



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**“Estudio del cambio en la fotoluminiscencia del sistema
formado por puntos cuánticos de silicio y nanopartículas de
oro”**

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

ASAEL ORTIZ SANTOS

DIRECTOR DE TESIS:

Dra. Alejandra López Suárez



México, D. F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

1. Datos del alumno.

Ortiz

Santos

Asael

56 19 33 76

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

407077436

2. Datos del tutor.

Dra.

Alejandra

López

Suárez

3. Datos del sinodal 1.

Dra.

Montserrat

Bizarro

Sordo

4. Datos del sinodal 2.

Dr.

Oscar Genaro

De Lucio

Morales

5. Datos del sinodal 3.

M. en C.

Juan Gabriel

Morales

Morales

6. Datos del sinodal 4.

Fís.

Luis

Flores

Morales

7. Datos del trabajo escrito.

Estudio del cambio en la fotoluminiscencia del sistema formado por puntos cuánticos de silicio y nanopartículas de oro.

119 p

2013

A mis padres, Abel Ortiz Vásquez y Benancia Santos Velázquez, quienes siempre me han brindado su amor y su apoyo sin importar las circunstancias, y que si no fuera por ellos, el gran camino que he recorrido no hubiese sido posible.

A mis hermanos, por el apoyo y compañía que siempre me han brindado.

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ciencias, por la valiosa formación que como Físico hicieron de mí.

A mi asesor de tesis, la Dra. Alejandra López Suárez; por su apoyo, sus enseñanzas y su paciencia que me sirvieron para llevar a cabo este trabajo; además de haberme permitido realizar el servicio social bajo su dirección.

Al Instituto de Física por el laboratorio del acelerador Pelletron; en particular agradezco el apoyo de las siguientes personas: al Técnico Karim López Guzmán, al Ing. Francisco Javier Jaimes, al Ing. Mauricio Escobar Reyes y al M. C. Juan Gabriel Morales.

Al Instituto de Investigación en Materiales, en particular a la Dra. Betsabé Marel Monroy Peláez, por permitirme utilizar su equipo de medición de absorción y brindarme asesoría de su manejo.

Al CCADET, en particular a la Dra. Citlali Sánchez Aké, por permitir utilizar el equipo de medición de fotoluminiscencia y brindarme asesoría de su manejo.

A mis sinodales, la Dra. Monserrat Bizarro Sordo, el Dr. Oscar Genaro de Lucio Morales, al M. en C. Juan Gabriel Morales Morales y el Fis. Luis Flores Morales, por su valioso tiempo para revisar este trabajo, sus comentarios y correcciones sugeridas.

Agradezco también a DGAPA-PAPIIT (proyecto IN100510 e INI100213-3) y a CONACYT (proyecto 99224) por el apoyo en becas y materiales para la realización de esta tesis.

A mis amigos, Angélica García, Erendira Mondragón, Itzel Julio, Gustavo Castro y Sergio, por su apoyo anímico y académico durante toda la carrera.

Gracias a todas a las personas que me brindaron su apoyo durante las distintas etapas de la carrera y de este trabajo.

Índice General

	Página
1. Introducción.	1
Referencias.	4
2. Planteamiento del Problema.	5
Objetivos.	7
Referencias.	8
3. Desarrollo Teórico.	9
3.1 Silicio Nanoestructurado.	9
3.1.1. La importancia del silicio.	9
3.1.2. El SiO ₂ .	10
3.1.3. Estructura del SiO ₂ .	10
3.1.4. Características de materiales en bulto y nanoestructurados: efectos cuánticos.	11
3.1.5. Teoría de bandas: silicio.	12
3.2 Implantación Iónica.	16
3.2.1. Interacción de partículas cargadas: iones positivos.	16
3.2.2. Poder de frenado: frenado electrónico y frenado nuclear.	17
3.2.3. Profundidad de la implantación.	21
3.2.4. Distribución de la implantación.	23
3.2.5. SRIM.	24
3.3 Retrodispersión de Rutherford (RBS).	30
3.3.1. RBS.	30
3.3.2. Secciones No-Rutherford.	34
3.4 Fotoluminiscencia de Puntos Cuánticos de silicio.	36
3.4.1. Confinamiento cuántico.	36
3.4.2. Densidad de estados electrónicos D(E).	37
3.4.3. Puntos cuánticos (sistema cero-dimensional).	38
3.4.4. Niveles de energía de un punto cuántico.	39
3.5 Plasmón de Resonancia del Au.	43

