco teórico 2-1
  - 2.1. Difusión iónica en materiales 2-1
    - 2.1.1. Ley de Fick 2-1
    - 2.1.2. Cambio en el índice de refracción de un material debido a la difusión de iones en su interior 2-3
  - 2.2. Efectos de la irradiación con iones en la materia 2-4
    - 2.2.1. Procesos inducidos por la irradiación en la materia 2-5
    - 2.2.2. Cascada de colisión 2-6
    - 2.2.3. Defectos 2-9
    - 2.2.4. Efectos en el coeficiente de difusión 2-10
    - 2.2.5. Mezcla por el efecto de la irradiación 2-10
    - 2.2.6. Control del daño producido por la irradiación 2-12
  - 2.3. Programa SRIM 2-12
  - 2.4. Modos normales de propagación de la luz en una guía de onda dieléctrica 2-13
    - 2.4.1. Condiciones de propagación 2-14
  - 2.5. Referencias 2-15
- 3 Técnicas de análisis 3-1
  - 3.1. RBS 3-1
    - 3.1.1. Factor cinemático 3-2
    - 3.1.2. Sección eficaz 3-3
    - 3.1.3. Poder de frenado 3-3
  - 3.2. Programa RUMP 3-7
  - 3.3. Acoplamiento con prisma de alto índice de refracción 3-8
  - 3.4. Absorción óptica 3-10
    - 3.4.1. Teoría de Mie 3-11
  - 3.5. Referencias 3-12

- 4 Desarrollo experimental 4-1
  - 4.1. Preparación de las muestras 4-1
    - 4.1.1. Sustratos 4-1
    - 4.1.2. Crecimiento de la película 4-1
    - 4.1.3. Irradiación 4-3
    - 4.1.4. Tratamiento térmico 4-5
  - 4.2. Caracterización de las muestras 4-5
    - 4.2.1. Absorción óptica 4-5
    - 4.2.2. Acoplamiento con prisma de alto índice de refracción 4-6
    - 4.2.3. RBS 4-7
  - 4.3. Referencias 4-8
- 5 Resultados y discusión 5-1
  - 5.1. Resultados de RBS 5-2
  - 5.2. Resultados de acoplamiento con prisma de alto índice de refracción 5-15
  - 5.3. Resultados de absorción óptica 5-20
  - 5.4. Referencias 5-32
- 6 Conclusiones 6-1

# 1 RESUMEN

La construcción de materiales con un perfil característico en el índice de refracción es de suma importancia en la óptica integrada, específicamente para obtener guías de onda plana. La presencia de metales en el interior del vidrio afecta sus propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, entre otras; y en particular modifica el índice de refracción. Para lograr la difusión de metales en una matriz de vidrio existen diversas técnicas, como el baño con sales, el tratamiento térmico y una de las menos estudiadas: la irradiación iónica. Así mismo, la irradiación iónica produce cambios en la estructura de los materiales y en sus propiedades.

En este trabajo se estudia la difusión de cobre en el interior del vidrio sódico-cálcico por medio de la técnica de irradiación iónica con el propósito de explorar las condiciones que permitan la construcción de guías de onda plana. Para desarrollar esta técnica primero se deposita una película delgada de cobre en la superficie del vidrio. Se somete la muestra a la irradiación con iones de Si a energías de varios MeV y una cierta fluencia. Posteriormente a cada una de las muestras se les aplica un tratamiento térmico (450 °C durante alrededor de 1 y 2 horas). Para la caracterización de las muestras se recurrió a pruebas de espectrometría por retrodispersión de iones (RBS), acoplamiento con prisma de alto índice de refracción y absorción óptica.

A partir de las diversas pruebas realizadas se concluye que efectivamente la irradiación produce la difusión del cobre en el interior del vidrio sódico-cálcico. El perfil de distribución del cobre dentro del vidrio no presenta ninguna tendencia en términos de las condiciones de los procesos. En términos generales hay un aumento de la profundidad máxima de difusión como función de la energía de irradiación. El efecto del tratamiento térmico modifica la profundidad máxima de difusión y el perfil de distribución del cobre en el interior del vidrio.

Al momento no se tiene información del estado químico y estructural del cobre dentro del vidrio; sin embargo en algunos casos se observa la formación de nanocúmulos de cobre metálico en el interior del vidrio. La presencia del Cu en el interior del vidrio modifica sus propiedades de índice de refracción; se observa la producción de modos que en algunos casos son de propagación y en otros son radiativos. Los modos de propagación son un indicio de aumento en el índice de refracción en la zona del cobre. Al continuar con estos estudios se podrán determinar las condiciones que permitan controlar la creación de materiales en donde predominen los modos de propagación requeridos.

## 1.1 Introducción

La irradiación iónica sobre un material es un proceso fuera del equilibrio termodinámico que modifica las propiedades originales del material. El cambio en las propiedades del material se debe al daño generado por los iones incidentes: Cuando el ión incide en un material comienza una serie de interacciones con los núcleos y electrones de este; las interacciones modificarán la red cristalina. El posterior depósito de los iones incidentes en el interior del material también contribuye. Eligiendo el tipo de ión incidente, su energía y su fluencia; se logra un gran control del daño producido sobre la muestra irradiada.

Otra modalidad del proceso ocurre cuando se irradia la interfase entre dos materiales (como una película delgada en la superficie de un sustrato). En este caso habrán tres contribuciones en la modificación de las propiedades: la primera, debida a la mezcla por los desplazamientos de las componentes del material; la segunda, por el daño generado en la red del material; y la tercera, por el posterior depósito de los iones incidentes.

Entre las propiedades del material que se pueden modificar con la técnica de irradiación iónica se encuentra el índice de refracción. El interés en modificar el índice de refracción en un perfil característico es por el hecho de la posible construcción de dispositivos ópticos, específicamente guías de onda plana.

El principio de las guías de onda ópticas se basa en la reflexión total interna. Para lograrla debe haber una parte del material que tenga un índice de refracción mayor al de los alrededores; esta parte se llama núcleo y es donde se conduce el haz.

La producción de guías de onda ópticas planas puede hacerse a partir de la modificación del índice de refracción original de los materiales. La difusión de metales en sustratos de vidrio produce un aumento en el índice de refracción. Para lograr la difusión existen diversas técnicas tales como el baño de sales y el tratamiento térmico asistido por un campo eléctrico. La técnica de irradiación iónica es una de las menos exploradas. Esta técnica consiste en crecer una película metálica en la superficie del sustrato y posteriormente someterla a una irradiación iónica para finalmente aplicar un tratamiento térmico. La diferencia entre ésta y otras técnicas es el mecanismo mediante el cual se

lleva a cabo la difusión del metal en el sustrato: en el baño con sales solamente existe el gradiente en el potencial químico; en el tratamiento térmico asistido por un campo eléctrico se tiene el potencial químico (modificado por la temperatura) y la fuerza que sienten las especies químicas debido al campo. Con la irradiación iónica se dan procesos fuera del equilibrio termodinámico, lo que permite una modificación radical del material y esto aunado al tratamiento térmico da un proceso totalmente diferente.

El presente trabajo surge como un estudio preliminar para explorar la posible construcción de guías de onda planas a partir de la difusión de cobre en vidrio de tipo sódico-cálcico mediante la técnica de irradiación iónica. A pesar de que existen varios trabajos sobre la difusión de los materiales antes mencionados, la técnica de irradiación iónica ha sido muy poco utilizada y fue por tanto una buena motivación del estudio realizado.

La primera parte del proceso es la preparación de la muestra, es decir el crecimiento de la película delgada de cobre sobre la superficie del vidrio sódico-cálcico. Posteriormente la muestra es irradiada con un haz de iones de Si a energías de MeV y con cierta afluencia. Después se le aplica un tratamiento térmico a la muestra calentando a 450 °C durante alrededor de 1 y 2 horas. En cada uno de los anteriores pasos se realiza la caracterización de las muestras mediante la espectrometría por retrodispersión de iones (RBS), el acoplamiento con prisma de alto índice de refracción y la absorción óptica. Este estudio se realizó en las instalaciones del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México.

La presente tesis se estructura de la siguiente manera: En el primer capítulo se enlistan los conceptos generales de los procesos que ocurren. En el segundo capítulo se tratan las técnicas de análisis empleadas. En el tercer capítulo se da la descripción experimental de los pasos seguidos en cada uno de los procesos. En el cuarto capítulo se presentan los resultados obtenidos junto con una discusión de estos mismos. En el quinto y último capítulo se dan las conclusiones obtenidas.

## 2 MARCO TEÓRICO

### 2.1 Difusión iónica en materiales

Los átomos que conforman un material se encuentran ubicados en ciertos lugares llamados posiciones de equilibrio; sin embargo los átomos no están totalmente fijos en estas posiciones sino que se encuentran moviéndose alrededor de ellas debido a la energía cinética que tienen. Cuando hay sitios de la red del material que se encuentran vacíos y hay algún átomo vecino con energía cinética mayor a cierto umbral (energía de desplazamiento), se puede dar el caso de que el átomo en cuestión sea capaz de desplazarse de su posición de equilibrio y llegar hasta el sitio desocupado. Al movimiento de los átomos en la estructura del material se le llama difusión. Una de las principales características de la difusión es la facilidad o dificultad general de los átomos para desplazarse dentro de la estructura del material. A esta característica se le llama coeficiente de difusión y en términos macroscópicos es de la forma [1]:

$$D = D_0 e^{-Q/KT}$$

donde  $D_0$  es una constante,  $Q$  es la energía de activación,  $K$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura en Kelvin. Aquí, el producto  $KT$  se interpreta como la energía cinética del átomo y  $Q$  es la energía umbral de la red.

#### 2.1.1 Ley de Fick

Dado un material con un gradiente de concentración en uno de sus componentes, la evolución espacial y temporal del perfil de concentración en una dimensión según la segunda ley de Fick es [1]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

donde  $C$  es la concentración (en unidades de masa/volumen) y  $D$  es el coeficiente de difusión (en unidades de longitud<sup>2</sup>/tiempo). En esta ecuación se asume que la difusión se debe únicamente al

gradiente de concentración (estrictamente hablando se trata del gradiente en el potencial químico); es decir que no hay fuerzas externas que afecten el proceso; además de que el proceso es a temperatura constante. En la anterior ecuación no se toman en cuenta los mecanismos específicos mediante los cuales se lleva a cabo la difusión (difusión por vacancias, por intersticios, etc.) sino que simplemente se habla de un coeficiente que los engloba a todos.

Por ejemplo al asumir un coeficiente de difusión constante, una fuente finita de material y una geometría semi-infinita. Donde  $x$  se toma normal a la superficie y va desde  $x=0$  hasta  $x \rightarrow \infty$ , la solución a la ecuación de difusión es [1]:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}$$

En esta ecuación se puede apreciar que para diferentes tiempos la concentración decrece como una gaussiana a medida que aumenta la profundidad.

En la figura 2.1 se muestran algunos ejemplos del perfil de concentración de cierto elemento en una matriz para varios tiempos. Para obtener la gráfica se considera que el perfil es de tipo gaussiano como en la ecuación previa, los parámetros utilizados son  $C_0=1 \text{ mg}/\mu\text{m}^2$  y  $D=1 \text{ }\mu\text{m}^2/\text{s}$  para los tiempos  $t=0.001 \text{ s}$ ,  $0.01 \text{ s}$  y  $0.1 \text{ s}$ .

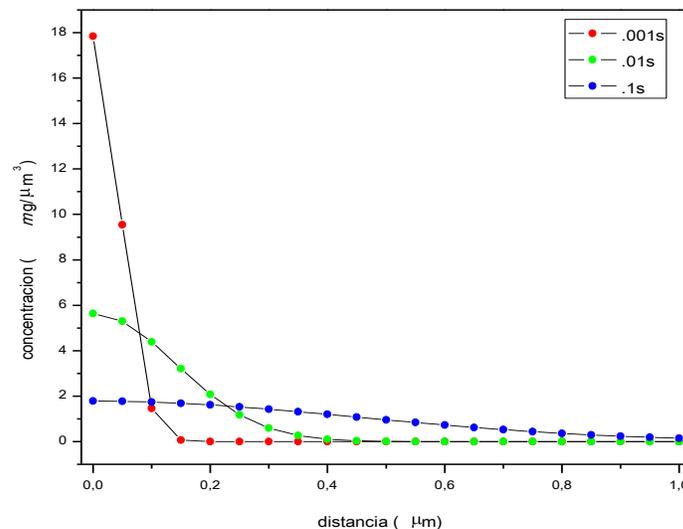


Figura 2.1. Perfil de concentración de cierto elemento en una matriz.

Dentro del proceso de difusión también participan factores de tipo termodinámico tales como la temperatura y la solubilidad; estos factores pueden ser englobados dentro del coeficiente de difusión y entonces se tendrá un coeficiente variable en el tiempo y el espacio.

### 2.1.2 Cambio en el índice de refracción de un material debido a la difusión de iones en su interior

La difusión de átomos diferentes en una matriz conlleva una modificación de la configuración electrónica de la matriz; como consecuencia las propiedades eléctricas, ópticas, mecánicas, entre otras, también cambian.

Cuando un haz de luz incide en un material dieléctrico el campo eléctrico del haz comenzará a interactuar con los átomos del material induciendo momentos dipolares. El efecto conjunto de los momentos dipolares es la polarización eléctrica del medio. La polarización eléctrica depende del tipo de material y del campo incidente, se puede escribir como [2]:

$$\underline{P} = \epsilon_0 \chi_e \underline{E}$$

donde  $\underline{P}$  es la polarización eléctrica del medio,  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica del vacío,  $\chi_e$  es la susceptibilidad característica del medio y  $\underline{E}$  es el campo eléctrico del haz de luz incidente. Cuando se introducen nuevos materiales en el medio, como en el caso de la difusión de un material en una matriz, la susceptibilidad característica del medio se modifica [3].

El índice de refracción  $n$  es una medida del cambio que experimenta la luz al pasar por un medio material, depende del tipo de luz incidente y del material, cumple con [2]:

$$n^2 = \frac{\epsilon \mu}{\epsilon_0 \mu_0} \approx \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1 + \frac{|\underline{P}|}{\epsilon_0 |\underline{E}|}$$

donde  $\epsilon$  es la permitividad eléctrica del medio,  $\mu$  es la permeabilidad magnética del medio y  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética del vacío. En la mayoría de los casos ambas permeabilidades son casi idénticas.

Entonces, al modificarse la susceptibilidad del medio también cambia el índice de refracción.

## 2.2 Efectos de la irradiación con iones en la materia

La irradiación iónica sobre la materia es una técnica que permite la modificación de sus propiedades originales. La dinámica consiste en seleccionar un tipo específico de ión, después un haz de estos iones se acelera hasta que tengan una cierta energía y posteriormente se les dirige hacia una muestra. Los parámetros básicos del proceso de irradiación son: la energía  $E_0$  de los iones incidentes, la afluencia  $\Phi$  del haz que es la cantidad de iones por unidad de área que llegan a la muestra y el flujo  $J_0$  de iones. La energía normalmente se mide en eV, la afluencia en ión/cm<sup>2</sup> y el flujo en ión/seg×cm<sup>2</sup>. La afluencia se calcula a partir de la expresión  $\Phi = It \cos \theta / qeA$ , en donde  $I$  es la corriente del haz,  $t$  el tiempo total que dura la irradiación,  $e$  es la carga fundamental del electrón,  $q$  el estado de carga del ión,  $A$  el área de la muestra y  $\theta$  es el ángulo entre la dirección de incidencia del haz y la normal a la superficie de la muestra.

Las interacciones que resultan del paso de los iones a través de la muestra darán como resultado un nuevo material con características eléctricas, ópticas, mecánicas, que difieren de las iniciales. Las interacciones son de carácter totalmente aleatorio en el sentido de que dos eventos con las mismas condiciones iniciales tendrán resultados distintos; sin embargo, al tener un gran número de eventos se puede obtener una estadística con rangos bien definidos. Entonces las características de esta técnica permiten controlar el daño generado en la muestra tanto en la cantidad como en la distribución.

En la figura 2.2 se muestra el proceso de irradiación de iones sobre un blanco. El haz consiste en iones de un solo tipo con la misma energía. El haz atraviesa un colimador con el fin de controlar el área de irradiación de la muestra. Posteriormente el haz colimado llega a la muestra y comienza a interactuar con sus componentes; a medida que los iones vayan avanzando dentro de la muestra pierden energía hasta que en algún momento quedan depositados dentro de la misma.

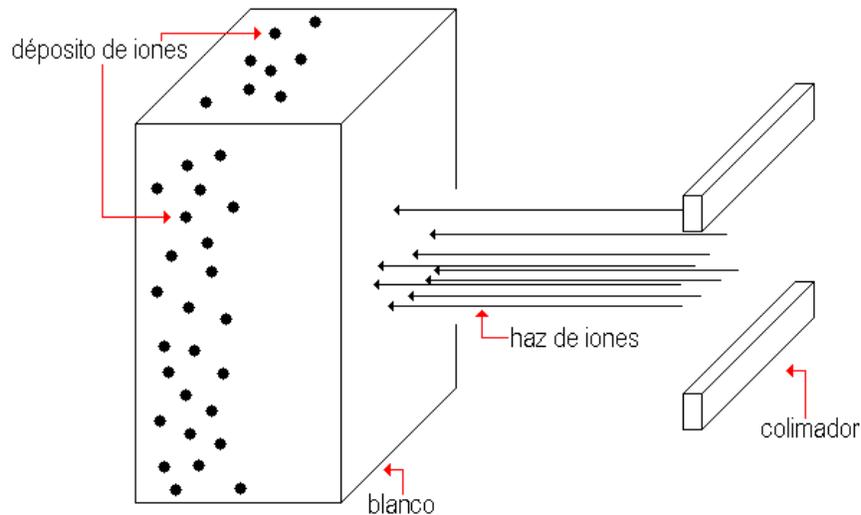


Figura 2.2. Proceso de irradiación.

### 2.2.1 Procesos inducidos por la irradiación en la materia

Cuando un ión colisiona con la muestra se encuentra con los constituyentes de esta, es decir con los núcleos atómicos y electrones.

La interacción con los núcleos atómicos derivará en la dispersión del ión incidente y por consiguiente en una transferencia de energía al núcleo atómico. Si la energía transferida excede la energía de amarre de la red cristalina, conocida como energía de desplazamiento, el núcleo saldrá de su posición de equilibrio y a su vez se convertirá en un proyectil que puede desplazar más núcleos de su posición de equilibrio. Si la energía transferida al núcleo no excede la energía de desplazamiento, entonces el átomo vibrará alrededor de su posición de equilibrio, compartiéndola con sus vecinos cercanos, lo cual representa una fuente localizada de calor. Aquí cabe destacar que si la interacción es con los núcleos atómicos de la superficie del material se les puede desprender de la muestra; este proceso recibe el nombre de "sputtering".

La interacción con los electrones también tendrá como resultado una pérdida de energía del ión incidente, sin embargo no habrá una dispersión importante del mismo. Si la energía transferida es menor a la energía de ionización, el electrón será excitado a estados más energéticos y posteriormente regresará a su estado base liberando la energía en forma de fotones. Si la energía transferida es mayor a la energía de ionización el electrón se podrá desplazar y provocar con su ausencia una zona ionizada.

De acuerdo a la cantidad de energía con la que cuente el ión inicialmente y a su masa, es que prevalecerán las interacciones atómicas o electrónicas. A través de estos dos procesos el ión depositará toda su energía en la estructura cristalina; de esta energía una gran cantidad acabará como emisión de radiación y solamente una pequeña cantidad se transformará en modificaciones de la estructura cristalina. La consecuencia de la pérdida de energía del ión es que éste quedará depositado dentro del material. Este es el mismo principio de la implantación iónica.

En la figura 2.3 se muestran las pérdidas diferenciales de energía en función de la energía del ión incidente. Estas pérdidas se dividen en dos componentes principalmente y se deben a la interacción con los electrones y con los núcleos de la muestra.

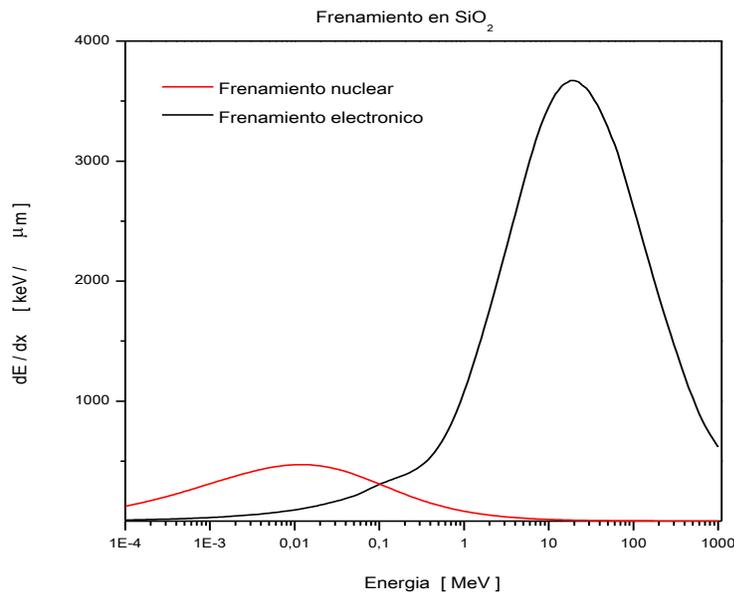


Figura 2.3. Comportamiento característico de la pérdida diferencial de energía en función de la energía del ión incidente.

### 2.2.2 Cascada de colisión

Si el ión incidente es lo suficientemente energético comenzará una secuencia de desplazamientos múltiples dentro de la muestra irradiada, este fenómeno es conocido como cascada de colisión. La cascada de colisión comienza cuando el ión original es energéticamente capaz de desplazar varios núcleos de la red de la muestra, estos reciben el nombre de PKA (del inglés Primary Knock-on Atom); los PKA son capaces de desplazar más núcleos, a los cuales se nombra SKA (Secondary

Knock-on Atom); los SKA también son capaces de desplazar más núcleos; etcétera. Para que los desplazamientos ocurran la energía transferida al núcleo en reposo debe sobrepasar cierta energía umbral conocida como energía de desplazamiento; esta energía es característica de cada material y en general no es isotrópica en el mismo. Todo el proceso ocurre en un tiempo del orden de  $10^{-8}$  segundos, además de que se desarrolla en zonas muy localizadas dentro del material.

En la primera parte de la cascada la distancia entre las colisiones (camino libre medio) es relativamente “grande” (ya sean colisiones ión-núcleo o núcleo-núcleo). A medida que se va perdiendo energía el camino libre medio es comparable a la distancia interatómica y es justamente aquí donde se transfiere una gran cantidad de energía en un intervalo de tiempo pequeño y en una zona muy localizada, generando modificaciones estructurales importantes. La parte donde las colisiones son básicamente eventos binarios, es decir el camino libre medio es “grande”, tiene un tiempo de duración inferior a los  $10^{-13}$  segundos; mientras que la parte donde las colisiones son un efecto colectivo dura alrededor de  $10^{-13}$  segundos y es llamada pico de desplazamientos.

Cuando la energía ya no es suficiente para poder seguir produciendo desplazamientos de núcleos entonces comienza a ser disipada en vibraciones de la red, a esta fase se le denomina pico térmico por el correspondiente pulso de calor generado por las vibraciones y dura del orden de  $10^{-11}$  segundos. La temperatura alcanzada durante el pico puede llegar a los miles de grados centígrados, temperatura que en la mayoría de los casos excede el punto de fusión del material y es por lo que se presentan comportamientos tipo líquido.

Posteriormente ocurre un proceso de relajación de la red, aquí es donde se regresa al equilibrio termodinámico mediante migración de defectos y recombinación. Sí bien la cantidad de daño en la red después de la cascada de colisión es significativamente menor al daño creado por el pico de desplazamientos, sí se logran cantidades y concentraciones de defectos que exceden los niveles normales. Esta última fase dura alrededor de  $10^{-8}$  segundos.

En la figura 2.4 se tiene un esquema simplificado de los elementos de la fase de desplazamiento. El ión incidente (en negro y con el número 0) entra en el material y colisiona con un primer núcleo transfiriéndole suficiente energía al núcleo para que se desplace, convirtiéndose en un PKA (en verde y con el número 1); en su camino el PKA choca con otro núcleo y la energía es suficiente para

que este segundo núcleo se desplace, convirtiéndose en un SKA (en rojo y con el número 2); el SKA choca con un tercer núcleo transfiriéndole una energía que excede la energía de desplazamiento, convirtiéndose en un TKA (en azul y número 3).

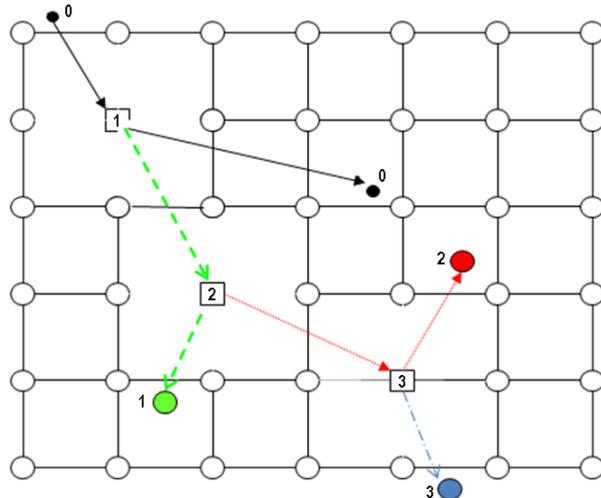


Figura 2.4. Esquema simple de los elementos de la cascada de colisión.

En la figura 2.5 se muestra una simulación del programa SRIM de la cascada de colisión formada por un haz de iones incidentes en un blanco. Las líneas de color rojo representan las trayectorias de los iones incidentes, mientras que las líneas de color verde representan los desplazamientos generados por los estos iones.

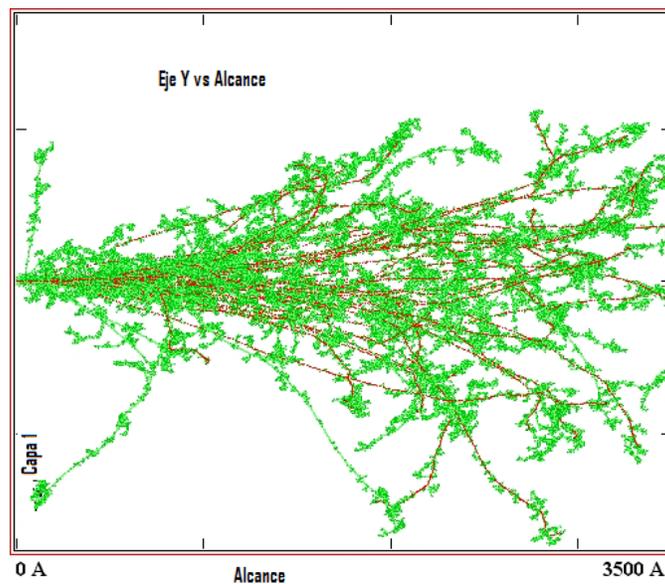


Figura 2.5. Cascada de colisión.

### 2.2.3 Defectos

Para la descripción de los sólidos se utiliza una representación ideal y la red cristalina. La representación ideal es el lugar donde deberían estar los componentes mientras que la red cristalina es el lugar donde están los componentes. La representación ideal y la red cristalina no coinciden totalmente; por ello se dice que todos los materiales tienen imperfecciones o defectos, estos pueden ser clasificados de acuerdo a su dimensión: puntuales, lineales o de dos dimensiones. La cantidad y el tipo de las imperfecciones dependen del equilibrio de la red cristalina.

En la figura 2.6 se muestran los tipos de imperfecciones puntuales más comunes de la red cristalina.

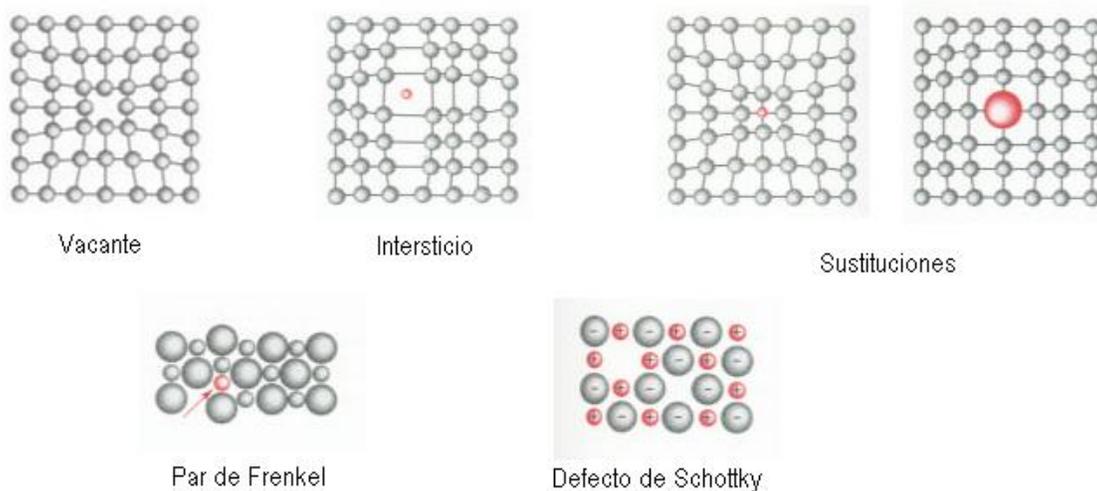


Figura 2.6. Imperfecciones puntuales más comunes de la red cristalina.

Los defectos por vacantes, son ausencias de un átomo en algún sitio de la red. Las vacantes de no equilibrio tienden a agruparse en cúmulos, formando divacantes y trivacantes. Los defectos por intersticio, son sitios intersticiales de la red que se encuentran ocupados cuando no deberían estarlo. Los defectos sustitucionales, son sitios de la red ocupados por átomos que no le corresponden al material en cuestión. Los pares de Frenkel, son la ausencia de un átomo en la red que se encuentra en un intersticio cercano a la vacancia. Los defectos Schottky, son un par de vacancias con enlaces iónicos.

Dependiendo de la coincidencia entre la representación ideal y la red cristalina, se habla de sólidos cristalinos y sólidos amorfos. Los sólidos cristalinos son aquellos en los cuales hay “bastante”

coincidencia entre ambas, y por lo tanto se dice que tienen un orden de largo alcance. Mientras que los sólidos amorfos son aquellos en los cuales hay “poca” coincidencia entre ambas, y por lo tanto se dice que tienen un orden de corto alcance.

#### 2.2.4 Efectos en el coeficiente de difusión

Uno de los efectos concretos de la modificación estructural o daño producido por la irradiación sobre la materia, es el cambio de sus propiedades de difusión. Como la irradiación con iones es muy eficiente en la formación de defectos y la difusión iónica es proporcional a la concentración de estos, un aumento en la cantidad y concentración de defectos redundará en un aumento en el proceso de difusión.

La irradiación iónica sobre un material produce el aumento de defectos puntuales hasta niveles que no están presentes bajo condiciones de equilibrio, además de promover la creación de tipos de defectos que tampoco se encuentran presentes en condiciones normales. Los defectos promueven la difusión iónica, esto se puede ver si se escribe el coeficiente  $D$  de difusión de la siguiente forma [4]:

$$D = f_v D_v C_v + f_i D_i C_i + f_{2v} D_{2v} C_{2v} + \dots$$

donde  $f_h$  es un factor de correlación,  $D_h$  es el factor de difusión,  $C_h$  es la concentración de las vacantes, intersticios, divacantes, etcétera, respectivamente.

#### 2.2.5 Mezcla por el efecto de la irradiación

Cuando la irradiación se lleva a cabo en una muestra formada por dos materiales distintos, como una película delgada depositada en la superficie de un sustrato, hay efectos de mezclado en la interfase de los materiales; este fenómeno es conocido como mezcla por el haz de iones. En la mezcla por el haz de iones solamente se consideran los aspectos mecánicos del proceso dejando de lado los aspectos termodinámicos.

Los procesos a los cuales se les puede atribuir el entremezclado son de tipo balístico y son dos: mezcla por recule y mezcla por cascada de colisión. Cada uno de ellos depende del tipo de ión incidente, de su energía y de la afluencia de irradiación.

La mezcla por recule consiste en el transporte de núcleos a través de repetidas colisiones simples entre los iones incidentes y los núcleos del blanco. La distancia que logren viajar los núcleos de un

material hacia otro determina la zona de mezclado y en el caso de las colisiones primarias el camino libre medio es “grande”.

La mezcla por cascada de colisión consiste en la secuencia de desplazamientos múltiples (suponiendo que el ión tiene la suficiente energía) de los núcleos en la región cercana a la interfase. El efecto principal de la mezcla por cascada se debe al efecto de tipo difusión que involucra a todos los núcleos que se encuentran dentro del volumen de la cascada. Dentro de la descripción mecánica dicho coeficiente depende de la energía depositada y de la afluencia de irradiación, sin embargo también hay aportaciones de factores tales como el calor de mezcla, la energía de cohesión y la temperatura a la cual se realiza la irradiación, pues esta modifica varios de los parámetros antes mencionados. En las cascadas de alta densidad cada átomo dentro del volumen de la cascada recibe energías del orden de 1 eV/átomo, que en términos térmicos representa miles de grados. Estas temperaturas sobrepasan el punto de fusión del material, entonces hay difusión en estado líquido.

En la figura 2.7 se esquematiza el proceso de la mezcla por irradiación. Cuando un ión incide en la muestra primero colisiona con la película delgada, de estas colisiones parte del material de la película se traslada al sustrato; cuando las colisiones ocurren en el sustrato sucede el proceso de daño, este segundo proceso promueve la mezcla de la película delgada con el sustrato.

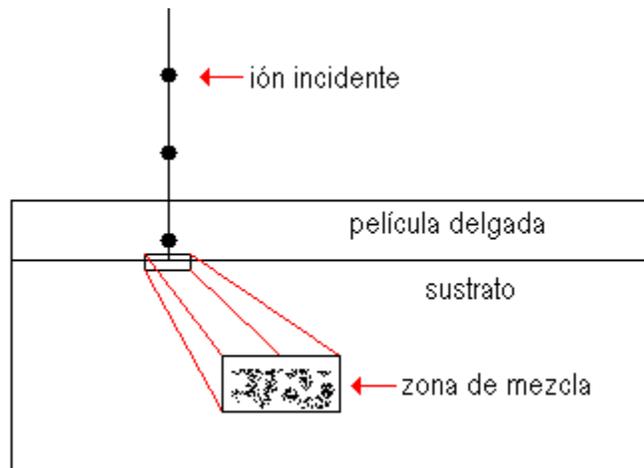


Figura 2.7. Esquema de los efectos de la irradiación en la interfase de dos materiales distintos.

### 2.2.6 Control del daño producido por la irradiación

A pesar de que los procesos que experimenta un ión dentro de un material son completamente aleatorios, si se selecciona la energía, la masa y dirección del ión, además de conocer el tipo muestra; se tiene una estadística con rangos bien definidos. Si se desea conocer por adelantado los resultados, mediante métodos analíticos y de simulaciones (Montecarlo y Dinámica Molecular) se pueden obtener predicciones del daño generado, del depósito de los iones, etcétera. Así, los efectos de la irradiación sobre la materia son bastante controlables dentro de ciertos límites, además de ser reproducibles.

## 2.3 Programa SRIM

SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) [5] es un conjunto de programas de cómputo, que es utilizado para simular el efecto de la irradiación iónica en la materia. Por ejemplo se puede obtener el daño del material y el alcance de los iones dentro del mismo usando un tratamiento de mecánica cuántica para las colisiones ión-átomo. SRIM está basado básicamente en un programa anterior llamado TRIM (the Transport of Ions in Matter), el cual a su vez utiliza el método de Montecarlo.

El método de Montecarlo es un método numérico que sirve para obtener soluciones a problemas matemáticos mediante la simulación de variables aleatorias. En este método primero se elabora un programa para la realización de una prueba aleatoria, después esta prueba se repite  $N$  veces de modo que cada experimento sea independiente de los restantes y se toma la media de los resultados de todos los experimentos. El error del método es proporcional a  $(C/N)^{1/2}$ , donde  $C$  es una constante y  $N$  es el número de pruebas.

La prueba aleatoria consiste en generar un número aleatorio, este número se compara con ciertos intervalos previamente establecidos y entonces se obtiene el valor de la variable aleatoria. La variable aleatoria representa una modificación de la configuración original del sistema, es a partir de esta nueva configuración que el experimento prosigue (los intervalos para la variable aleatoria también son diferentes), este proceso continúa hasta que se alcancen ciertos parámetros. Una vez que se han alcanzado tales parámetros comienza un nuevo experimento.

Para un sistema compuesto por una placa finita de cierto material sobre la cual incide normalmente un ión de cierta energía, los parámetros del experimento determinan los posibles procesos, así como su probabilidad. Se procede a generar un número aleatorio y se le compara con los intervalos asociados a cada proceso, una vez que se ha identificado el intervalo al cual pertenece se aplica el proceso correspondiente al sistema. Como resultado los parámetros y los procesos posibles cambian, así como sus intervalos asociados. El experimento seguirá de esta manera hasta que el parámetro energía llegue al valor cero.

## 2.4 Modos normales de propagación de la luz en una guía de onda dieléctrica

La ley de Snell indica la relación que cumple un haz que pasa de un medio con un índice de refracción  $n_i$  a otro medio con un índice de refracción  $n_t$ , donde el haz llega a un ángulo  $\theta_i$  y después sale a un ángulo  $\theta_t$  (los ángulos son medidos respecto de la normal a la superficie) [2]:

$$n_i \text{sen}(\theta_i) = n_t \text{sen}(\theta_t)$$

Si  $n_i > n_t$  existe un cierto ángulo de incidencia (ángulo crítico  $\theta_c$ ) para el cual el haz será totalmente reflejado, tal fenómeno recibe el nombre de reflexión total interna [2]. Cualquier haz que incida con un ángulo mayor al ángulo crítico también será totalmente reflejado.

Una guía de onda dieléctrica utiliza el principio de la reflexión total interna, para ello se debe de contar con un material cuyo índice de refracción sea mayor que el índice del material circundante. Por ejemplo una película delgada depositada sobre un sustrato: el índice de la película debe ser mayor al del sustrato y este a su vez debe ser mayor al del aire. De acuerdo con la anterior configuración el haz puede viajar en zigzag dentro de la película delgada.

En la figura 2.8 se esquematiza la propagación de un rayo de luz que viaja dentro de una película delgada. El índice de refracción  $n_1$  de la película delgada es mayor que el índice de refracción  $n_2$  del sustrato que a su vez es mayor que el índice de refracción  $n_3$  del aire.

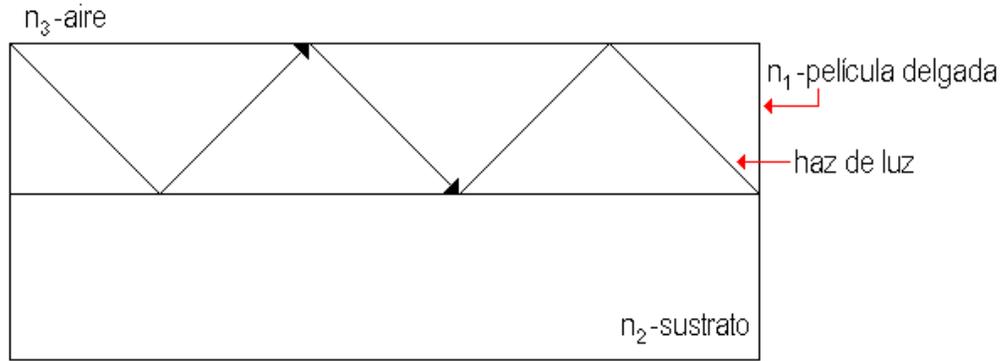


Figura 2.8. Haz de luz viajando de izquierda a derecha en la película delgada,  $n_1 > n_2 > n_3$ .

### 2.4.1 Condiciones de propagación

Hay que notar que para la interfase película delgada-aire hay un ángulo crítico  $\theta_c^{pd-a}$  y para la interfase película delgada-sustrato hay otro  $\theta_c^{pd-s}$ :

$$\theta_c^{pd-s} = \arcsen\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad \theta_c^{pd-a} = \arcsen\left(\frac{n_3}{n_1}\right) \quad \text{donde } \theta_c^{pd-s} > \theta_c^{pd-a}$$

El haz en zigzag se puede escribir en términos de dos vectores de onda (figura 2.9), uno que va hacia la parte superior **A** y otro que va hacia la parte inferior **B**, posteriormente a cada uno de estos se les puede escribir con una componente vertical y una horizontal.

La figura 2.9 muestra el haz de luz propagándose en la dirección **Z**, además los vectores **A** y **B** con sus respectivas componentes  $\kappa$  y  $\beta$ .

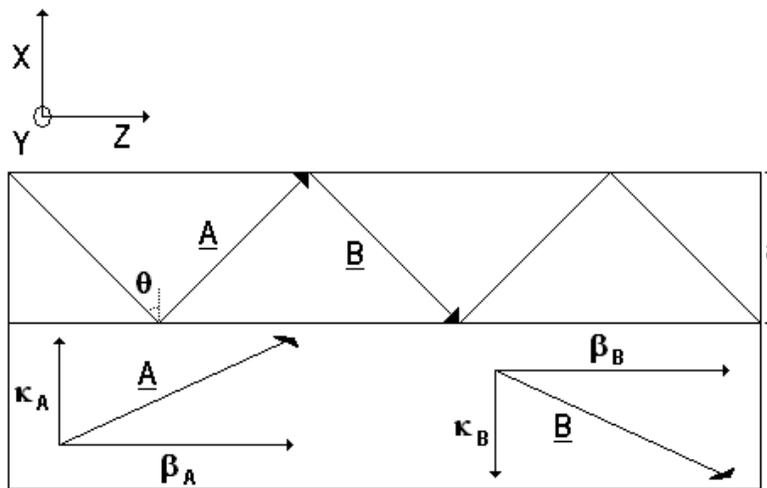


Figura 2.9. Descomposición vectorial del haz de luz que se propaga en la dirección **Z** dentro de la película delgada.

Las componentes vertical y horizontal de los vectores **A** y **B** tienen la misma magnitud. En la interfase estos vectores se acoplan y por tanto se tiene una onda estacionaria, mientras que en la parte horizontal es donde la onda se desplaza.

La condición para que las componentes verticales estén en fase (y por tanto la onda pueda seguir existiendo) es que después de una vuelta completa la suma de los cambios de fase debidos a las reflexiones más el cambio de fase debido a la traslación sea un múltiplo entero de  $2\pi$  [6]:

$$2kan_1 \cos(\pi/2 - \theta) + \varphi_{13} + \varphi_{12} = 2m\pi$$

donde  $\varphi_{13}$  es el cambio de fase debido a la reflexión película delgada-aire,  $\varphi_{12}$  es el cambio debido a la reflexión película delgada-sustrato,  $2kan_1 \cos(\theta)$  es el cambio debido a viajar el ancho del material (aquí se pone  $kn_1$  ya que se ha supuesto que el haz originalmente tenía un vector de onda con magnitud  $k$  en el vacío).

Las fórmulas para el cambio de fase por reflexión son [2]:

$$\tan(\varphi_{\parallel}/2) = -\frac{\sqrt{\text{sen}^2(\theta_1) - n^2}}{n^2 \cos(\theta_1)} \quad \tan(\varphi_{\perp}/2) = -\frac{\sqrt{\text{sen}^2(\theta_1) - n^2}}{\cos(\theta_1)}$$

donde  $\varphi$  paralela se refiere al modo transversal magnético (TM) y  $\varphi$  perpendicular al modo transversal eléctrico (TE) considerando que la dirección de propagación del haz es horizontal y  $n$  es el cociente de los índices de refracción  $n_{jk}$ .

Finalmente se tiene una ecuación trascendental que solamente depende de  $\theta_1$ , entonces dados los índices de refracción ( $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$ ) se pueden hallar los ángulos y en consecuencia los modos normales de propagación. La parte  $kn_1 \text{sen}(\theta_1)$  corresponderá a la propagación de la onda en la parte horizontal del material, mientras que la parte  $kn_1 \cos(\theta_1)$  corresponderá a la onda estacionaria en la parte vertical del material.

## Referencias

- [1] W. Jost. *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*. Nueva York, Estados Unidos: Academic Press, Inc 1952.
- [2] E. Hecht. *Optics*. San Francisco California, Estados Unidos: Addison Wesley 2002.

- [3] D. Salazar, L. J. Villegas-Vicencio, N. Valles, J. L. Angel-Valenzuela, R. Cardoso-Cisneros, H. Márquez. *Copper ion-exchanged optical glass waveguides: A review*.
- [4] M. Nastasi, J. W. Mayer, J. K. Hirvonen. *Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications*. Cambridge, Gran Bretaña: Cambridge University Press 1996.
- [5] Página del SRIM: <http://www.srim.org/>
- [6] P. K. Tien *Applied Optics*. Vol.10 No. 11 1971. Pag. 2395-2413.
- [7] M. Sóbol. *Método de Montecarlo*. (Trad. C. Vega). Moscú, U.R.S.S.: MIR 1976. (Original en ruso 1976)

## 3 TÉCNICAS DE ANÁLISIS

### 3.1 RBS

La espectrometría por retrodispersión de iones o en inglés RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) es una técnica de análisis de la materia. Consiste en hacer incidir un haz de iones mono-energéticos de cierto elemento (usualmente elementos ligeros) sobre una muestra y después registrar su energía (figura 3.1). Debido a la interacción entre los átomos que se encuentran en la superficie cercana de la muestra y el haz de partículas, estas últimas serán dispersadas a diferentes ángulos. El cambio en la trayectoria y energía iniciales revelará información de la naturaleza de la muestra en cuestión. Cuando las partículas dispersadas lleguen a un detector que pueda determinar su energía se logrará el análisis. El RBS es así una técnica usada para determinar composición atómica y distribución de componentes de películas delgadas en función de la profundidad.

La ventaja de la técnica consiste en que su descripción puede hacerse correctamente con modelos clásicos ya que la sección eficaz de dispersión de partículas que se calcula clásicamente coincide con la descripción cuántica empleando la aproximación de onda plana de Born.

La disposición básica de la prueba del RBS se muestra en la figura 3.1. En primer lugar se tiene el ión de masa  $M_1$ , número atómico  $Z$  y energía  $E_1$ ; que incide en la muestra compuesta por elementos de masa  $M_2$  y número atómico  $z$ . Como consecuencia el ión incidente es retrodispersado a cierto ángulo y posteriormente llega a un detector que registra su energía.

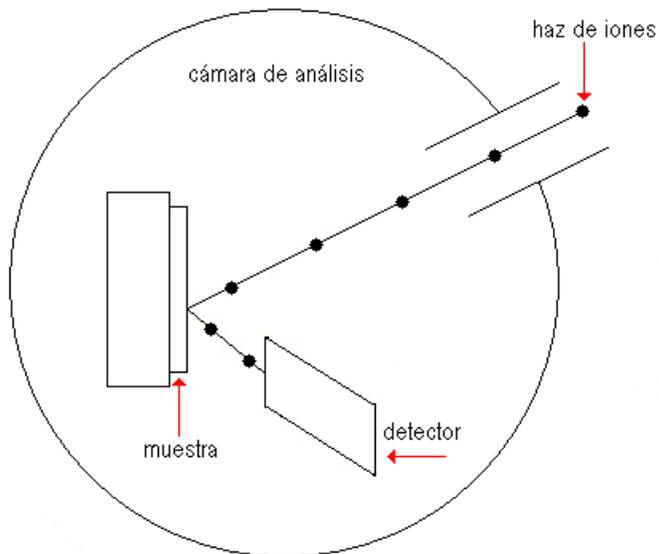


Figura 3.1. Esquema básico del RBS.

A continuación se describen los conceptos fundamentales para saber cómo es que la cantidad de partículas dispersadas en una dirección específica y con cierta energía dan información acerca de la muestra.

### 3.1.1 Factor cinemático

Dada la colisión elástica de una partícula de masa  $m_1$ , velocidad  $v_1$  y energía cinética  $E_1$ ; y otra partícula de masa  $m_2$  que se encuentra en reposo; se puede obtener gracias a la conservación de energía y momento, una medida del cambio que ocurre en la energía de la partícula incidente:  $K=E_{1f}/E_{1i}$  donde  $E_{1i}$  es la energía inicial de la partícula y  $E_{1f}$  es la energía final de la partícula. A esta medida se le llama factor cinemático y su ventaja consiste en que sólo depende de las masas involucradas y del ángulo de dispersión [1]:

$$k^2 = \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 \left[ \cos(\theta) \pm \sqrt{\left( \frac{m_2}{m_1} \right)^2 - \sin^2(\theta)} \right]^2$$

Entonces la energía de las partículas dispersadas a un cierto ángulo da cuenta del tipo de materiales del cual está formada una muestra, ya que a cada elemento de la muestra le corresponde su propio factor cinemático y en consecuencia su propia energía de dispersión.

### 3.1.2 Sección eficaz

Dado un campo central el número de partículas  $n(\theta)$  dispersadas de un haz de intensidad  $I$ , por unidad de tiempo, a un ángulo  $\theta$ , en un elemento  $d\theta$  es [1]:

$$n(\theta)d\theta = \rho_N \sigma_d t I d\Omega$$

donde  $\sigma_d$  es la sección eficaz,  $\rho_N$  es la densidad de núcleos atómicos,  $t$  el grosor de la película y  $d\Omega$  la diferencial de ángulo sólido. En esta ecuación se asume que la lámina es tan delgada que se pueden despreciar dispersiones múltiples.

A su vez la sección eficaz para un campo coulombiano está dada por [1]:

$$\sigma_d(\theta) = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{Zze^2}{4E_1}\right)^2 \csc^4(\theta)$$

donde  $Z$  es el número atómico del blanco,  $z$  es el número atómico del proyectil,  $E_1$  es la energía inicial del proyectil y  $\theta$  es el ángulo de dispersión del proyectil.

Entonces el número de partículas dispersadas en un cierto ángulo da cuenta del perfil de concentración de los componentes de una muestra.

### 3.1.3 Poder de frenado

Dada una partícula que atraviesa alguna estructura (sólida o líquida), antes de colisionar con alguno de los componentes de dicha estructura la partícula comenzará a interactuar con el potencial de red y consecuentemente comenzará a perder energía. A esta interacción se le llama poder de frenado de la muestra y puede ser expresado como una pérdida de energía por unidad de longitud [1, 2]:

$$S=dE/dx$$

Entonces, cuando las partículas atraviesan un material las energías a las cuales tendrá lugar la colisión serán menores a la energía inicial en función de la profundidad; afectando la energía de dispersión y el número de partículas dispersadas (ya que este depende de la sección eficaz). Así tanto la energía de dispersión como el número de partículas se expandirán dentro de un rango. La mayor aplicación de este fenómeno es que se puede asociar la energía de dispersión con una profundidad, permitiendo obtener un perfil de elementos en el interior de la muestra.

De acuerdo al tipo de componentes de la muestra y a su disposición dentro de la misma, el espectro RBS tendrá una forma específica.

En la figura 3.2 se tiene una muestra formada por un único elemento y su respectivo espectro RBS. Los iones que sean dispersados en la superficie del material tendrán una energía  $E_1$  antes de la colisión y una energía  $kE_1$  posterior a ella. Aquellos iones que logren penetrar la muestra comenzarán a perder energía como consecuencia del poder de frenado de la muestra; la colisión tendrá lugar a una profundidad  $t$  con una energía menor a  $E_1$ . Además el ión perderá otro tanto de energía a su salida de la muestra. Como se vio previamente la sección eficaz depende inversamente del cuadrado de la energía del ión por lo tanto al tener iones menos energéticos el perfil del espectro RBS tendrá un aumento.

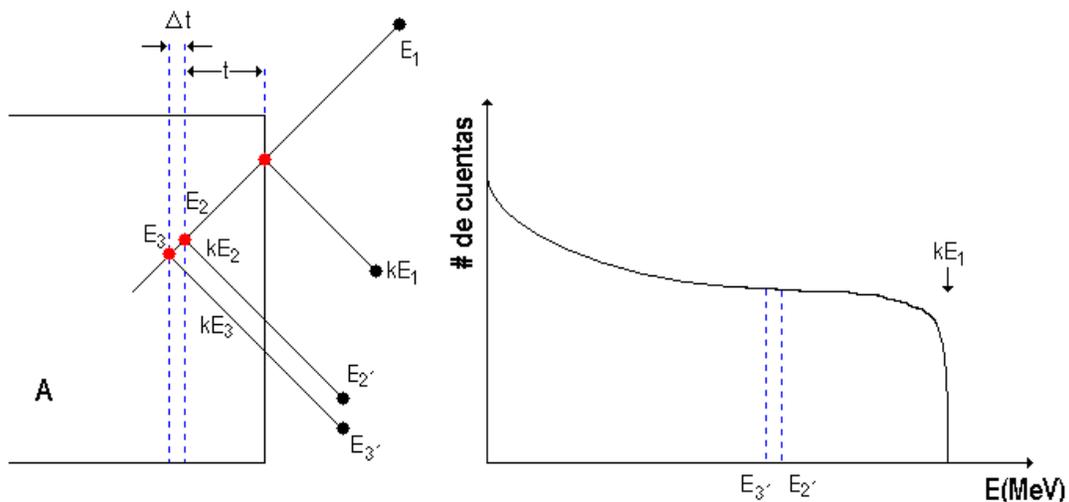


Figura 3.2. Una muestra de una sola componente y su espectro RBS correspondiente.

En la figura 3.3 se tiene una muestra formada por dos elementos distintos  $A$  y  $B$  cuyos números atómicos tienen la relación  $Z_A > Z_B$ . Los iones que sean dispersados en la superficie del material por la componente  $A$  tendrán una energía  $E_1$  antes de la colisión y una energía  $k_A E_1$  posterior a ella; aquellos que sean dispersados en la superficie por la componente  $B$  tendrán una energía  $E_1$  antes de la colisión y una energía  $k_B E_1$  posterior a ella; la energía  $k_A E_1$  será mayor a la energía  $k_B E_1$ . Aquellos iones que no sean retrodispersados en la superficie de la muestra serán registrados con menores energías y sus señales se superpondrán haciendo que el espectro RBS tenga la forma de dos escalones. Si el sustrato sobre el cual está la película delgada tiene más de dos componentes su espectro RBS tendrá una forma más escalonada aún.

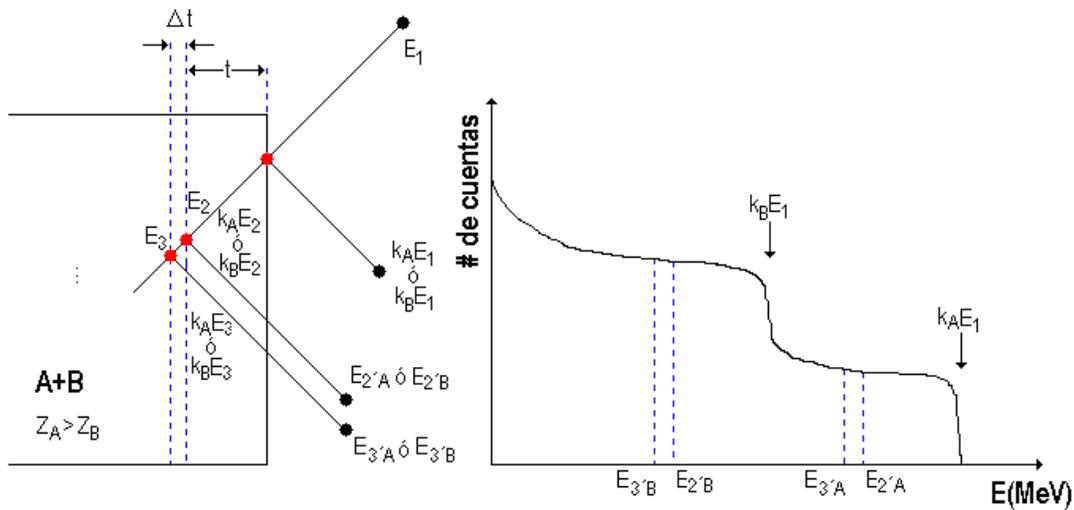


Figura 3.3. Una muestra de dos componentes y su espectro RBS correspondiente.

En la figura 3.4 se tiene una muestra que se encuentra formada por un sustrato de dos componentes  $A$ ,  $B$  y una película delgada de componente  $C$  en la superficie; los números atómicos se relacionan  $Z_C > Z_A > Z_B$ . Aquellos iones que sean dispersados en la superficie de la película delgada tendrán una energía  $E_1$  antes de la colisión y una energía  $k_C E_1$  posterior a ella. Los iones que no sean dispersados por la película tendrán un comportamiento análogo al ejemplo anterior, solamente que esta vez la energía inicial será  $E_2$ .

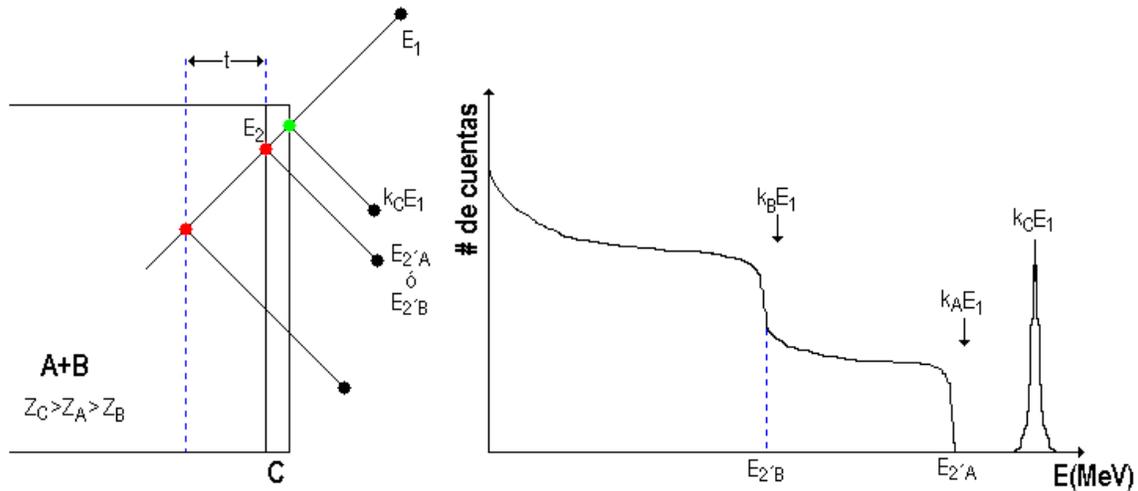


Figura 3.4. Una muestra de dos componentes en el sustrato y una película delgada en la superficie, además de su espectro RBS correspondiente.

En la gráfica 3.5 se tiene una muestra que se encuentra formada por un sustrato de dos componentes A, B y una película delgada de componente C que ha comenzado a difundirse en el sustrato; los números atómicos se relacionan  $Z_C > Z_A > Z_B$ . El efecto de la difusión se verá en el espectro RBS como una disminución del “pico” de componente C además de un corrimiento de cuentas hacia energías menores, lo cual provoca una pequeña protuberancia en el primer escalón.

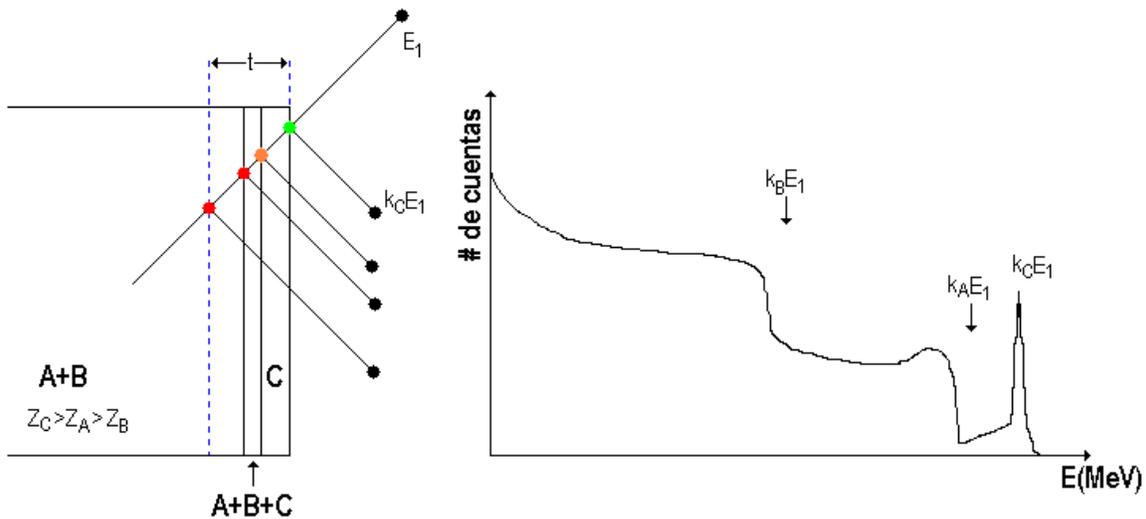


Figura 3.5. Una muestra de dos componentes en el sustrato y una película delgada en la superficie, además de su espectro RBS correspondiente.

Así la técnica de RBS permite conocer la composición de una muestra y la disposición de sus componentes dentro de la misma.

### 3.2 Programa RUMP

RUMP [3] (Rutherford Universal Manipulation Program) es un programa que permite hacer simulaciones del espectro que se obtiene en la prueba de espectrometría por retrodispersión de iones. Los algoritmos del programa son de dominio público, además de que es gratuito. Su lenguaje de programación en un principio (1985) fue Fortran aunque en la actualidad es C.

El programa se basa en un análisis de la muestra dividiéndola en capas o películas delgadas. En cada una de las capas se asocian una composición y se calculan los correspondientes factores cinemáticos, secciones eficaces y de poderes de frenado. Dentro de los parámetros que permite variar el programa se encuentran el tipo y la cantidad de los materiales, la longitud de las capas, además de la calibración del sistema (energía del ión incidente, tipo de ión y geometría del arreglo).

La forma de operación del programa consiste en variar los parámetros hasta obtener una simulación satisfactoria del espectro. Por ejemplo el tipo de ión y su energía, así como la geometría del arreglo, una vez identificados permanecen fijos durante el resto de la simulación; mientras que parámetros como el tipo y la cantidad de los materiales, además de la longitud de las capas, son los que variarán a lo largo de toda la simulación. En cualquier momento se puede comparar el avance de la simulación con el espectro RBS para corroborar su veracidad, sin embargo tal comparación es de tipo visual, en cuyo caso la precisión de la simulación depende del criterio del usuario. El error asociado a las simulaciones del programa es de alrededor de 10%.

Una de las limitaciones del programa es que la simulación de un espectro no es única, lo cual quiere decir que en principio pueden tenerse varias configuraciones factibles e igualmente válidas, sin embargo la información previa que se tenga de la muestra puede jugar un rol decisivo a la hora de discriminar cual es la simulación más conveniente.

Así el programa RUMP es una útil herramienta en la simulación de un espectro RBS.

### 3.3 Acoplamiento con prisma de alto índice de refracción

El acoplamiento con prisma de alto índice de refracción es una técnica de análisis de guías de onda plana en películas delgadas. Consiste en mandar un haz de luz laser a un prisma de alto índice de refracción que se encuentra rodeado por aire. El haz entra al prisma por una de sus caras y lo atraviesa hasta llegar a la base del prisma donde el haz es totalmente reflejado, entonces se pone en estrecho contacto la película delgada con la base del prisma y gracias a la onda evanescente se puede frustrar la reflexión total interna (figura 3.6). La reflexión total interna solamente se puede frustrar si el hueco de aire es suficientemente pequeño y la componente del campo evanescente coincide con los modos normales de la película.

Dado un haz de luz que cambia de medio de propagación, pasando del medio con índice de refracción mayor al medio con índice de refracción menor, de acuerdo a la ley de Snell hay un ángulo a partir del cual la luz será totalmente reflejada (ángulo crítico). Suponiendo que la interfase se encuentra en el plano **X-Z** y el plano de incidencia en el plano **Y-X**, entonces el campo eléctrico de la onda transmitida es [4]:

$$\underline{E}_t = \underline{E}_{0t} e^{i(\underline{k}_t \cdot \underline{r} - \omega t)}$$

donde  $\underline{k}_t$  es el vector de onda de la onda transmitida, dada la configuración antes descrita se tiene que [4]:

$$\underline{k}_t \cdot \underline{r} = k_{tx}x + k_{ty}y = k_t \text{sen}(\theta_t)x + k_t \text{cos}(\theta_t)y$$

Usando la ley de Snell y considerando ángulos mayores o iguales al ángulo crítico, el campo eléctrico tendrá la forma [4]:

$$\underline{E}_t = \underline{E}_{0t} e^{-\beta y} e^{i(\alpha x - \omega t)}$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son números reales (el rayo viene de la parte negativa del eje  $Y$ ). Se puede ver que la onda decae exponencialmente al cambiar de medio, esta es la llamada onda evanescente.

Si ahora se recurre a un tercer medio el cual se pone en estrecho contacto con la interfase se puede frustrar la reflexión total interna. La condición para que se frustrate la reflexión total interna es que la componente tangencial (a la superficie) del campo electromagnético coincida con los modos de propagación del tercer medio.

La figura 3.6 muestra la esquematización de la prueba de acoplamiento con prisma de alto índice de refracción. Un haz laser incide en una de las caras del prisma el haz es refractado como consecuencia del cambio de medio, al llegar a la base del prisma el haz es totalmente reflejado. Para algunos ángulos de incidencia la componente tangencial del campo electromagnético coincide con los modos de propagación del material en la base del prisma, por lo tanto hay acoplamiento.

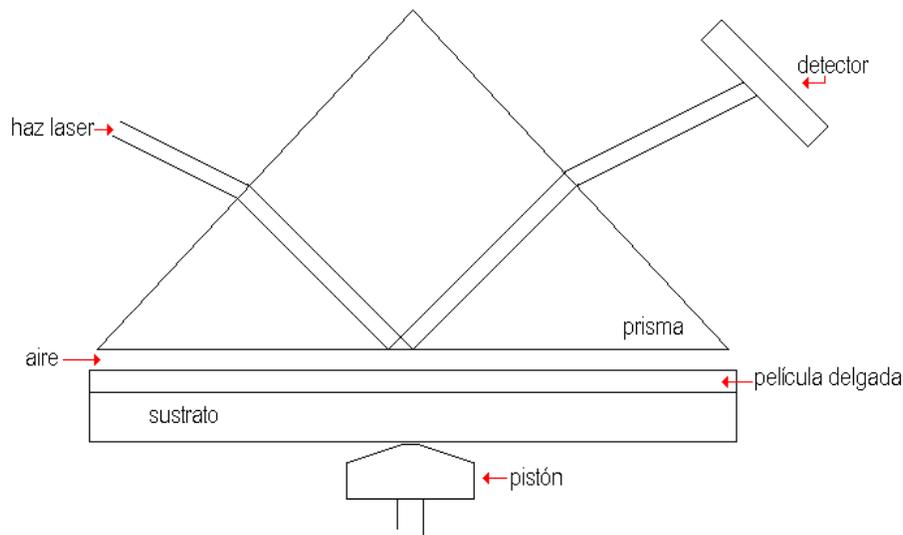


Figura 3.6. Esquema básico de la prueba de acoplamiento con prisma de alto índice de refracción.

Aquellos modos que tengan un valor mayor al índice de refracción del vidrio son posibles modos de propagación (posibles en el sentido de que si bien la luz se acopla esto no asegura que se propague), mientras que aquellos que tengan un valor menor son modos radiativos [5].

Así la técnica de acoplamiento con prisma de alto índice de refracción permite determinar los modos de propagación de un material.

### 3.4 Absorción óptica

La absorción óptica es una técnica de análisis de la materia. Consiste en hacer incidir luz de amplio espectro a una muestra, la luz llega a la muestra e interactúa con ella, se colecta la luz que logra atravesarla y finalmente se le analiza (figura 3.7). Ya que la interacción de la luz con el material depende totalmente del tipo de componentes y de su estructura, el espectro brinda información acerca de estas dos características.

El índice de refracción  $n$  es una medida del cambio que experimenta un haz de luz al atravesar cierto material y viene dado por [4]:

$$n^2 = \frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0} \approx \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1 + \frac{|P|}{\epsilon_0|E|}$$

donde  $\epsilon$  es la permitividad del medio,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $\mu$  es la permeabilidad del medio,  $\mu_0$  es la permeabilidad del vacío,  $P$  es la polarización eléctrica del medio y  $E$  es el campo eléctrico incidente.

La polarización eléctrica del medio es la respuesta conjunta de los átomos del material al campo eléctrico incidente [4]:

$$P = \epsilon_0\chi_e E$$

donde  $\chi_e$  es la susceptibilidad eléctrica del medio.

En general el índice de refracción tiene una parte real y una parte imaginaria. La parte imaginaria se identifica como la absorción óptica del material, esta absorción depende de  $\omega_0$  la frecuencia natural del material (la cual es característica del material) y de  $\omega$  la frecuencia de excitación (que depende del tipo de luz) [4]:

$$n = \alpha(\theta, \omega, \omega_0) + i\beta(\omega, \omega_0)$$

Entonces cuando el haz de luz atraviesa la muestra dependiendo del tipo de materiales que se encuentren en ella y de la forma en la cual estén estos materiales, las interacciones serán específicas.

La figura 3.7 muestra el esquema de la prueba de absorción óptica. Hay un haz de luz con cierto espectro incidiendo en la muestra, cuando el haz la atraviesa interactúa con las componentes de tal manera que el haz de luz transmitido difiere del incidente.

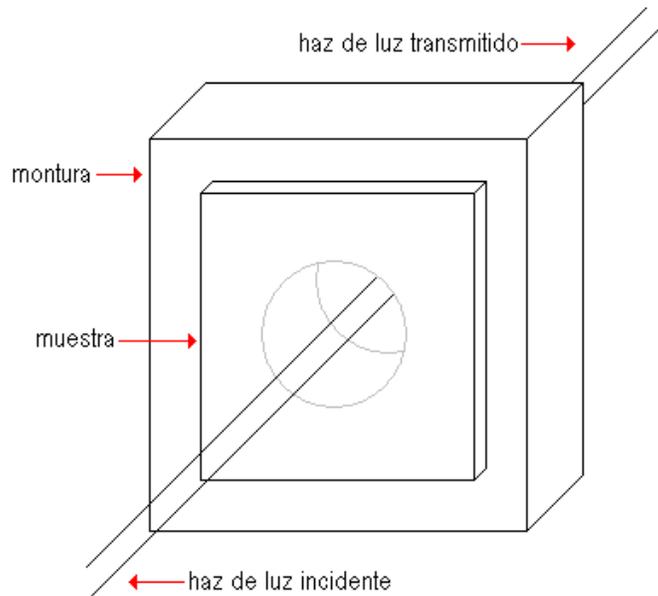


Figura 3.7. Esquema de la prueba de absorción óptica.

### 3.4.1 Teoría de Mie

Uno de los efectos que es posible observar mediante la absorción óptica es la aparición de picos de absorción debidos a nanocúmulos metálicos dentro de un material dieléctrico. Este efecto tiene su explicación dentro de la teoría de Mie, la cual se fundamenta en el análisis de la dispersión de una onda electromagnética clásica por una superficie metálica esférica.

La teoría de Mie predice la aparición de protuberancias en el espectro de absorción óptica en la longitud de onda correspondiente a la frecuencia natural de resonancia de los plasmones de superficie de las esferas. La relación está dada por [6]:

$$r = v_f / \Delta\omega$$

donde  $r$  es el radio del nanocúmulo,  $v_f$  es la velocidad de Fermi en el cobre (  $1.57 \times 10^6$  m/s) y  $\Delta\omega$  es el ancho en la frecuencia de absorción. Para nanopartículas de cobre en el interior de una matriz de sílice la longitud de onda donde se encuentra el plasmón de superficie es alrededor de los 560 nm [7].

La absorción óptica es así una técnica que permite conocer acerca de la composición y estructura de los materiales.

### Referencias

[1] M. Nastasi, J. W. Mayer, J. K. Hirvonen. *Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications*. Cambridge, Gran Bretaña: Cambridge University Press 1996.

[2] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Nueva York, Estados Unidos: Pergamon Press 1985.

[3] Página del RUMP: <http://www.genplot.com/doc/rump.htm>

- [4] E. Hecht. *Optics*. San Francisco California, Estados Unidos: Addison Wesley 2002.
- [5] K. Okamoto. *Fundamentals of optical waveguides*. San Diego California, Estados Unidos: Elsevier 2006.
- [6] O. Peña, L. Rodríguez-Fernández, J. Roiz, J. C. Cheang-Wong, J. Arenas-Alatorre, A. Crespo-Sosa, A. Oliver. *Average size of Ag nanoclusters in silica determined by optical light absorption measurements*. Revista Mexicana de Física. Vol. S53 2007. Pag. 62-66.
- [7] O. Peña Rodríguez. *Estudio de las propiedades ópticas de la sílica de alta pureza implantadas con iones de cobre*. Tesis Doctoral – Universidad Nacional Autónoma de México 2007.
- [8] A. Aldana Vázquez. *Caracterización por medio de RBS de la distribución de iones de plata implantados en sílice a energías de MegaelectroVolts*. Tesis de Licenciatura – Universidad Nacional Autónoma de México 2008.

## 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.1 Preparación de las muestras

#### 4.1.1 *Sustratos*

Para la fabricación de las muestras se utilizó vidrio como el sustrato donde se depositó la película de cobre. El vidrio era de tipo sódico-cálcico o en inglés sodalime, la composición atómica general de este tipo de vidrio es O 60%, Si 25%, Na 10%, Ca 3%, Mg 1% y Al 1% [1]. El vidrio se obtuvo de portaobjetos de microscopio de las marcas Lauka y Corning. Los portaobjetos tienen un espesor aproximado de  $1.1 \pm 0.1$  mm y fueron cortados en rectángulos de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$  con la ayuda de una máquina de corte de precisión de la marca Buehler modelo Isomet 1000.

Para realizar el corte se monta el portaobjetos en una base, se monta el disco (el cual tiene filo de diamante) y se procede a realizar el corte, para tener un arrastre de material se utiliza un depósito de agua. Posteriormente se les somete a un lavado mecánico con jabón suave y agua corriente, después se les enjuaga en agua destilada y alcohol etílico. A continuación se les aplica un lavado ultrasónico y un secado con paño para superficies delicadas, finalmente se les seca con aire caliente.

Cabe mencionar que en el proceso de fabricación del vidrio se utiliza una base de estaño: el vidrio flota sobre esta cuando se encuentra en estado líquido, esta base de estaño crea una delgada película en la superficie del vidrio. En el caso de los portaobjetos marca Lauka la cantidad de estaño es considerable mientras que con la marca Corning es despreciable.

#### 4.1.2 *Crecimiento de la película*

Una vez con los sustratos listos se procedió al depósito de la película de cobre sobre la cara del vidrio sin la presencia de estaño. El depósito se realizó mediante la técnica de erosión iónica de corriente directa o "sputtering", para esto se utilizó un DC-Sputtering de la marca Ernest F. Fullman incorporated LATHAM N. Y. (figuras 4.1 y 4.2).

La cámara del DC-Sputtering trabajó a una presión inicial de 20 mTorr y cuando se le agregó el argón a 100 mTorr, con una corriente de entre 10 mA y 45 mA, con tiempos de entre 120 s y 270 s. El blanco utilizado fue una lámina de cobre de 99% de pureza. La dinámica del depósito por “sputtering” consiste en montar los sustratos en la parte inferior de la cámara de deposición y sellarla; crear un vacío dentro de la cámara y agregar gas argón; posteriormente aplicar un campo eléctrico con el fin de acelerar a los electrones libres que se encuentran dentro de la cámara. Los electrones libres así acelerados colisionan con el argón y lo ionizan; el ión positivo de argón también es acelerado por el campo eléctrico e incide sobre un blanco; debido a las colisiones el blanco es erosionado como consecuencia de la transferencia de momento. El material arrancado del blanco es neutro y puede viajar hasta depositarse en la superficie del sustrato. Con el fin de que los electrones libres acelerados no dañen el sustrato se recurre a campos magnéticos con el propósito de confinar su movimiento; esto además aumenta la tasa de ionización del argón y por consiguiente la tasa de depósito del material sobre el sustrato.



Figura 4.1. Proceso de “sputtering”.



Figura 4.2. Proceso de “sputtering”.

Debe resaltarse que la lámina de cobre con la cual se trabajó como blanco no figuraba dentro de los accesorios de la cámara de DC-Sputtering, se tuvo que improvisar a partir de una lámina de cobre.

En la figura 4.3 se muestra un conjunto de muestras obtenidas por este medio.

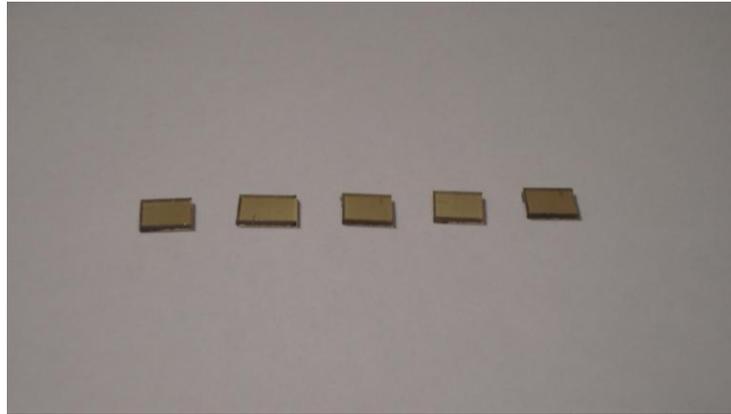


Figura 4.3. Películas de Cu sobre el sustrato.

#### 4.1.3 Irradiación

Después del crecimiento de la película delgada, a las muestras se les irradió con iones de silicio a energías de entre 2 MeV y 10 MeV, con fluencias de entre  $1 \times 10^{16}$  y  $2 \times 10^{16}$  átomo/cm<sup>2</sup>. Para las energías de 2 a 4 MeV se utilizaron iones de Si<sup>+2</sup> y para las energías mayores iones de Si<sup>+3</sup>. La irradiación se realizó con un acelerador de iones positivos Pelletron tipo tándem modelo 9SDH-2 fabricado por NEC (National Electrostatic Corp).

Para la irradiación las muestras se montan en un portamuestras (figura 4.4) dentro de la cámara de irradiación (figura 4.5) y se le hacen incidir iones de silicio. Los iones se obtienen de una cámara y de ahí pasan a un sistema de pre-aceleración basado en sistemas eléctricos; después un electroimán desvía las partículas hacia el sistema de aceleración de alta energía. Dentro del sistema hay una celda con nitrógeno en gas, este nitrógeno arranca electrones a los iones y los prepara para la última etapa de aceleración, durante esta etapa se utiliza un cuadrupolo magnético para dar dirección a los iones hacia la cámara de irradiación. Mediante un imán se seleccionan aquellos iones de masa y carga adecuada. Por último los iones pasan por un sistema barredor de haz que permite implantarlos de manera uniforme sobre una muestra colocada en la cámara de irradiación (figura 4.6).

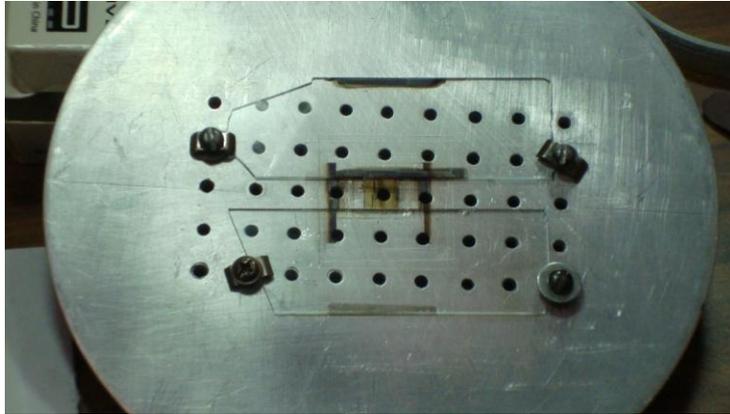


Figura 4.4. Preparación de muestra para la irradiación.



Figura 4.5. Cámara de irradiación.

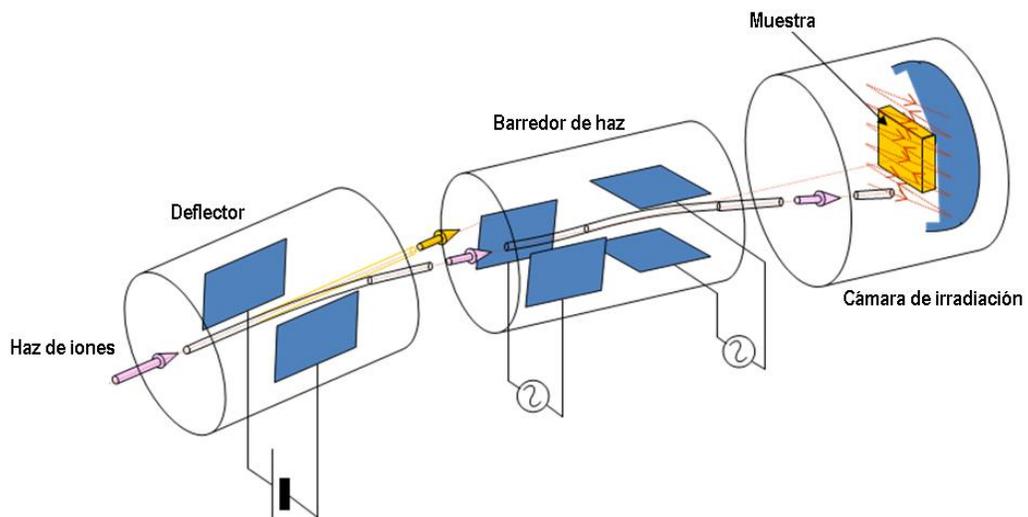


Figura 4.6. Esquema de la irradiación.

#### 4.1.4 Tratamiento térmico

Finalmente, a las muestras se les realizó un tratamiento térmico con un horno a temperaturas entre 350 y 450 °C por periodos comprendidos entre 60 y 90 minutos, en una atmósfera de aire. El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno de la marca Thermolyne modelo 1400 Furnace (figura 4.7).

El proceso consiste en encender y calibrar el horno a la temperatura deseada; introducir las muestras en cuestión y dejarlas cierto tiempo; finalmente extraer las muestras del horno y dejarlas enfriar.



Figura 4.7. Tratamiento térmico.

## 4.2 Caracterización de las muestras

### 4.2.1 Absorción óptica

Para la prueba de absorción óptica se utilizó: un espectrofotómetro modelo SD2000 de la marca Ocean Optics Inc, un par de fibras ópticas de 300  $\mu\text{m}$  y 600  $\mu\text{m}$  de la marca Ocean Optics Inc, un conjunto de bases, una fuente de luz (que incluye una fuente de mercurio y otra de helio) modelo DH-2000-BAL de la marca Mikropack, y una computadora con el programa 00I Base 32.

El primer paso consiste en armar todo el arreglo (figura 4.8), entonces se calibra la cantidad de luz y posteriormente se montan las muestras en una base. A cada muestra se le hace incidir luz de amplio espectro y después se colecta en el detector aquella que la atraviese (la base tiene un agujero en medio para permitir el paso de luz), del detector la señal es enviada a la computadora. De esta manera se obtiene el espectro de absorción de la muestra.

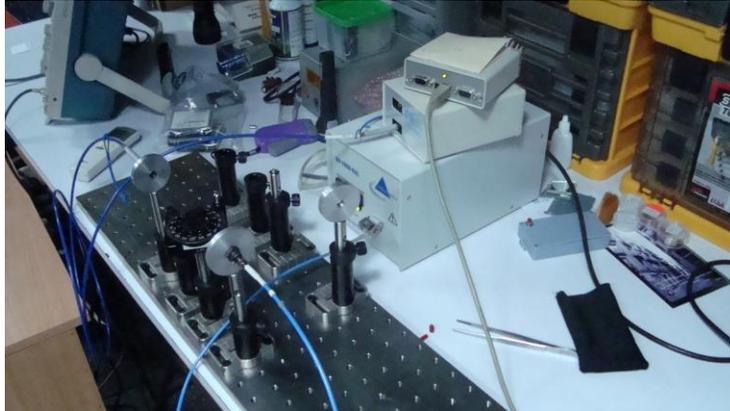


Figura 4.8. Montaje experimental para la absorción óptica.

#### *4.2.2 Acoplamiento con prisma de alto índice de refracción*

Para el acoplamiento con prisma de alto índice de refracción se utilizó un Metricon modelo 2010/M prism coupler fabricado por Metricon Corporation para modos transversales eléctricos (figura 4.9).

El Metricon trabaja con un prisma de un índice de refracción de 2.1566 y un láser de He-Ne rojo de 632.8 nm con 0.8 mW de potencia. Primero se coloca la muestra del lado de la película en contacto con el prisma, un pistón neumático es el responsable de mantener tal contacto (en la interface de la muestra y del prisma hay una delgada capa de aire). Entonces, el haz láser incide sobre una de las caras del prisma; el haz es refractado hacia el interior del prisma y en la base sufre reflexión total interna; entonces el haz puede salir del prisma y llegar a un fotodetector (figura 4.10). Un sistema automático se encarga de rotar el prisma y la muestra. Cuando el ángulo de incidencia produce un campo evanescente que corresponda a algún modo de propagación de la guía se frustra la reflexión total interna, entonces cierta cantidad de luz se propaga en la guía y al detector llega una cantidad menor de luz. La señal del fotodetector es enviada a la computadora a donde es interpretada por un programa. Este programa permite obtener el índice de refracción efectivo de la muestra y su anchura, para realizar estos cálculos el programa supone un índice de refracción homogéneo en la

película delgada así como un cambio de tipo escalonado entre el índice de la película y el del sustrato.



Figura 4.9. Montaje experimental para la prueba de acoplamiento con prisma de alto índice de refracción.

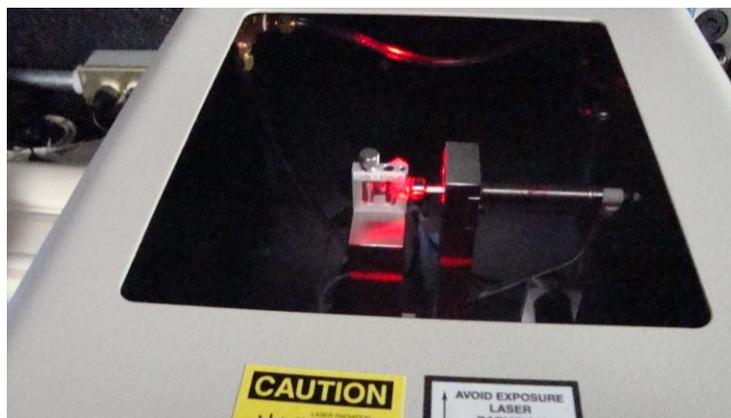


Figura 4.10. Prueba de acoplamiento con prisma de alto índice de refracción.

#### 4.2.3 RBS

Para el RBS se utilizó nuevamente el acelerador Pelletron, solamente que en este caso se disponen las muestras en la cámara de análisis y se trabaja con partículas alfa ( ${}^4\text{He}^{+2}$ ) de 2 MeV.

Las partículas dispersadas se registran con un detector de partículas, este se encuentra a un ángulo fijo y su virtud consiste en que además de registrar los eventos es capaz de medir su energía (figura 4.11).

La manera de controlar la cantidad total de partículas incidentes se basa en un sistema en la montura de las muestras, este sistema permite medir la cantidad de corriente que inducen las

partículas dispersadas, entonces se fija una carga total y como consecuencia un número total de partículas incidentes.

La señal de salida del detector es de tipo analógica. Esta señal es enviada a un sistema de amplificación y de ahí pasa a un convertidor de señal analógica-digital, que finalmente es enviada a un multicanal. La información de salida del multicanal muestra la cantidad de partículas dispersadas en el eje  $Y$  y en el eje  $X$  el canal, el cual se asocia con la energía de las partículas de forma lineal.

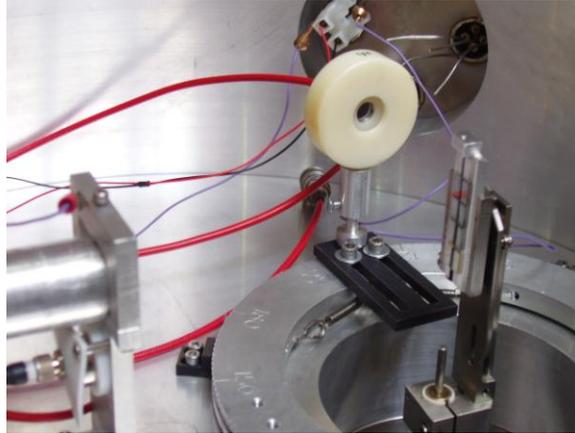


Figura 4.11. cámara RBS.

## Referencias

[1] Carpeta de datos del SRIM. <http://www.srim.org/>

[2] <http://ajaint.com/>

[3] <http://www.metricon.com/>

## 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cada una de las muestras se sometió a una serie de procesos que van desde el crecimiento de la película de cobre, la irradiación con iones de silicio, el tratamiento térmico, además de las pruebas de caracterización (RBS, acoplamiento con prisma de alto índice de refracción y absorción óptica).

A continuación, en la tabla 5.1 se muestran las condiciones específicas de los procesos para cada una de las muestras. En la parte del crecimiento de la película de Cu se hace referencia a las condiciones de trabajo del DC-Sputtering respectivamente: presión inicial, presión con el argón, corriente de operación, y tiempo de evaporación. En la irradiación las condiciones se refieren a energía de irradiación con iones de silicio y a la fluencia. En el tratamiento térmico se refieren a la temperatura y al tiempo de calentamiento.

Tabla 5.1. Condiciones experimentales de las muestras.

| Muestra | Crecimiento de la película de Cu |                   |           |        | Irradiación |                                     | Tratamiento térmico |        |
|---------|----------------------------------|-------------------|-----------|--------|-------------|-------------------------------------|---------------------|--------|
|         | Presión inicial                  | Presión con argón | Corriente | Tiempo | Energía     | Afluencia                           | Temperatura         | Tiempo |
|         | [mTorr]                          | [mTorr]           | [mA]      | [s]    | [MeV]       | [ $10^{15}$ átomo/cm <sup>2</sup> ] | [°C]                | [min]  |
| 1       | 20                               | 100               | 35        | 270    | 2           | 6.2                                 | 450                 | 60     |
| 2       | 30                               | 100               | 20        | 180    | 3           | 5                                   | 450                 | 90     |
| 3       | 20                               | 100               | 20        | 180    | 4           | 7.5                                 | 450                 | 60     |
| 4       | 20                               | 100               | 35        | 270    | 4           | 7.5                                 | 450                 | 60     |
| 5       | 20                               | 100               | 35        | 270    | 4           | 6.2                                 | 450                 | 60     |
| 6       | 30                               | 100               | 20        | 180    | 5           | 5                                   | 450                 | 90     |
| 7       | 20                               | 100               | 20        | 180    | 6           | 6.2                                 | 450                 | 60     |
| 8       | 20                               | 100               | 20        | 180    | 6           | 7.5                                 | 450                 | 60     |
| 9       | 20                               | 100               | 35        | 270    | 6           | 7.5                                 | 450                 | 60     |
| 10      | 30                               | 100               | 20        | 180    | 7           | 5                                   | 450                 | 90     |
| 11      | 20                               | 100               | 45        | 270    | 8           | 5.4                                 | 450                 | 120    |
| 12      | 20                               | 100               | 45        | 270    | 10          | 8.2                                 | 450                 | 120    |
| 13      | 20                               | 100               | 45        | 270    | 10          | 4.1                                 | 450                 | 120    |

## 5.1 Resultados de RBS

Como se mencionó la prueba de RBS tiene una salida de cuentas vs canal (que está íntimamente relacionado con la energía), por lo cual el espectro está formado por puntos. En la figura 5.1 se muestra de manera ilustrativa los espectros RBS obtenidos para cada uno de los pasos del proceso y la simulación RUMP asociada a cada uno, todo está referido a la muestra 3.

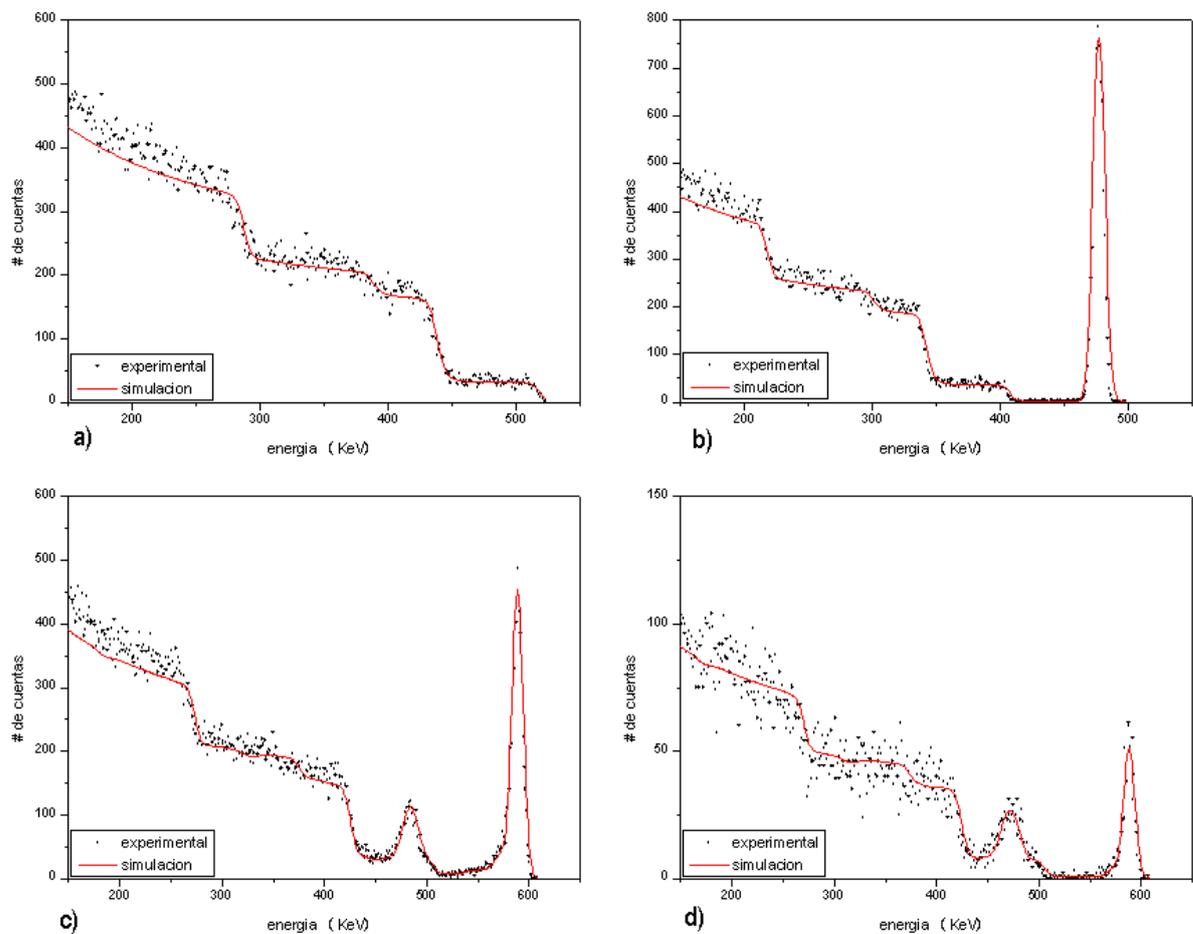


Figura 5.1. Espectros RBS y simulaciones RUMP para la muestra 3 a lo largo de todo el proceso.

En la figura 5.1 a) se tiene el espectro del vidrio sódico-cálcico, tal espectro está compuesto por la señal de cada una de las componentes del vidrio que finalmente se superponen para dar la forma escalonada del espectro. En la simulación la composición utilizada es la ya mencionada

composición atómica general: O 60%, Si 25%, Na 10%, Ca 3%, Mg 1% y Al 1%, cuyo ajuste resulta ser bueno.

En la figura 5.1 b) se tiene el espectro del cobre depositado en la superficie del vidrio, la señal del vidrio es similar a la del inciso anterior y la señal del cobre tiene la forma de un pico prominente. Es importante notar que el hecho de que el pico se encuentre separado del resto indica que se encuentra en la superficie. A partir de la simulación del espectro se obtiene la cantidad y la distribución del cobre en el vidrio.

En la figura 5.1 c) se observa el espectro del cobre difundido en el interior del vidrio por efecto de la irradiación con iones de silicio a una energía de 4 MeV. La dispersión del pico prominente de cobre y la aparición de un segundo pico dan cuenta de la difusión. La simulación del espectro brinda información del perfil de cobre en el vidrio.

En la figura 5.1 d) se observa el espectro de la muestra calentada durante una hora a 450 °C. Una disminución y modificación del primer pico y una variación del segundo pico son las consecuencias del tratamiento térmico. La simulación del espectro mostrará que hay un aumento en la profundidad alcanzada por el cobre dentro del vidrio.

En el siguiente conjunto de figuras, de la 5.2 a la 5.14, se muestra la forma en la cual se encuentra distribuido el cobre dentro del vidrio para cada una de las muestras. Las distribuciones son posteriores a la irradiación y al tratamiento térmico. Los puntos se obtuvieron a partir de las capas de cobre de la simulación RUMP del espectro RBS, la incertidumbre en la longitud y en la cantidad es del 10%; esta no aparece en las gráficas por cuestiones estéticas.

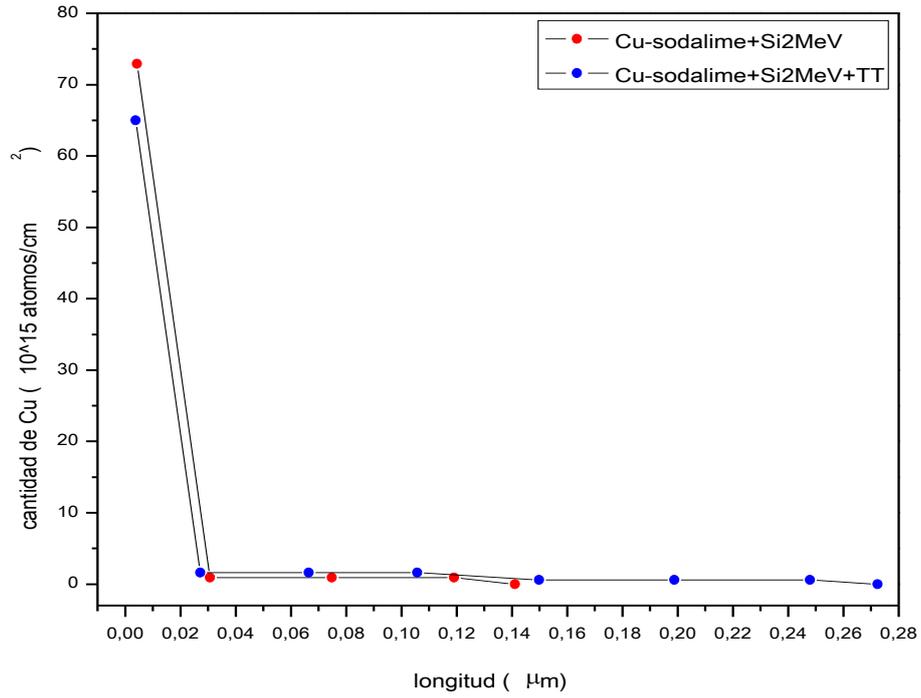


Figura 5.2. Distribución del cobre dentro del vidrio para dos momentos diferentes del proceso, para la muestra 1.

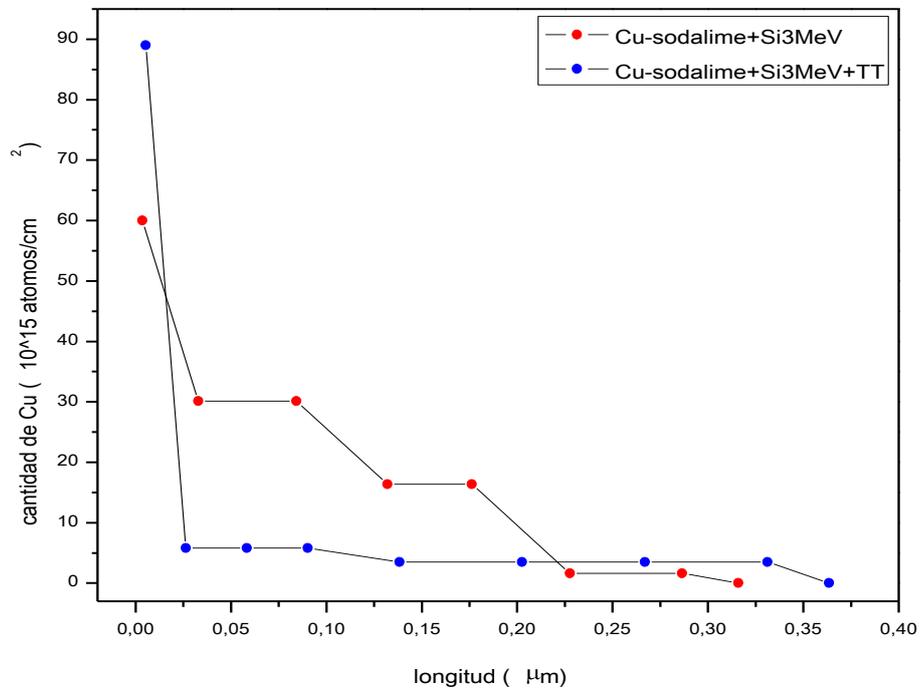


Figura 5.3. Distribución del cobre dentro del vidrio para dos momentos diferentes del proceso, para la muestra 2.

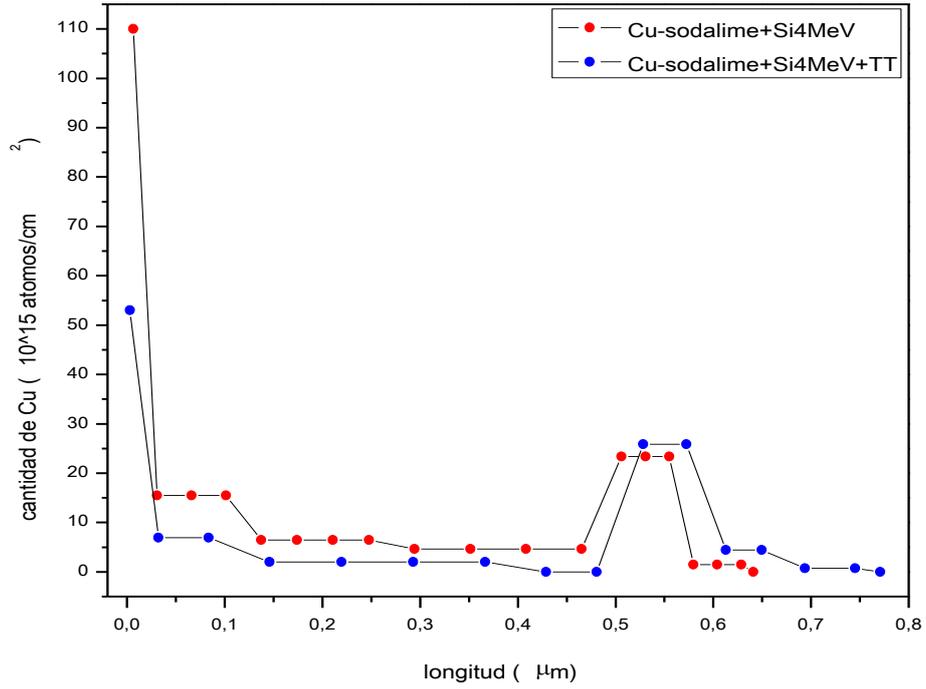


Figura 5.4. Distribución del cobre dentro del vidrio para dos momentos diferentes del proceso, para la muestra 3.

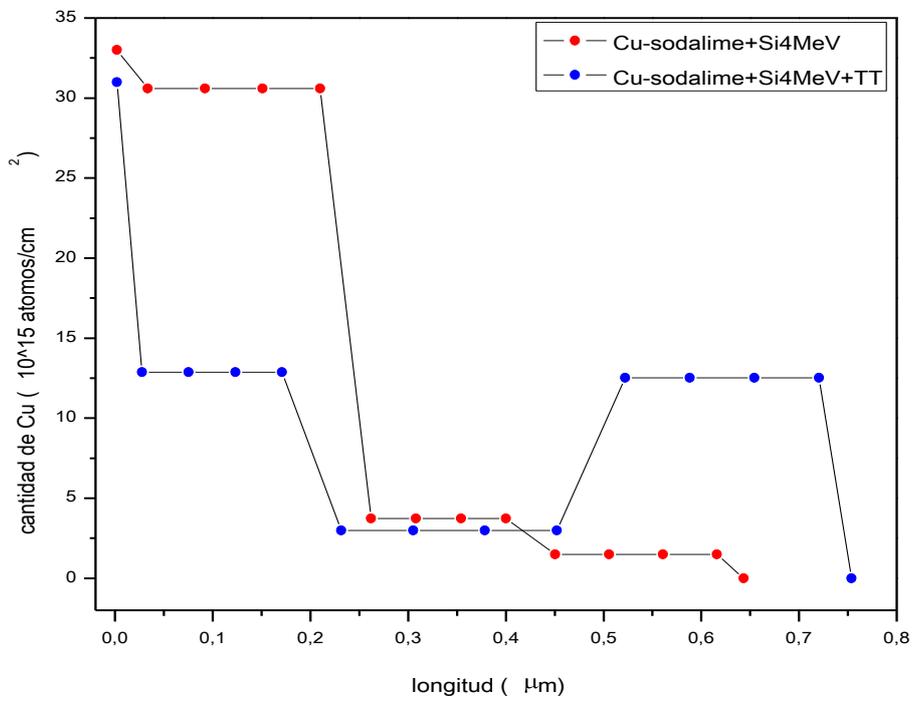


Figura 5.5. Distribución del cobre dentro del vidrio para dos momentos diferentes del proceso, para la muestra 4.

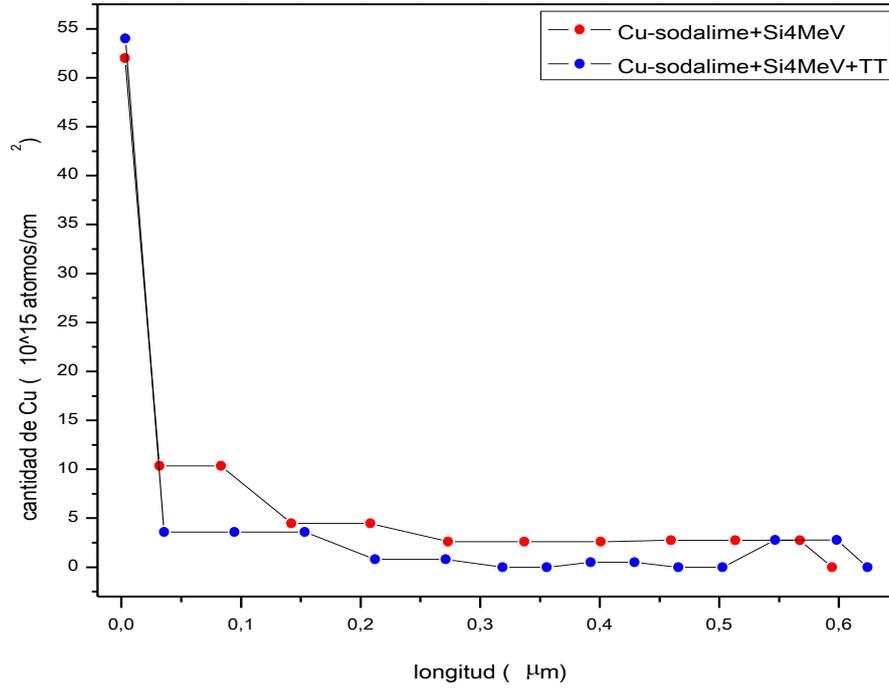


Figura 5.6. Distribución del cobre dentro del vidrio para dos momentos diferentes del proceso, para la muestra 5.

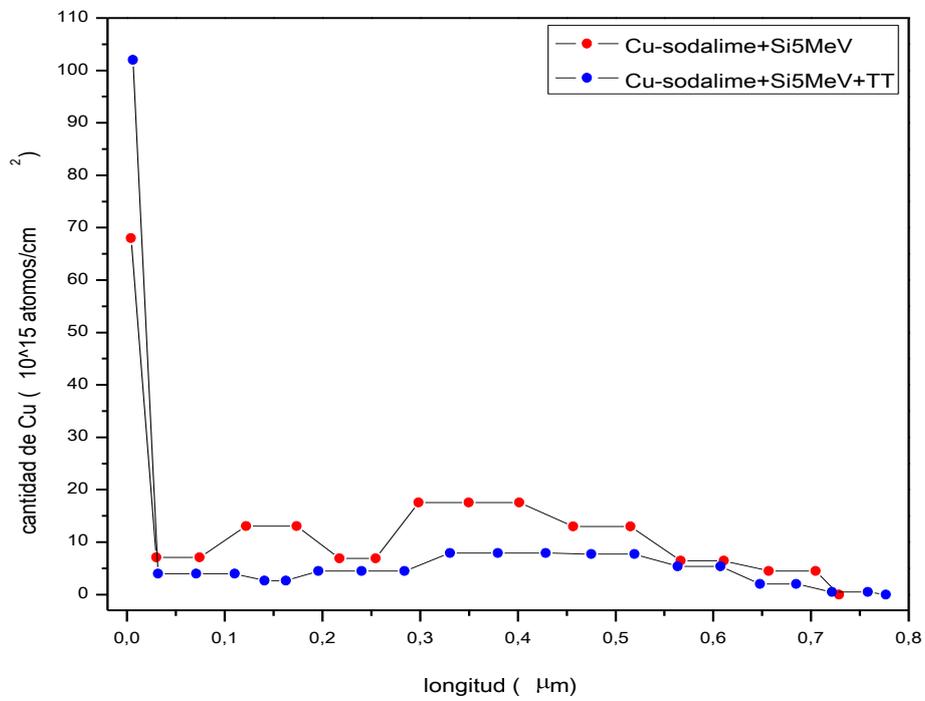


Figura 5.7. Distribución del cobre dentro del vidrio para dos momentos diferentes del proceso, para la muestra 6.

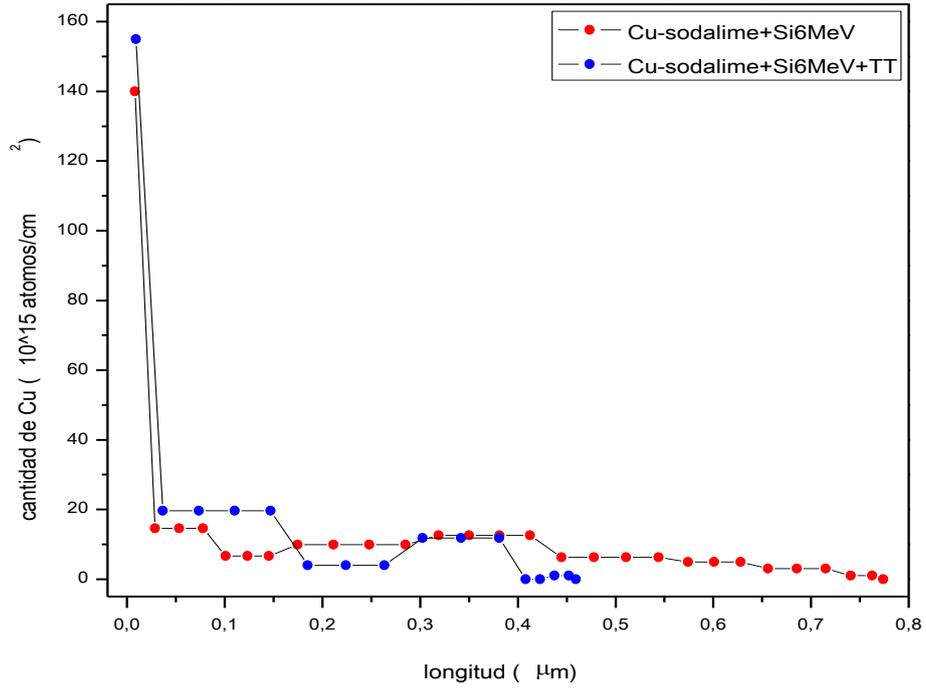


Figura 5.8. Distribución del cobre dentro del vidrio para dos momentos diferentes del proceso, para la muestra 7.

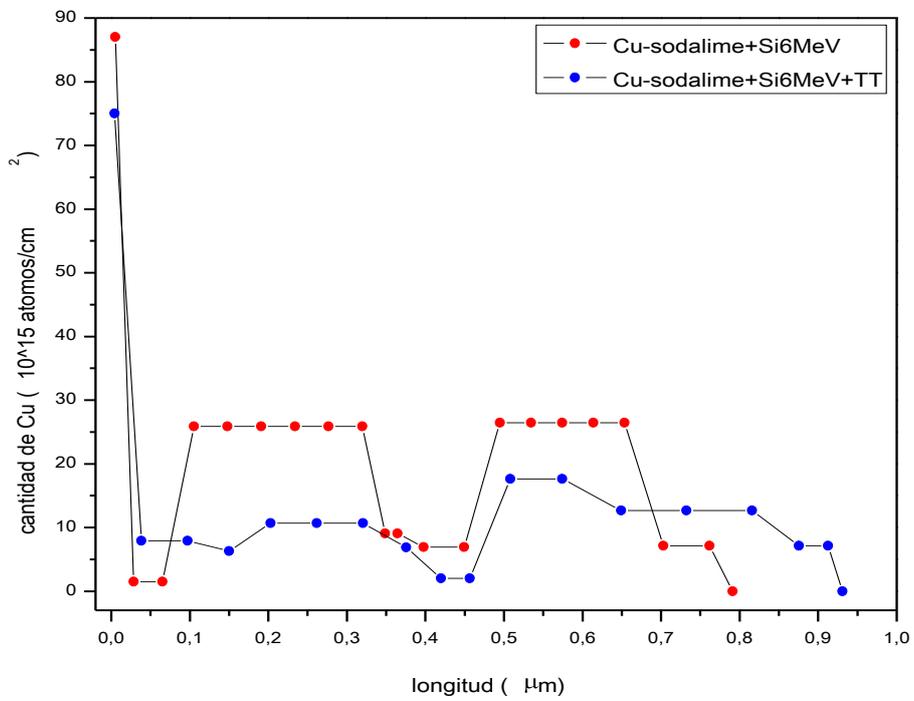


Figura 5.9. Distribución del cobre dentro del vidrio para dos momentos diferentes del proceso, para la muestra 8.

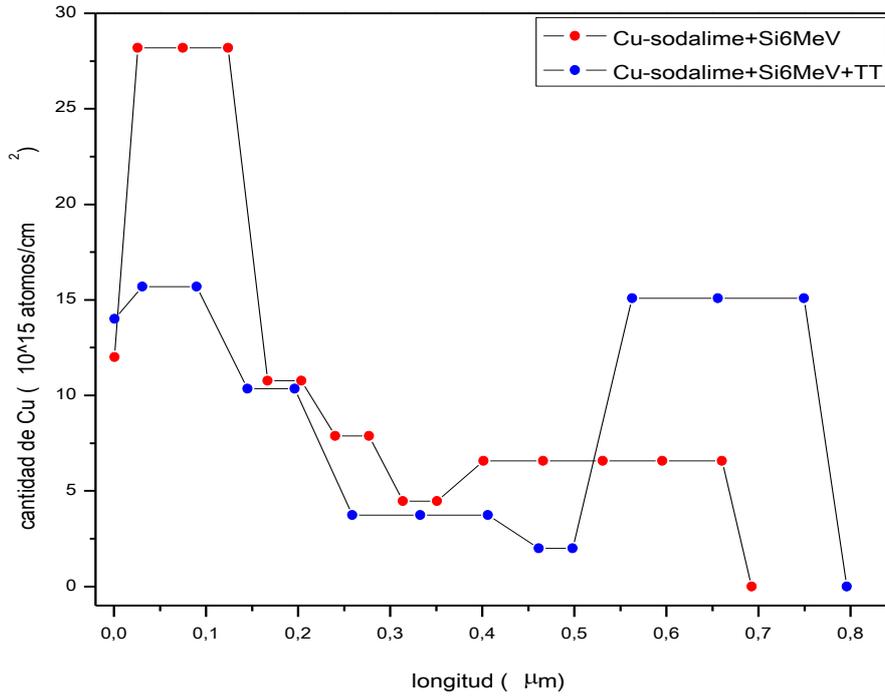


Figura 5.10. Distribución del cobre dentro del vidrio para dos momentos diferentes del proceso, para la muestra 9.

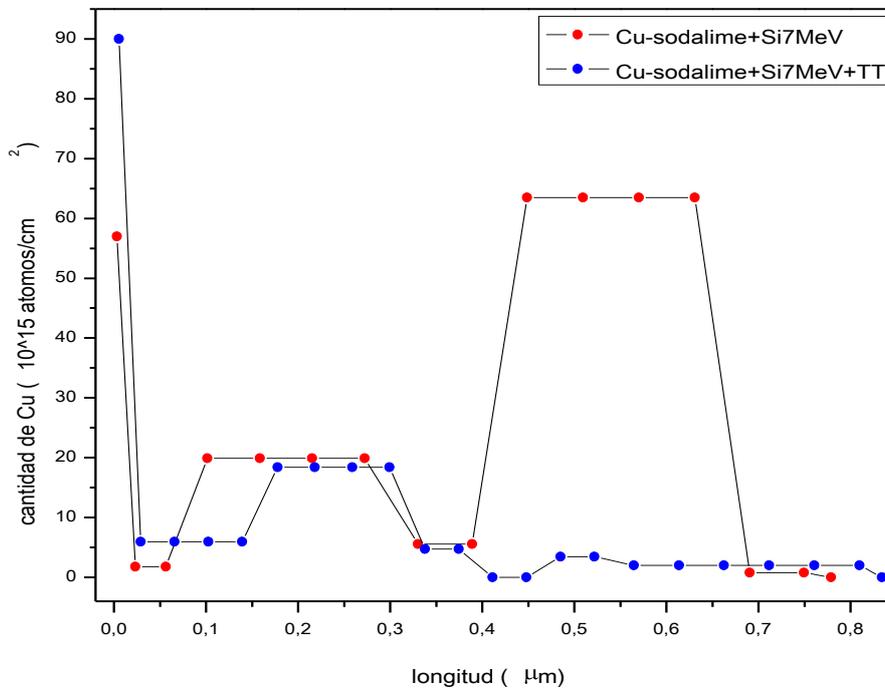


Figura 5.11. Distribución del cobre dentro del vidrio para dos momentos diferentes del proceso, para la muestra 10.

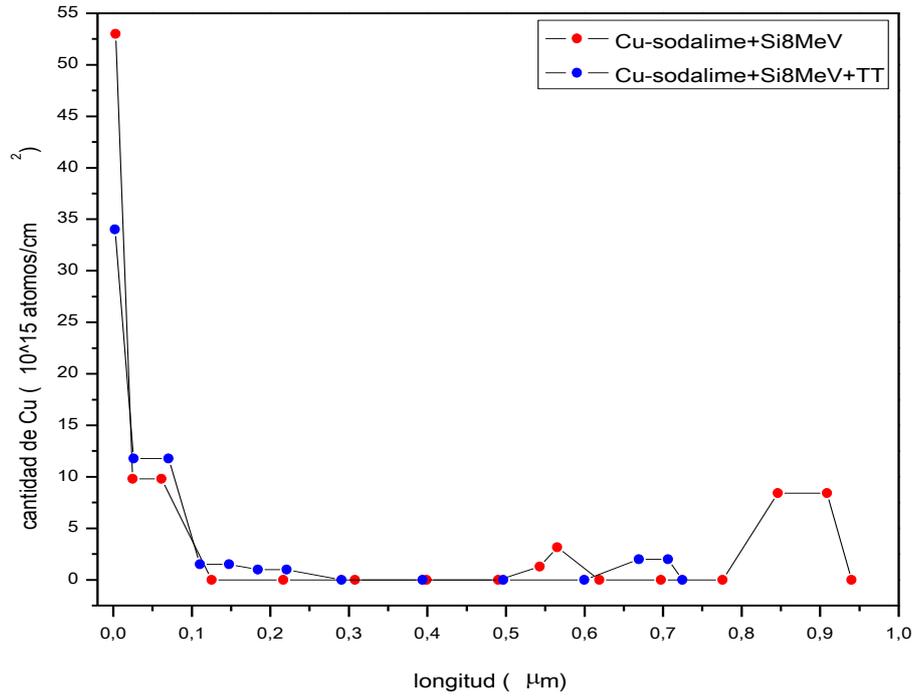


Figura 5.12. Distribución del cobre dentro del vidrio para dos momentos diferentes del proceso, para la muestra 11.

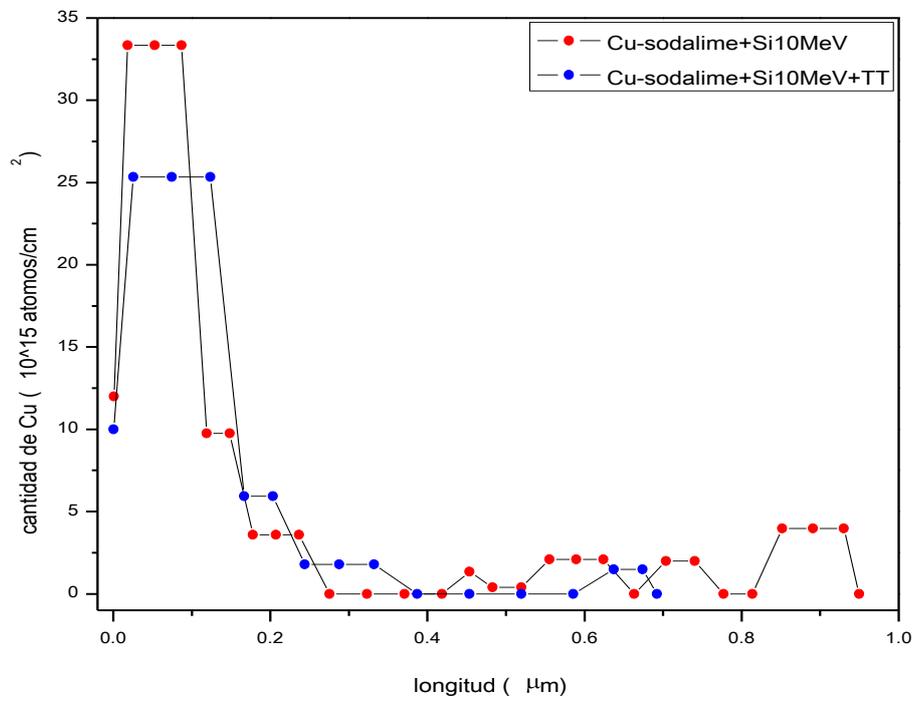


Figura 5.13. Distribución del cobre dentro del vidrio para dos momentos diferentes del proceso, para la muestra 12.

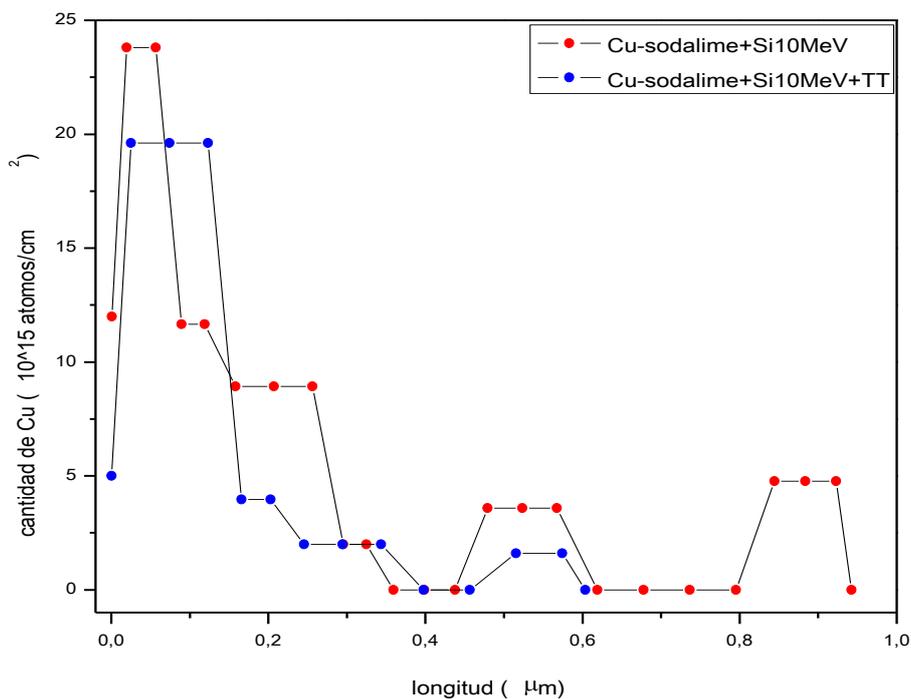


Figura 5.14. Distribución del cobre dentro del vidrio para dos momentos diferentes del proceso, para la muestra 13.

Del anterior conjunto de figuras, 5.2 a 5.14, se aprecia que la irradiación efectivamente produce la difusión del cobre en el interior del vidrio. Dicha difusión tiene perfiles que varían en gran medida en función de la energía de irradiación y de la afluencia. En general la proporción de cobre que se encuentra inmerso en el interior del vidrio y su profundidad máxima tienden a aumentar en función de la energía de irradiación.

Solamente para las muestras 1, 5 y 7 se observan distribuciones más o menos uniformes, pero con cantidades bajas de cobre. El resto de las muestras tiene distribuciones sin ninguna tendencia específica. Por ejemplo en las muestras 3, 4, 8 y 10 se observa la aparición de zonas con una cantidad de cobre mayor que la de los alrededores.

También de las figuras se observa que el efecto posterior del tratamiento térmico modifica la profundidad máxima de difusión y el perfil de la distribución del cobre dentro del vidrio, tal modificación sin embargo no tiene ningún patrón en términos de la temperatura y tiempo. Además después del efecto del tratamiento térmico la proporción de cobre en el vidrio tampoco

tiene ninguna tendencia, aunque la profundidad máxima de difusión tiende a aumentar para la mayoría de las muestras.

La tabla 5.2 lista la profundidad máxima del cobre en el vidrio para cada una de las muestras y en cada paso del proceso.

Tabla 5.2. Profundidades máximas alcanzadas por el cobre dentro del vidrio.

| Muestra | Profundidad máxima de difusión | Profundidad máxima de difusión |
|---------|--------------------------------|--------------------------------|
|         | irradiación                    | irradiación+TT                 |
|         | [ $\mu\text{m}$ ]              | [ $\mu\text{m}$ ]              |
| 1       | $0.1411 \pm 0.014$             | $0.2723 \pm 0.027$             |
| 2       | $0.3159 \pm 0.032$             | $0.3634 \pm 0.036$             |
| 3       | $0.6409 \pm 0.064$             | $0.7709 \pm 0.077$             |
| 4       | $0.6436 \pm 0.064$             | $0.7536 \pm 0.075$             |
| 5       | $0.5943 \pm 0.059$             | $0.6240 \pm 0.062$             |
| 6       | $0.7286 \pm 0.073$             | $0.7772 \pm 0.078$             |
| 7       | $0.7738 \pm 0.077$             | $0.4594 \pm 0.046$             |
| 8       | $0.7911 \pm 0.079$             | $0.9309 \pm 0.093$             |
| 9       | $0.6926 \pm 0.069$             | $0.7957 \pm 0.080$             |
| 10      | $0.7787 \pm 0.078$             | $0.8341 \pm 0.083$             |
| 11      | $0.9400 \pm 0.094$             | $0.7246 \pm 0.072$             |
| 12      | $0.9499 \pm 0.095$             | $0.6923 \pm 0.069$             |
| 13      | $0.9425 \pm 0.094$             | $0.6035 \pm 0.060$             |

De la anterior tabla se observa que la profundidad máxima de difusión del cobre en el vidrio tiende a aumentar en función de la energía de irradiación. El posterior efecto del tratamiento térmico en la mayoría de los casos aumenta la profundidad máxima, sin embargo esta tendencia desaparece desde la muestra irradiada a 8 MeV y para la muestra 7.

Con el afán de indagar un poco más en los efectos del proceso de irradiación con iones de silicio en la distribución del cobre, se realizó una simulación con el programa SRIM para encontrar la zona de máximo daño creada por la irradiación con el silicio así como la profundidad a la cual este se deposita.

En la figura 5.15 se muestra la profundidad máxima de difusión del cobre en el vidrio, medida con el espectro RBS; y la profundidad de la zona de máximo daño y de depósito del silicio, calculada con el SRIM. Las condiciones consideradas para la simulación fueron un espesor de 10 nm para la película superficial de cobre, un sustrato de vidrio sódico-cálcico, iones de silicio en incidencia normal sobre la muestra. El número de eventos utilizados fue 100,000.

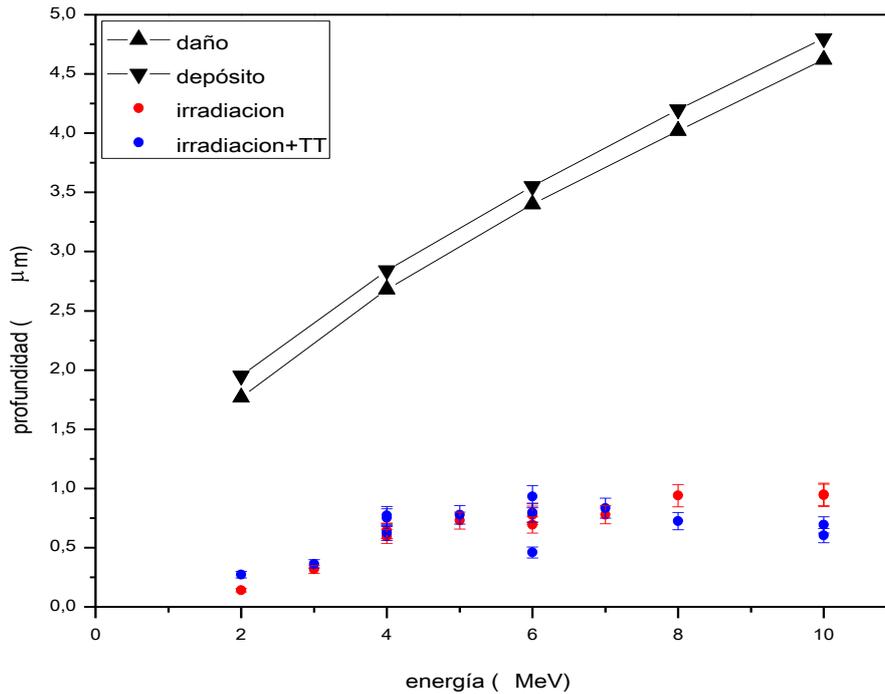


Figura 5.15. Profundidad máxima de difusión del cobre en el vidrio al irradiar con iones de silicio, medida por el espectro RBS; y profundidad de la zona de máximo daño y de depósito de los iones de silicio, calculadas con el SRIM.

De la figura anterior puede verse que la máxima profundidad alcanzada por el cobre dentro del vidrio, medida con el espectro RBS, no coincide ni con la profundidad del máximo de las vacantes ni con la profundidad de depósito del silicio, calculadas con el SRIM; la diferencia es de por lo menos 1.4 µm. Entonces las zonas con una cantidad de cobre mayor que los alrededores tampoco coinciden ni con la profundidad del máximo de daño, ni con la profundidad de depósito de los iones de silicio.

Otra característica resaltante es la cantidad de cobre en las muestras en cada uno de los pasos del proceso, esta cantidad se obtuvo a partir de la simulación RUMP del espectro RBS.

En la tabla 5.3 se presentan las cantidades de cobre en las muestras. En algunas muestras no se realizó la prueba de RBS en el paso correspondiente al depósito; para estas muestras se utilizó la cantidad de cobre inicial de algún miembro de la familia de crecimiento.

Tabla 5.3. Cantidad de cobre en las muestras en cada uno de los pasos del proceso.

| Muestra | Cantidad de Cu inicial<br>[10 <sup>15</sup> átomo/cm <sup>2</sup> ] | Cantidad de Cu final                                     | Cantidad de Cu final  |
|---------|---|--|---|
|         |   | irradiación<br>[10 <sup>15</sup> átomo/cm <sup>2</sup> ] | irradiación+TT<br>[10 <sup>15</sup> átomo/cm <sup>2</sup> ] |
| 1       | 70.00 ± 7.0   | 73.81 ± 7.4  | 67.20 ± 6.7   |
| 2       | 140.00 ± 14.0   | 108.08 ± 10.8  | 98.29 ± 9.8   |
| 3       | 163.00 ± 16.3   | 161.44 ± 16.1  | 92.93 ± 9.3   |
| 4       | 70.00 ± 7.0   | 68.84 ± 6.9  | 59.38 ± 5.9   |
| 5       | 70.00 ± 7.0   | 72.16 ± 7.2  | 61.68 ± 6.2   |
| 6       | 140.00 ± 14.0   | 136.60 ± 13.7  | 136.61 ± 13.7   |
| 7       | 199.00 ± 19.9   | 198.87 ± 19.9  | 191.41 ± 19.1   |
| 8       | 168.00 ± 16.8   | 163.94 ± 16.4  | 146.21 ± 14.6   |
| 9       | 70.00 ± 7.0   | 69.86 ± 7.0  | 60.84 ± 6.1   |
| 10      | 140.00 ± 14.0   | 148.51 ± 14.9  | 124.53 ± 12.5   |
| 11      | 76.22 ± 7.6   | 75.65 ± 7.6  | 50.25 ± 5.0   |
| 12      | 69.29 ± 7.0   | 68.47 ± 6.8  | 43.07 ± 4.3   |
| 13      | 67.31 ± 6.7   | 66.73 ± 6.7  | 32.17 ± 3.2   |

A partir de la tabla 5.3 se puede ver que hay varias muestras que sufren una pérdida significativa de cobre después de alguno de los procesos. En principio esta pérdida puede tener varios motivos, por ejemplo la erosión iónica de la película superficial debida a la irradiación con los iones de silicio, o la difusión en una cantidad y/o profundidad tal que la prueba de RBS no pueda detectar el cobre.

Para determinar la cantidad de cobre que es posible perder a partir del efecto de “sputtering” se realizó una simulación con el programa SRIM. En la tabla 5.4 se muestra la máxima cantidad de cobre que es posible perder debido al proceso de irradiación con iones de silicio, esta pérdida se

da principalmente en la película superficial. Los datos se obtienen multiplicando la afluencia de irradiación por el “sputtering” obtenido mediante la simulación. Las condiciones consideradas para la simulación fueron un espesor de 10 nm para la película superficial de cobre, un sustrato de vidrio sódico-cálcico, iones incidiendo normalmente sobre la muestra. El número de eventos utilizados fue 20,000.

Tabla 5.4. Máxima cantidad de cobre perdido por el efecto de “sputtering” al irradiar con iones de silicio en cada paso del proceso.

| Muestra | Máxima cantidad de Cu perdido por “sputtering”<br>[10 <sup>15</sup> átomo/cm <sup>2</sup> ] |
|---------|---|
| 1       | 4.278   |
| 2       | 2.602   |
| 3       | 2.827   |
| 4       | 2.827   |
| 5       | 2.337   |
| 6       | 1.514   |
| 7       | 1.789   |
| 8       | 2.165   |
| 9       | 2.165   |
| 10      | 1.025   |
| 11      | 1.176   |
| 12      | 1.558   |
| 13      | 0.779   |

De la tabla anterior se observa que la máxima cantidad de cobre que se puede perder por efecto de “sputtering” es de  $4.278 \times 10^{15}$  átomo/cm<sup>2</sup>; esta cantidad es insuficiente para poder explicar la pérdida total de cobre en las muestras.

A partir de la figura 5.15 y de la tabla 5.2 se observa que a partir de los 8 MeV (muestras 11, 12 y 13) el tratamiento térmico promueve la disminución en la profundidad de difusión del cobre en el vidrio, además estas muestras tienen una pérdida notable de la cantidad de cobre después del tratamiento térmico. Este resultado puede tener dos explicaciones diferentes, ambas referentes a la resolución de la prueba de RBS pero de naturaleza distinta. La primera: la cantidad de cobre no es suficiente para ser detectada. Ya que la señal del cobre inmerso en el vidrio se superpone a la señal de este, es posible que si su cantidad es muy pobre su señal no se pueda distinguir. La segunda: la profundidad a la cual se encuentra el cobre es inaccesible. Ya que las partículas

retrodispersadas deben de salir de la muestra para ser detectadas, existe una profundidad máxima a la cual pueden llegar. Entonces, la distribución de cobre en el vidrio para las muestras 11, 12 y 13 (energías mayores a 8 MeV) después del tratamiento térmico no es concluyente.

Las muestras 2 y 3 también tienen una pérdida importante de cobre en alguna parte del proceso, sin embargo esta pérdida no se puede adjudicar a alguna causa específica.

Debe de recordarse que el método de RBS brinda información de la presencia de cobre en el interior del vidrio, sin embargo nada dice acerca del estado químico en el cual se encuentra este cobre en el vidrio.

## **5.2 Resultados del acoplamiento con prisma de alto índice de refracción**

Como ya se mencionó el patrón de salida de la prueba de acoplamiento con prisma de alto índice de refracción muestra el cambio en la intensidad del haz láser, cuando la intensidad disminuye de manera abrupta indica la presencia de modos.

La figura 5.16 muestra el patrón característico del vidrio sódico-cálcico y los patrones del vidrio posterior a la irradiación de iones de silicio para dos energías distintas.

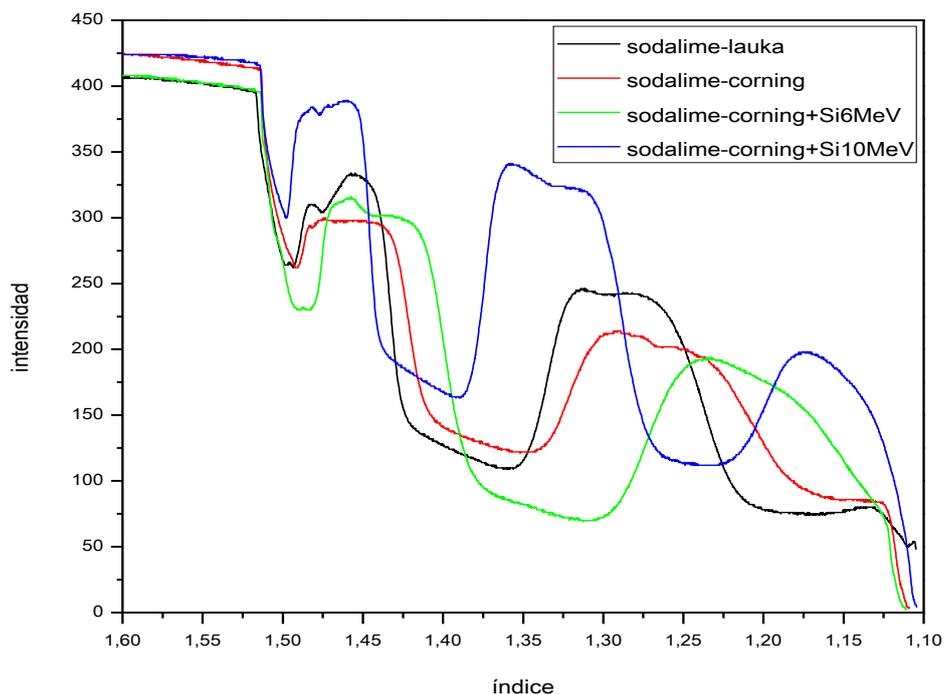


Figura 5.16. Perfil de la intensidad del haz en el vidrio para dos energías de irradiación diferentes.

De la figura 5.16 se observa que el comportamiento general de todas las muestras es bastante parecido. Si bien hay cambios respecto del patrón del vidrio, estos no indican ni la aparición de modos en las muestras, ni modificaciones notables en el índice de refracción. Entonces el daño provocado por la irradiación con iones de silicio en el vidrio y el posterior depósito de los iones no afectan de manera sustancial su patrón, y por tanto sus propiedades de índice de refracción.

En la figura 5.17 ahora se muestra el vidrio con la película de cobre crecida en su superficie y el vidrio con la película de cobre crecida en su superficie y con un tratamiento térmico.

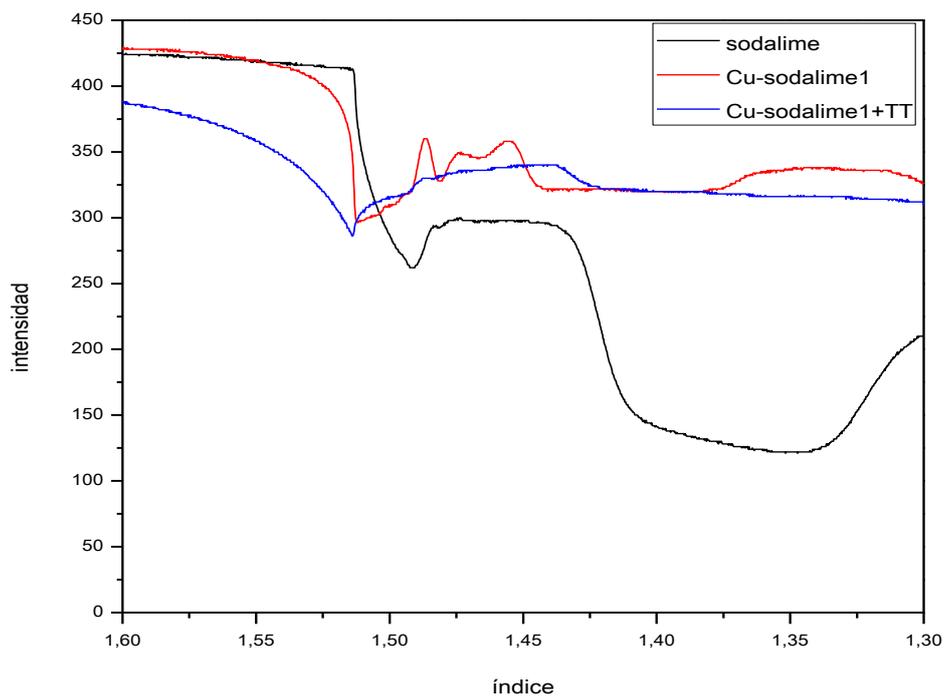


Figura 5.17. Perfil de la intensidad del haz para una película de cobre crecida sobre el vidrio, y para la misma después de ser sometida al tratamiento térmico.

De la figura 5.17 se observa que el comportamiento del patrón es marcadamente diferente una vez que el cobre se depositó en la superficie del vidrio, así como también cuando se le aplicó el tratamiento térmico. En ambos casos se observa la formación de modos: después de la irradiación los dos modos son de tipo radiativo, mientras que después del tratamiento térmico el único modo es de propagación.

La figura 5.18 muestra un ejemplo de los patrones para la intensidad del haz en la prueba de acoplamiento con prisma de alto índice de refracción, para la muestra 3 a lo largo de todo el proceso (irradiación y tratamiento térmico).

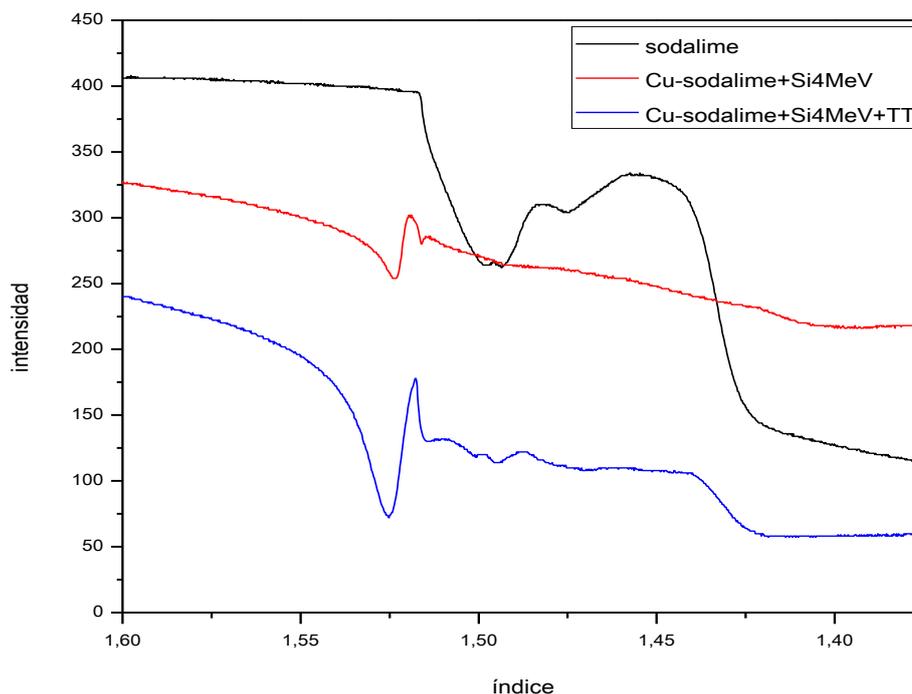


Figura 4.18. Perfil de la intensidad del haz para la muestra 3, irradiada con iones de silicio de 4 MeV con una fluencia de  $7.5 \times 10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup>, y calentada a 450 °C durante una hora.

A partir de la figura 5.18 se puede ver que después de los procesos de irradiación y de tratamiento térmico, existe una modificación en el comportamiento del patrón característico del vidrio. En el caso de la irradiación hay dos modos pero sólo uno de ellos es de propagación. Después del tratamiento térmico el único modo que se presenta es de propagación.

Ya que el cambio en el índice de refracción es provocado por la presencia del cobre en el vidrio, es factible pensar que el índice de refracción tenga un perfil similar al de la distribución de cobre en el vidrio. Entonces el sistema tendría una composición más compleja a la supuesta inicialmente de solamente 3 índices de refracción,  $n_{\text{aire}}-n_{\text{película}}-n_{\text{sustrato}}$ .

Debido a que las premisas (índice de refracción homogéneo en la película delgada y un cambio escalonado entre el índice de la película y el sustrato) que utiliza el programa del Metricon para

calcular el índice de refracción efectivo de la muestra y su anchura no se cumplen, solamente es posible listar los modos encontrados en cada muestra.

En la tabla 5.5 se presentan los modos encontrados en las muestras mediante la prueba de acoplamiento con prisma de alto índice de refracción. Se marcan en color rojo aquellos modos que tienen un valor mayor al índice de refracción del vidrio, es decir los modos de propagación.

Tabla 5.5. Modos de las muestras en cada paso del proceso.

|         | Índice original | # de modos  | Ubicación de modos | # de modos     | Ubicación de modos |
|---------|-----------------|-------------|--------------------|----------------|--------------------|
| Muestra |                 | irradiación | irradiación        | irradiación+TT | irradiación+TT     |
| 1       | 1.5167          | 2           | 1.5129<br>1.5176   | 1              | 1.4913             |
| 2       | 1.5137          | 1           | 1.5126             | 1              | 1.5138             |
| 3       | 1.5167          | 2           | 1.5162<br>1.5236   | 1              | 1.5253             |
| 4       | 1.5167          | 1           | 1.5165             | 2              | 1.5107<br>1.5171   |
| 5       | 1.5167          | 1           | 1.5167             | 1              | 1.5169             |
| 6       | 1.5137          | 1           | 1.5198             | 2              | 1.5133<br>1.5275   |
| 7       | 1.5167          | 2           | 1.5160<br>1.5185   | 2              | 1.5162<br>1.5518   |
| 8       | 1.5167          | 2           | 1.5171<br>1.5236   | 2              | 1.5168<br>1.5351   |
| 9       | 1.5167          | 1           | 1.5167             | 2              | 1.5155<br>1.5184   |
| 10      | 1.5137          | 1           | 1.5127             | 2              | 1.5131<br>1.5220   |
| 11      | 1.5167          | 2           | 1.5162<br>1.5184   | 1              | 1.5169             |
| 12      | 1.5167          | 2           | 1.5158<br>1.5178   | 1              | 1.518              |
| 13      | 1.5167          | 2           | 1.5160<br>1.5182   | 1              | 1.5182             |

De la tabla 5.5 se observa que no hay una clara tendencia en la aparición de modos de propagación en función de los procesos que experimenta la muestra. Por ejemplo en la muestra 1 si bien hay dos modos posteriormente a la irradiación solamente uno de ellos es de propagación, para después del tratamiento térmico solamente hay un modo y este es radiativo. Así mismo con la muestra 2 después de la irradiación solamente hay un modo que es radiativo, y para después del tratamiento térmico también hay un solo modo, pero en este caso es de propagación. Esta falta de tendencia se tiene en todas las muestras.

Todas aquellas muestras que tengan modos de propagación son susceptibles de funcionar como guías de onda plana.

### 5.3 Resultados de absorción óptica

Como se comentó, la prueba de absorción óptica tiene a la salida justamente un espectro de absorción. En la figura 5.19 se muestra el espectro de absorción de los vidrios utilizados como sustratos, la curva negra se refiere al vidrio Lauka y la curva roja se refiere al vidrio Corning.

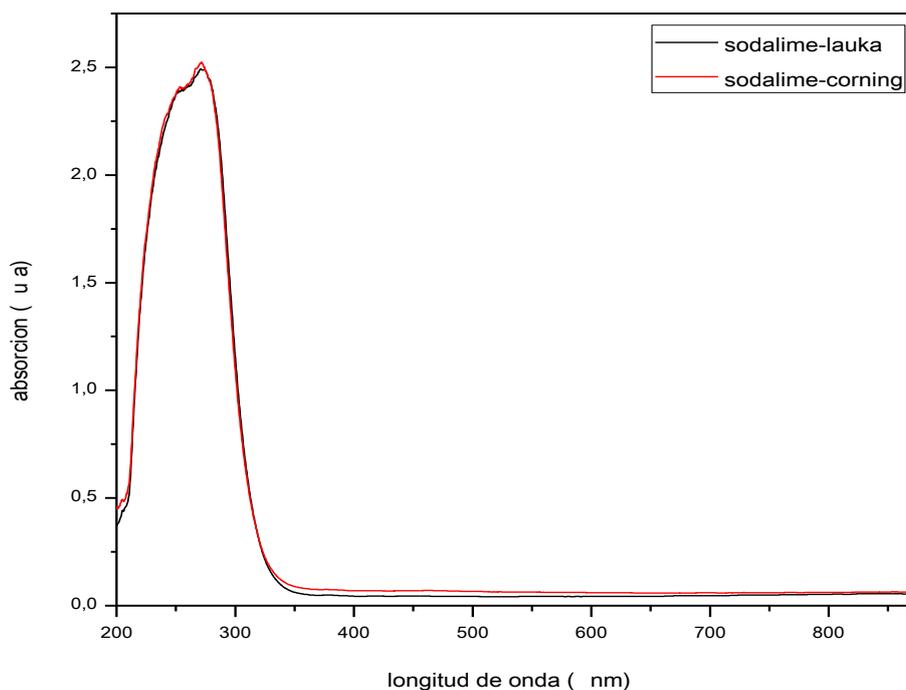


Figura 4.19. Absorción óptica de los vidrios utilizados como sustratos.

El vidrio por si mismo tiene una absorción notable en la zona que va desde los 200 nm hasta aproximadamente los 350 nm (i.e. el vidrio sódico-cálcico absorbe más o menos dentro de la

5-20

región del ultravioleta cercano) y a partir de los 350 nm hasta los 875 nm el vidrio es prácticamente transparente. Como la zona de alta absorción óptica dificulta la observación de efectos, los análisis se concentrarán en la región de mayor transparencia (de los 350 nm a los 875 nm).

En la figura 5.20 se muestran los espectros del vidrio así como los espectros del vidrio después de haber sido irradiado con iones de silicio para tres energías distintas.

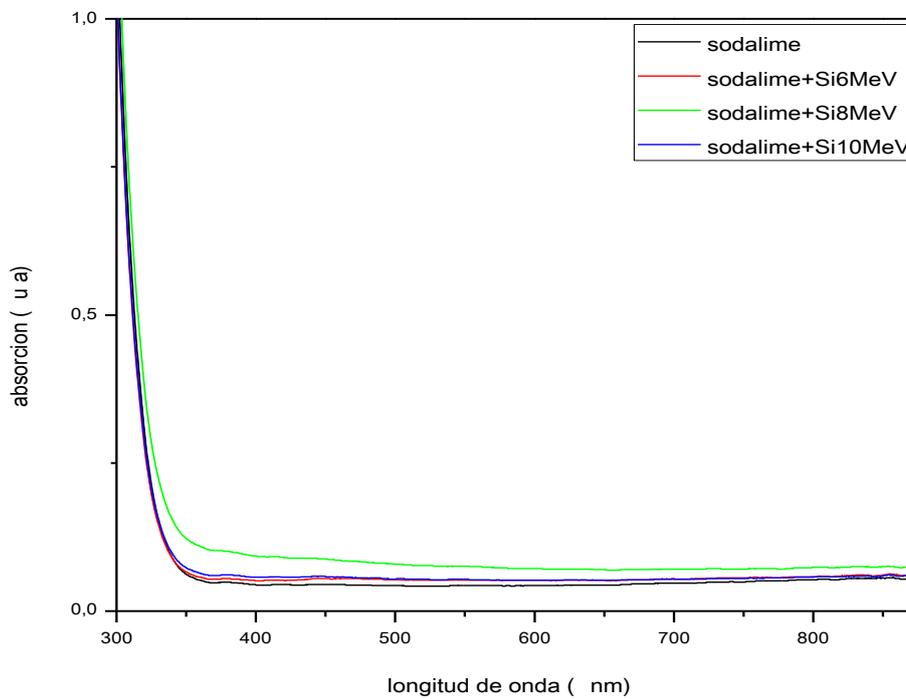


Figura 5.20. Absorción óptica del vidrio después de haber sido irradiado con silicio para tres energías diferentes.

De la figura anterior se puede ver que la irradiación del vidrio con los iones de silicio no produce ningún efecto relevante en la absorción óptica del mismo. Entonces, el daño generado por los iones de silicio y su posterior depósito no producen un cambio en la estructura del vidrio que pueda ser detectado por la prueba de absorción óptica. A pesar de que solamente se realizó la

prueba para 3 energías es bastante factible pensar que el mismo resultado se obtendrá para cualquier otra energía con la cual se haya trabajado.

En otros trabajos [2, 3] se ha reportado que la irradiación de sílice de alta pureza con iones, produce cambios en la absorción de la región UV. En el caso del vidrio sódico-cálcico la gran absorción que presenta en esta región no permite observar los efectos.

La figura 5.21 muestra las absorciones de dos muestras, ambas con película de cobre crecida en la superficie del vidrio y también ambas después del tratamiento térmico.

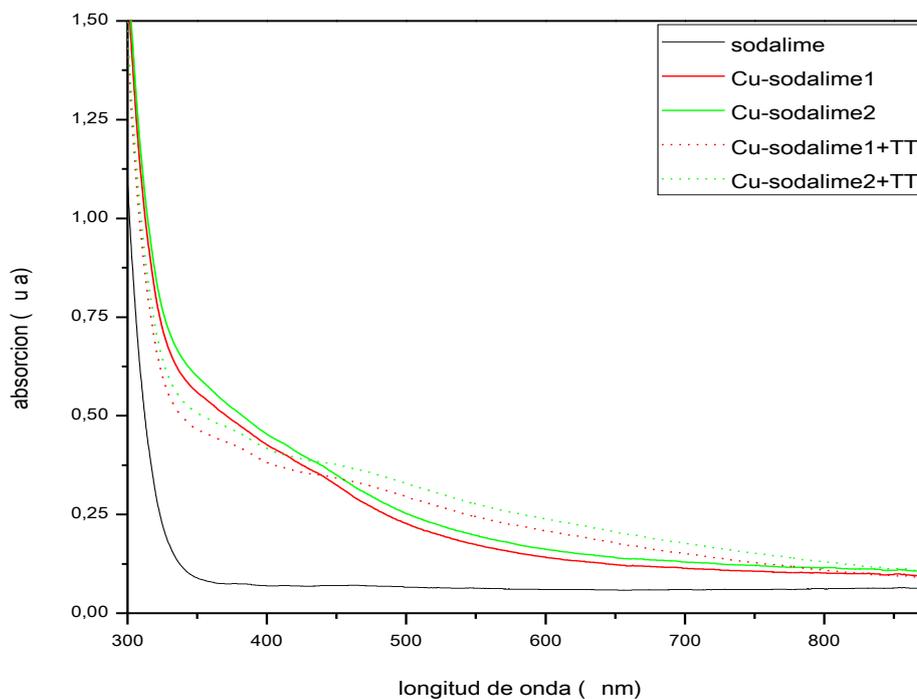


Figura 5.21. Absorción óptica del vidrio con la película de cobre para dos muestras distintas (tal como se crecieron y con el tratamiento térmico).

De la figura 5.21 se observa que las películas de cobre en la superficie del vidrio tienden a aumentar la absorción óptica en la zona de interés; se trata únicamente de un aumento que

disminuye conforme la longitud de onda aumenta. Una vez que las muestras son sometidas al tratamiento térmico se modifica una vez más el espectro de absorción; en este caso el efecto se debe al cobre en la película superficial y al vidrio con el cobre difundido en su interior. Además aparecen dos pequeñas protuberancias alrededor de los 370 nm y los 450 nm.

En el conjunto de figuras que van desde la 5.22 a la 5.34 se muestran las absorciones ópticas de las muestras con película de cobre en la superficie del vidrio. Posteriores a la irradiación y posteriores al tratamiento térmico, esto para cada una de las muestras.

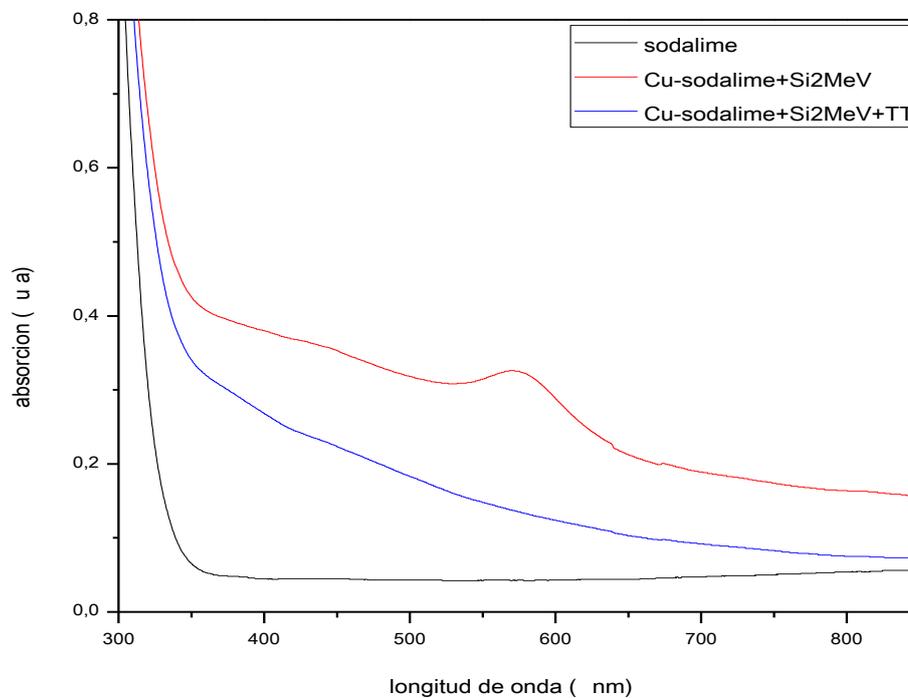


Figura 5.22. Absorción óptica de la muestra 1 después de la irradiación y después del tratamiento térmico.

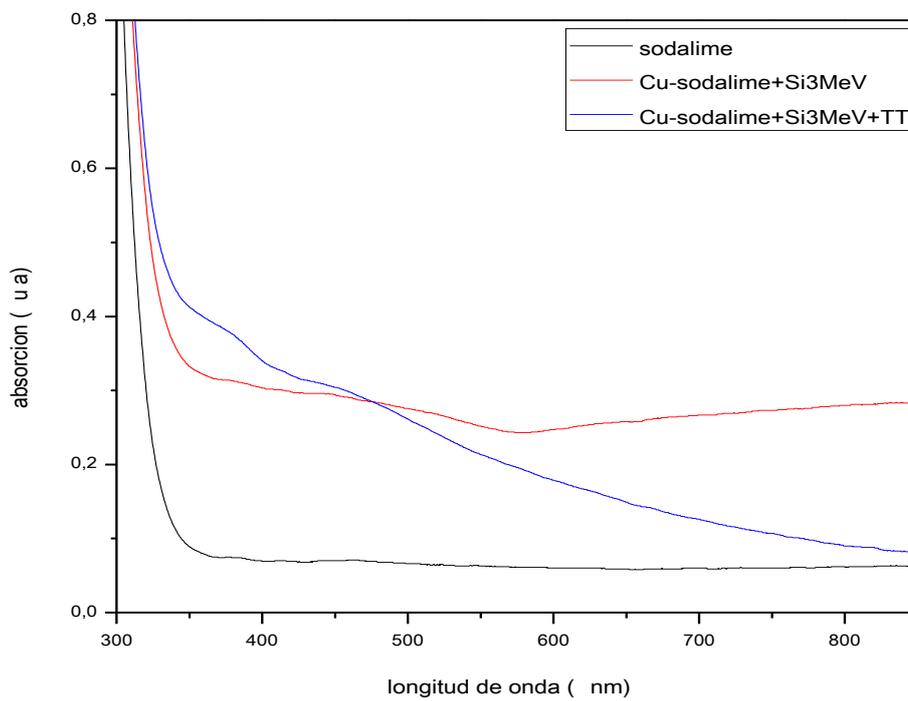


Figura 5.23. Absorción óptica de la muestra 2 después de la irradiación y después del tratamiento térmico.

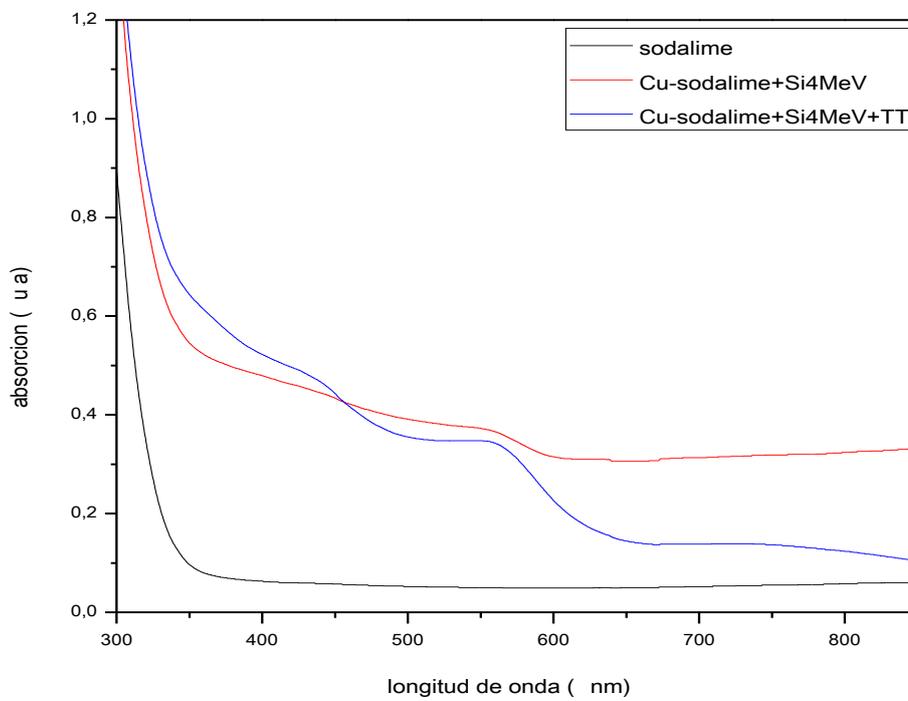


Figura 5.24. Absorción óptica de la muestra 3 después de la irradiación y después del tratamiento térmico.

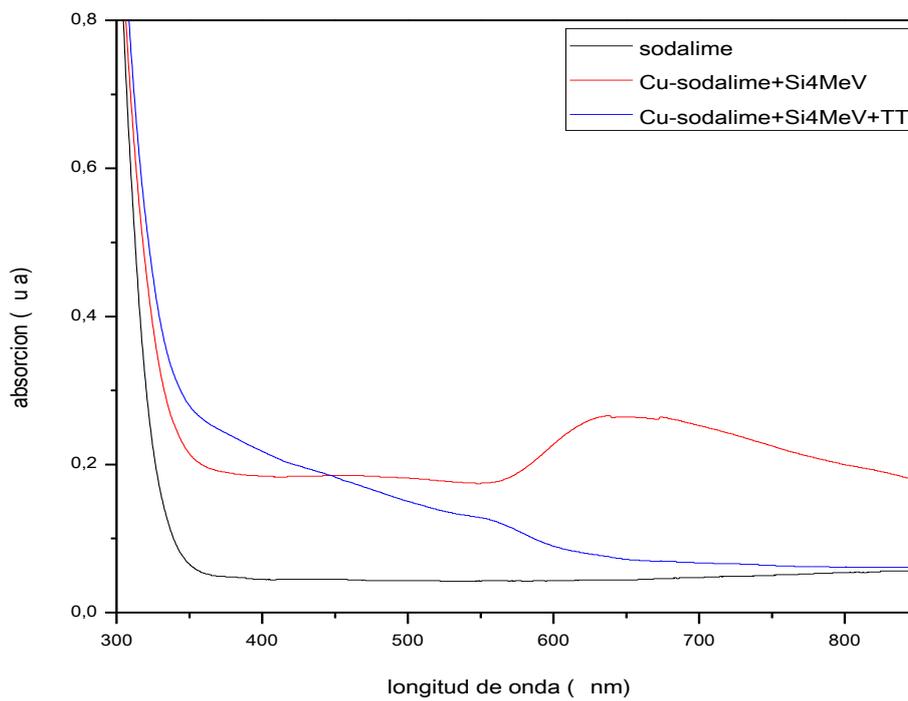


Figura 5.25. Absorción óptica de la muestra 4 después de la irradiación y después del tratamiento térmico.

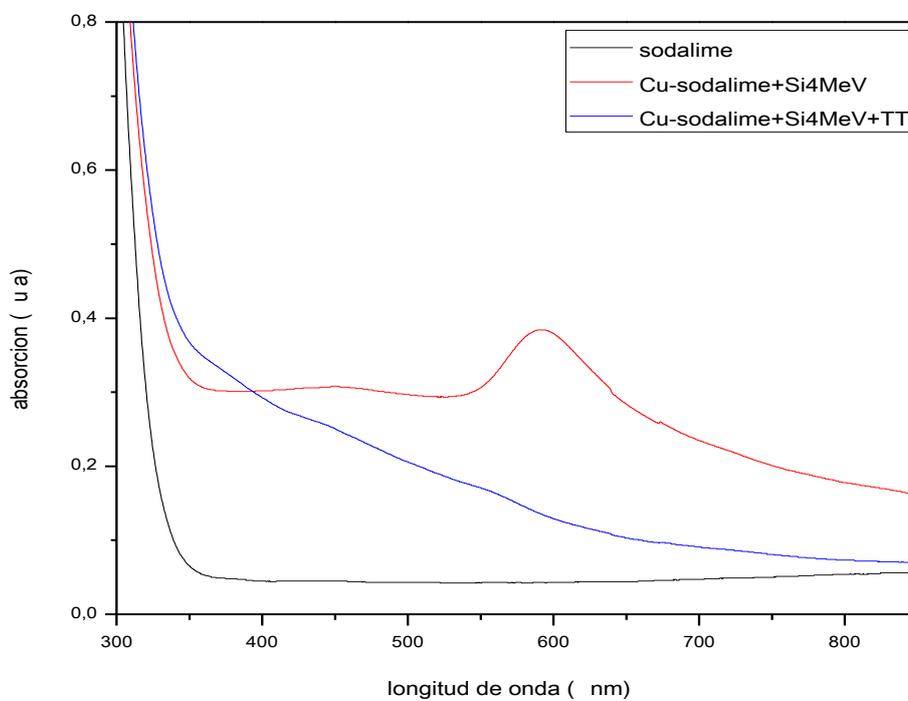


Figura 5.26. Absorción óptica de la muestra 5 después de la irradiación y después del tratamiento térmico.

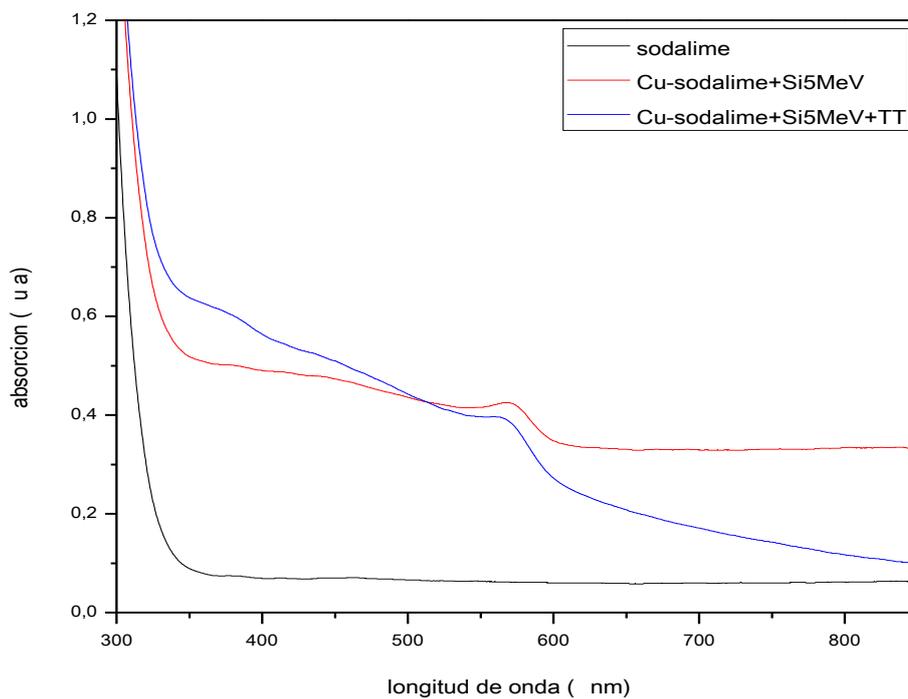


Figura 5.27. Absorción óptica de la muestra 6 después de la irradiación y después del tratamiento térmico.

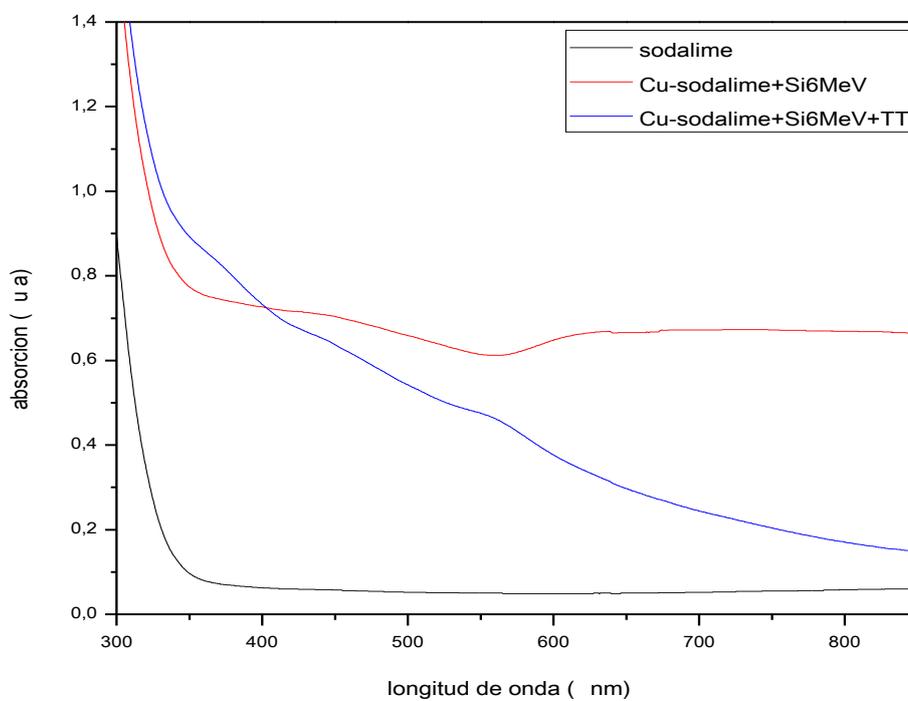


Figura 5.28. Absorción óptica de la muestra 7 después de la irradiación y después del tratamiento térmico.

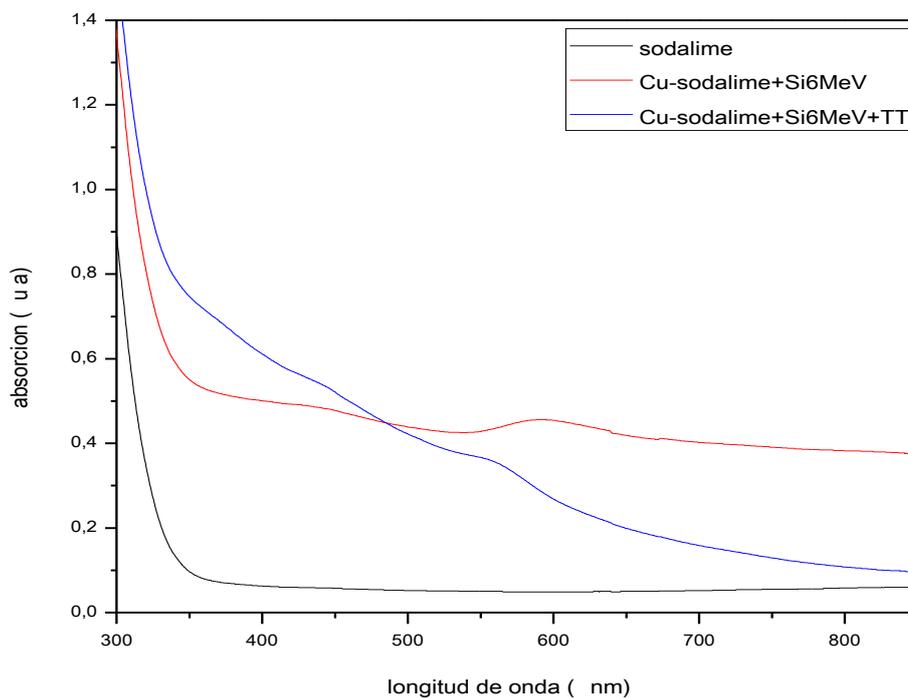


Figura 5.29. Absorción óptica de la muestra 8 después de la irradiación y después del tratamiento térmico.

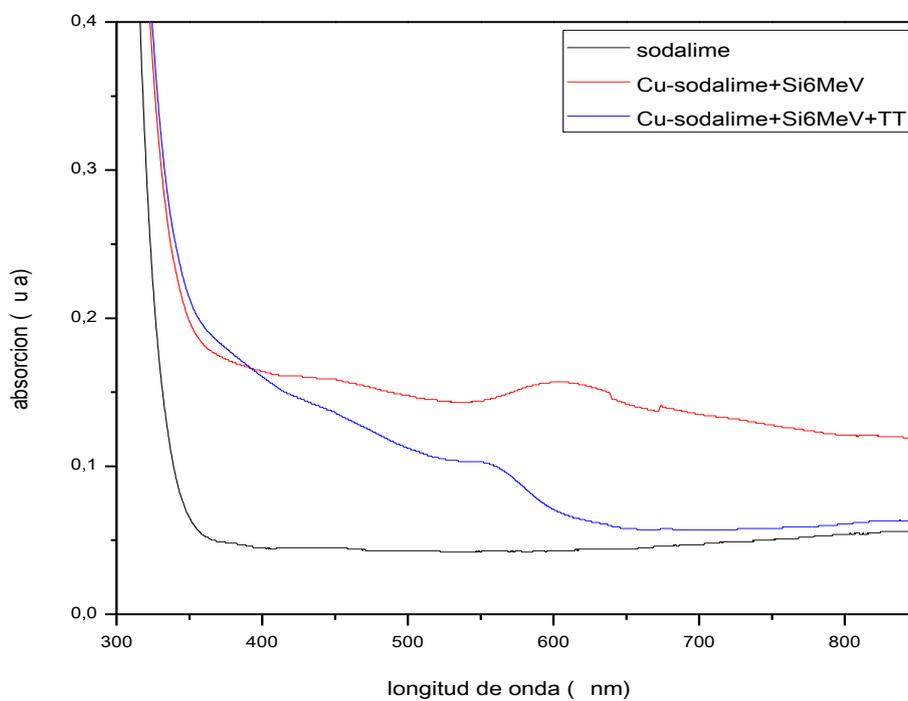


Figura 5.30. Absorción óptica de la muestra 9 después de la irradiación y después del tratamiento térmico.

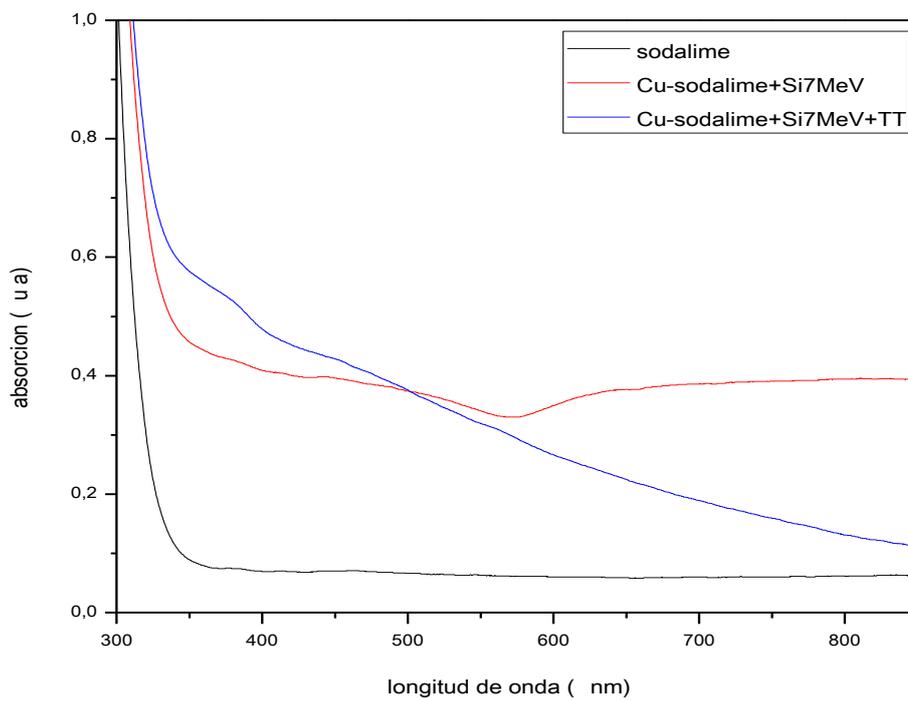


Figura 5.31. Absorción óptica de la muestra 10 después de la irradiación y después del tratamiento térmico.

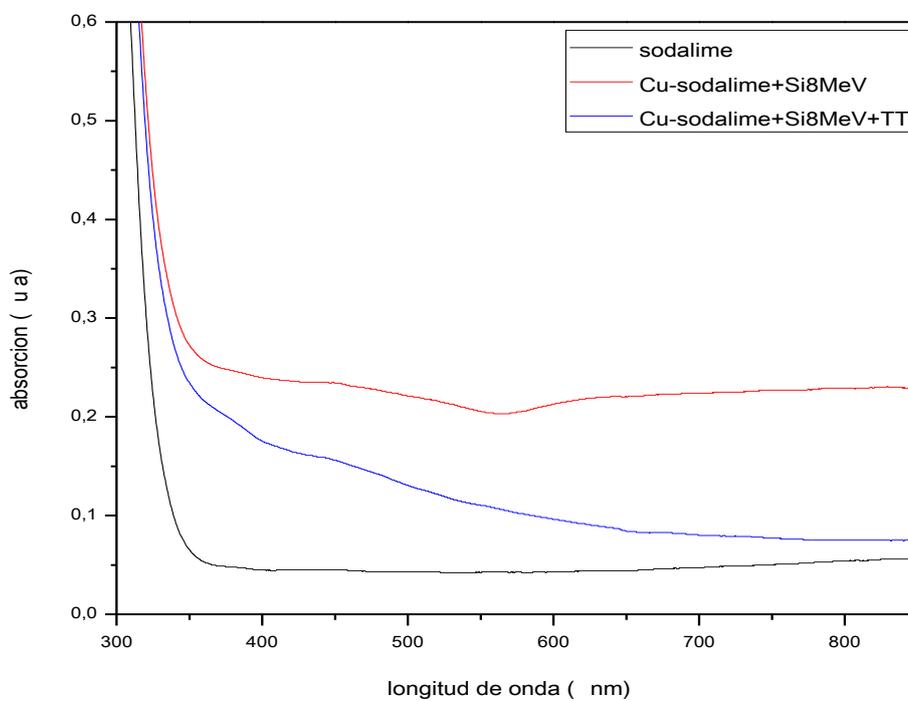


Figura 5.32. Absorción óptica de la muestra 11 después de la irradiación y después del tratamiento térmico.

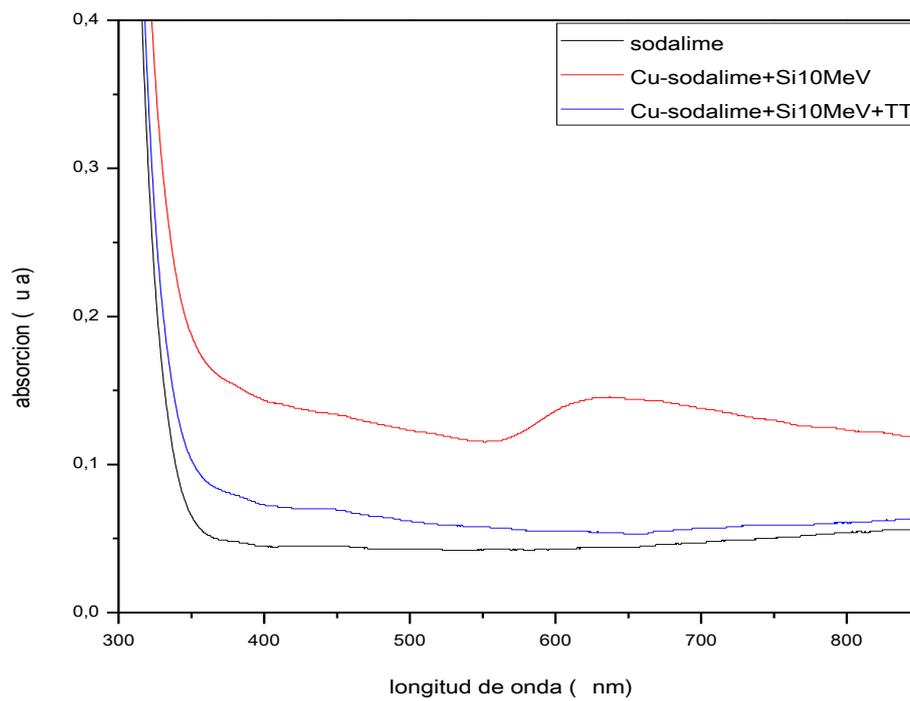


Figura 5.33. Absorción óptica de la muestra 12 después de la irradiación y después del tratamiento térmico.

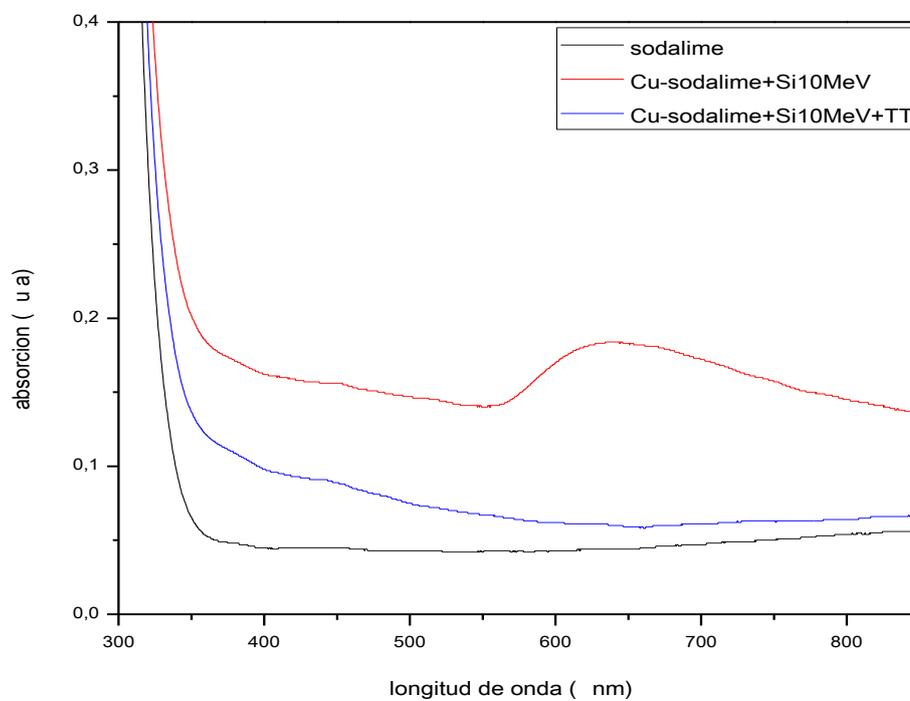


Figura 5.34. Absorción óptica de la muestra 13 después de la irradiación y después del tratamiento térmico.

Cada uno de los patrones observados es el producto de los efectos combinados del cobre en la película superficial y en el interior del vidrio. En general en todos los patrones se observa un aumento en la absorción respecto del vidrio, conforme la longitud de onda se incrementa el aumento es menor. La magnitud del aumento podría estar asociada al grosor de la película de cobre en la superficie del vidrio. Los efectos más resaltables son la aparición de crestas y valles en los espectros de absorción; estas protuberancias pueden estar asociadas a la forma en la cual se encuentra el cobre en el interior del vidrio, es decir si está integrado a la red del vidrio o si se encuentra únicamente metálico.

Por ejemplo, en la muestra 1 (figura 5.22) el espectro asociado a la irradiación presenta una cresta alrededor de los 575 nm aproximadamente, esta cresta desaparece en el espectro de después del tratamiento térmico. Fuera de la protuberancia la forma en la cual decrecen ambos espectros es prácticamente igual pero de distinta intensidad.

Por ejemplo, en la muestra 3 (figura 5.24) el espectro asociado a la irradiación presenta una pequeña cresta alrededor de los 556 nm aproximadamente, en cambio en el espectro de después del tratamiento térmico hay dos crestas alrededor de los 435 nm y los 562 nm aproximadamente. Además de las protuberancias, la forma en la cual decrecen ambos espectros es totalmente distinta.

A partir de la prueba de RBS se tiene que la distribución de cobre después de la irradiación y después del tratamiento térmico para cada una de estas dos muestras (1 y 3) es bastante similar. Entonces los efectos tienen que estar relacionados a la forma específica en la cual se encuentra el cobre en el interior del vidrio. Para la muestra 3 esto es mucho más notable ya que se mantiene la zona de alta cantidad de cobre respecto de los alrededores.

Por ejemplo, para la muestra 7 (figura 5.28) el espectro asociado a la irradiación presenta un pequeño valle alrededor de los 561 nm aproximadamente, en cambio en el espectro de después del tratamiento térmico hay una cresta alrededor de los 560 nm aproximadamente. El espectro asociado a la irradiación prácticamente no decrece mientras que el posterior al tratamiento térmico sí lo hace.

A partir de la prueba de RBS se tiene que la distribución de cobre después de la irradiación y después del tratamiento térmico para esta muestra son similares. Nuevamente los efectos tienen

que estar relacionados a la forma específica en la cual se encuentra el cobre en el interior del vidrio.

Entonces, el tratamiento térmico modifica el perfil de distribución del cobre en el interior del vidrio y también la relación del cobre con la red del vidrio. Además de que se espera que el efecto del tratamiento térmico sobre el solo vidrio radiado permita la reestructuración de la red.

A partir de la teoría de Mie [3] es posible explicar la cresta que aparece alrededor de los 560 nm en los espectros de absorción. Dentro de esta teoría la cresta se debe a la formación de nanocúmulos de cobre metálico en el interior del vidrio. Usando la prueba de absorción óptica se pudo registrar el cambio en el espectro de absorción y en particular de la formación de nanocúmulos de cobre dentro del vidrio para algunas muestras. El cambio en los radios de tales nanopartículas se muestra en la tabla 5.6, aquellos lugares en los cuales aparece una raya, esta indica la ausencia de nanocúmulos.

Tabla 5.6. Radios de los nanocúmulos metálicos de cobre en el vidrio.

| Muestra | Radio nanopartículas | Radio nanopartículas |
|---------|----------------------|----------------------|
|         | irradiación          | irradiación+TT       |
|         | [nm]                 | [nm]                 |
| 1       | 4.58 ± 0.001         | -                    |
| 2       | -                    | -                    |
| 3       | 5.57 ± 0.003         | 4.11 ± 0.001         |
| 4       | -                    | 6.44 ± 0.002         |
| 5       | 4.59 ± 0.001         | 7.24 ± 0.004         |
| 6       | 8.30 ± 0.003         | 7.38 ± 0.004         |
| 7       | -                    | 5.75 ± 0.001         |
| 8       | 3.63 ± 0.001         | 5.88 ± 0.001         |
| 9       | 4.70 ± 0.003         | 5.96 ± 0.001         |
| 10      | -                    | 11.31 ± 0.008        |
| 11      | -                    | -                    |
| 12      | -                    | -                    |
| 13      | -                    | -                    |

De la tabla 5.6 se observa que no hay una tendencia en la formación de nanocúmulos de cobre en el interior del vidrio respecto de las condiciones de irradiación y de tratamiento térmico.

Un resultado interesante es que en la muestra 1 la cantidad de cobre en el interior del vidrio es de menos de  $0.9 \times 10^{15}$  átomo/cm<sup>2</sup> y en esta muestra se observa la aparición de nanocúmulos.

## 5.4 Discusión

En primer lugar debe resaltarse que el cobre y el vidrio sódico-cálcico son inmiscibles entre sí, entonces su difusión es un proceso que difícilmente ocurrirá sin asistencia. La prueba de RBS mostró que el solo tratamiento térmico (con las condiciones antes expuestas) es insuficiente para una difusión efectiva, esto en el sentido de la poca cantidad de cobre difundido en el interior del vidrio. La irradiación como técnica para asistir la difusión de cobre en el vidrio demostró ser efectiva según las pruebas de RBS. La profundidad máxima que alcanza el cobre dentro del vidrio aumenta con la energía de irradiación. Por ejemplo para la muestra 12 más del 82% del cobre originalmente en superficie logró difundirse en el vidrio. El perfil de distribución del cobre en el vidrio en todas las anteriores muestras no tiene ninguna tendencia específica, de hecho en algunas muestras se observa la formación de zonas con una cantidad de cobre mayor al de los alrededores dentro del vidrio. A partir de las simulaciones con el programa SRIM se encontró que las zonas con una cantidad de cobre mayor al de los alrededores no coinciden ni con la región de depósito del silicio irradiado ni con la región de máximo daño creado por la irradiación en el vidrio. Es de esperar que ninguno de los efectos observados pueda deberse al silicio implantado.

Con la prueba de RBS se determinó que el tratamiento térmico posterior a la irradiación sobre las muestras, aumenta un poco la profundidad máxima de difusión, modifica el perfil de distribución y además cambia la cantidad de cobre inmerso en el vidrio. Para energías de irradiación mayores a 8 MeV la prueba de RBS no es concluyente respecto a la distribución de cobre en el vidrio después del tratamiento térmico; esto se debe muy probablemente a la pérdida en la resolución. A pesar del cambio en el perfil de distribución del cobre dentro del vidrio después del tratamiento

térmico, la falta de una tendencia en función de la temperatura y el tiempo significa que el daño en la estructura del vidrio originado por el proceso de irradiación no favorece considerablemente la difusión, es decir no aumenta el coeficiente de difusión del cobre en el vidrio. Esto en contraposición con la suposición inicial según la cual la distribución tendría un perfil de decrecimiento exponencial.

A partir de todas las pruebas de RBS realizadas a las muestras es factible pensar que la difusión de cobre en vidrio sódico-cálcico mediante la irradiación con iones de silicio no es un proceso de intercambio Cu-Na como sucede con la difusión por otros métodos (campo eléctrico con tratamiento térmico y baño de sales). Esto explicaría los perfiles tan diferentes que aparecen al variar la energía de irradiación y la afluencia, además del posterior efecto del tratamiento térmico.

El cobre que se encuentra en el interior del vidrio fue introducido básicamente por el proceso de irradiación y en una cantidad mucho menor por el tratamiento térmico.

La prueba de acoplamiento con prisma de alto índice de refracción muestra que tanto el daño producido en la estructura del vidrio por el proceso de irradiación con iones de silicio, como el silicio depositado en el vidrio: no fueron capaces de modificar el índice de refracción original del vidrio. Una vez que el cobre se ha difundido en el vidrio las pruebas mostraron la aparición de modos, que en el caso de ser de propagación pueden ser asociados a un aumento en el índice de refracción respecto del índice original del vidrio.

Los modos encontrados en las muestras mediante la prueba de acoplamiento con prisma de alto índice de refracción que tienen un valor superior al índice de refracción del vidrio, suponen un aumento en el índice de refracción efectivo respecto al índice original del vidrio; este aumento se espera que esté limitado a la zona donde se encuentra el cobre. El aumento conseguido hace pensar que efectivamente se pueden utilizar las muestras como una guía de onda plana, sin embargo esta parte no se llevó a cabo.

Se espera que el índice tenga un perfil muy similar al de distribución del cobre en el vidrio. La similitud se debe a que el cobre modifica la estructura del vidrio, la cual en última instancia dicta las propiedades ópticas del mismo. Por lo tanto las guías de onda plana que puedan ser

conseguidas mediante el procedimiento de irradiación con tratamiento térmico tendrán un índice de refracción con un perfil bastante complejo. Quizá otra técnica pueda ser empleada para encontrar la forma del perfil en el índice de refracción para posteriormente compararlo con el perfil en la distribución del cobre en el vidrio.

La prueba de absorción óptica mostró que los efectos de la irradiación sobre el vidrio y el posterior depósito de los iones de silicio no tienen consecuencias importantes sobre la absorción del vidrio. La presencia del cobre en el vidrio sí modifica la absorción respecto del vidrio, principalmente en la zona que va de los 300 nm a los 850 nm. La prueba de absorción óptica es importante al determinar la forma en la cual se encuentra el cobre en el interior del vidrio, como ya se mencionó anteriormente que el cobre puede estar integrado en la red del vidrio o puede estar en concentraciones únicamente metálicas. Por ejemplo según la teoría de Mie la cresta que aparece alrededor de los 560 nm está relacionada con la formación de nanocúmulos de cobre en el interior del vidrio, es decir concentraciones únicamente metálicas, sin embargo tal formación no tiene ninguna tendencia específica. También en algunas muestras se observa que posteriormente a la irradiación hay cierto comportamiento después de los 700 nm (una especie de principio de protuberancia), sin embargo dentro de la literatura consultada no se encontró explicación para este comportamiento.

En algunos trabajos [4, 5] donde se ha difundido cobre en vidrio sódico-cálcico mediante las técnicas de difusión por intercambio iónico (Cu-Na y Cu-K principalmente) y de baño de sales, se comenta la posibilidad de tener al cobre dentro del vidrio en tres estados de oxidación diferentes:  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^{+1}$  y  $\text{Cu}^{+2}$ , además de la posibilidad de tener nanocúmulos de Cu y de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Entonces es posible tener una amplia gama de características ópticas. Estos trabajos también encuentran que en la difusión por estos métodos se obtienen valores en la concentración de cobre dentro del vidrio que exceden los límites de solubilidad. El proceso de difusión de cobre en vidrio sódico-cálcico asistido por irradiación con iones de silicio, al ser un proceso fuera del equilibrio termodinámico, también puede crear concentraciones de cobre que exceden los límites de solubilidad. Por tanto se pueden tener todos los anteriores estados del cobre y consecuentemente sus efectos ópticos.

Uno de los efectos que no fueron debidamente documentados fue el cambio en la coloración de las muestras, ya que el color del cobre está relacionado directamente con su de oxidación y por consiguiente con su composición, la cual en última instancia afecta las propiedades del vidrio.

A pesar de que los métodos empleados para caracterizar a las muestras son bastante precisos, no fueron adecuados para una caracterización integral, esto se debe a que las pruebas son “puntuales” en el sentido del área que pueden cubrir durante la caracterización. Una mejor caracterización de toda la muestra necesitaría de un barrido y desgraciadamente no se contó con el tiempo necesario.

## Referencias

- [1] K. Okamoto. *Fundamentals of optical waveguides*. San Diego California, Estados Unidos: Elsevier 2006.
- [2] O. Peña Rodríguez. *Estudio de las propiedades ópticas de la sílica de alta pureza implantada con iones de cobre*. Tesis de Doctorado – Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México 2007.
- [3] O. Peña, L. Rodríguez-Fernández, J. Roiz, J. C. Cheang-Wong, J. Arenas-Alatorre, A. Crespo-Sosa, A. Oliver. *Average size of Ag nanoclusters in silica determined by optical light absorption measurements*. Revista Mexicana de Física. Vol. S53 2007. Pag. 62-66.
- [4] F. Gonella. *Experimental study of copper-alkali ion exchange in glass*. J. Appl. Phys. Vol. 83, No. 3, 1998. Pag. 1200-1206.
- [5] F. Gonella. *Characterization of Cu-Na ion-exchanged glass waveguides*. Appl. Phys. Lett. Vol. 69, No. 3, 1996. Pag. 314-315.

## 6 CONCLUSIONES

La técnica de irradiación con iones de silicio a energías de MeV mostró ser eficaz para promover la difusión de cobre en vidrio sódico-cálcico. Aplicando una energía de 10 MeV y una afluencia de  $8.2 \times 10^{15}$  átomo/cm<sup>2</sup> más del 82% del cobre que inicialmente se encontraba en la superficie fue introducido en el vidrio.

El perfil de distribución del cobre dentro del vidrio no parece tener ninguna tendencia específica en función de la energía y de la afluencia de irradiación.

El proceso de irradiación promueve en algunos casos la aparición de zonas con una gran cantidad de cobre dentro del vidrio, sin embargo estas zonas no corresponden a las profundidades de depósito de los iones de silicio con los cuales se irradia, ni a las profundidades donde se tiene el máximo de daños.

El tratamiento térmico posterior a la irradiación en la mayoría de los casos aumenta la profundidad máxima de difusión del cobre en el vidrio, cambia la cantidad de cobre en el interior del vidrio y modifica la distribución previamente lograda. Sin embargo ninguno de los efectos tiene alguna tendencia en función de la temperatura o el tiempo de calentamiento.

Debido a que con ninguno de los procesos, irradiación y tratamiento térmico, se observa el perfil típico de difusión (gaussiana) se puede suponer que el proceso de difusión que tiene lugar en las muestras no es la sustitución Cu-Na obtenida con otros métodos (difusión térmica asistida con campo eléctrico o baño con sales).

Las pruebas de RBS efectuadas en las muestras irradiadas con energías desde los 8 MeV y tratadas térmicamente no tienen la suficiente resolución para detectar las concentraciones de cobre dentro del vidrio, es decir a profundidades mayores a 1  $\mu\text{m}$ .

En varias muestras se observó una pérdida significativa de cobre después del tratamiento térmico, si bien en ciertos casos (como en el párrafo anterior) la pérdida se puede explicar a partir de la resolución del RBS, en el resto de las muestras no queda claro el mecanismo por el cual se pudo haber perdido el cobre.

La absorción óptica y el índice de refracción del vidrio no son afectadas ni por la irradiación con iones de silicio sobre el mismo, ni por el posterior depósito de los iones de silicio en su interior.

Una vez que hay cobre involucrado, la absorción óptica muestra un cambio en el comportamiento del espectro. Este cambio se refiere a la película puramente metálica del cobre en la superficie del vidrio, y a la forma en la cual se encuentra el cobre en el interior del vidrio. Para ciertas muestras se observa la formación de nanocúmulos metálicos de cobre en el interior del vidrio.

Por su parte la prueba de acoplamiento con prisma con alto índice de refracción muestra la aparición de modos de propagación de luz en algunas de las muestras. A pesar de que los modos de propagación no pudieron ser utilizados en el cálculo del índice de refracción efectivo (por las premisas que emplea el programa del equipo Metricon al calcularlos), estos sí pueden ser interpretados como un aumento en el índice de la película delgada respecto del vidrio.

Otro tipo de pruebas serán necesarias para determinar el tipo de difusión que tiene lugar cuando se recurre a la irradiación con iones de silicio; y obtener el perfil en el índice de refracción. Como la microscopía y refracción de campo cercano, por ejemplo. De esta manera se determinaría que tan viable es esta técnica en la construcción de guías de onda plana con perfil específico en el índice de refracción.