3.5.1. El Au.	43
3.5.2. Color del Au en bulto.	44
3.5.3. Extinción óptica.	47
3.5.4. Plasmón de resonancia del Au.	49
3.5.5. Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas.	51
3.5.6. Respuesta cuasi-estática de nanocúmulos esféricos.	53
3.5.7. Respuesta óptica de electrones libres.	55
Referencias.	57
4. Desarrollo Experimental.	61
4.1 Acelerador Pelletron.	61
4.2 Implantación Iónica.	64
4.2.1. Cámara de implantación iónica.	64
4.2.2. Procedimiento de implantación iónica.	65
4.3 Tratamiento Térmico.	67
4.3.1. Horno.	67
4.3.2. Proceso de tratamiento térmico o recocido.	68
4.4 Experimento RBS.	68
4.4.1. Cámara de análisis RBS.	68
4.4.2. Procedimiento de la espectroscopia RBS.	69
4.5 Sistema Experimental Para Estudios de Fotoluminiscencia.	70
4.5.1. Descripción del sistema.	70
4.5.2. Medición de la fotoluminiscencia.	73
4.6 Medición de Absorción.	74
4.6.1. Equipo de medición.	74
Referencias.	75
5. Resultados y Discusión.	77
5.1 Simulaciones con SRIM.	77
5.2 Implantación y RBS.	80
5.3 Fotoluminiscencia (PL).	91
5.4 Plasmón de Resonancia.	99
Referencias.	104

6. Conclusiones.	105
❖ Apéndice A. Sección Transversal de Rutherford.	108
❖ Apéndice B. Prueba de Bondad de Ajuste χ^2 .	118
Referencias.	119

1. Introducción.

La nanociencia ha tenido un gran desarrollo en las últimas décadas. No está limitada a una sola área, sino que es un campo multidisciplinario, abarca la física, la química y la ingeniería; va desde la ciencia básica hasta aplicaciones tecnológicas (refiriéndose comúnmente como nanotecnología a estas últimas). La nanotecnología tiene como propósito el poder entender, controlar y manipular objetos de tamaños manométricos (1-100 nm). Estos objetos son un intermedio entre los átomos y/o moléculas y los materiales en bulto. Sus propiedades han sido menos estudiadas que los extremos (átomos y materiales en bulto), presentando características particulares como el cambiar dramáticamente con el tamaño. Esto abre la posibilidad de manipular sus propiedades mediante el control de su proceso de formación [1].

Las Nanopartículas (NPs) y los Nanocúmulos (NCs) son de suma importancia debido a que son los ladrillos de la nanociencia. Los NCs pueden describirse como agregados de NPs; conteniendo entre 10^2 y 10^6 de éstas [2].

En contraste con las moléculas, los NCs no tienen un tamaño y una composición fija, y para un tamaño específico pueden tener varias morfologías. Los NCs pueden ser homogéneos, es decir, compuestos por un solo tipo de NPs o pueden ser heterogéneos. Pueden permanecer unidos por diferentes tipos de fuerzas: atracción fuerte entre iones de cargas opuestas (como en los cúmulos de NaCl), fuerzas atractivas de Van der Waals (cúmulos de He y Ar), enlaces químicos (como los cúmulos de Si) o enlaces metálicos como en cúmulos de Au y Ag [3].

Las NPs son apropiadas para varias aplicaciones y el número de éstas aumenta rápidamente. Recientemente se realizan estudios para utilizarlos con fines biológicos, por ejemplo, NPs de Au incrustados con pequeños segmentos de ADN que forman la base de un ensayo sencillo para separar secuencias genéticas, para la administración eficiente de medicinas en lugares concretos del cuerpo, etc. [4,5]. Sin embargo, las aplicaciones ópticas han sido las más antiguas. Materiales compuestos, formados por cúmulos de metales de transición embebidos en matrices de vidrio exhiben propiedades ópticas peculiares que los han distinguido por más de dos milenios. Los primeros vidrios de esta naturaleza fueron fabricados por los romanos durante en el siglo IV a.C. La figura 1.1 muestra la *copa de Lycurgus* que representa a la muerte de dicho rey.



Figura 1.1 Copa de Lycurgus iluminada desde el exterior (izquierda), desde el interior (centro) e imagen de microscopio electrónico de una nanopartícula de oro encontrada en el vidrio del que está hecho (derecha).

La copa está hecha de vidrio soda-lime con oro y plata en concentraciones de 3×10^{-4} y 4.5×10^{-5} por ciento, respectivamente, formando nanocúmulos. Su color rojizo o verdoso, según se vea o no al trasluz, responde a las propiedades ópticas de nanopartículas de oro dispersas en el vidrio que le da forma [6].

El primer intento de explicar la naturaleza de los colores inducidos en los vidrios por pequeños granos de metal se le atribuye a Michael Faraday, quien sugirió que se debían a las propiedades electromagnéticas de las partículas de metal. A comienzos del siglo XX, las ecuaciones de Maxwell fueron empleadas por Maxwell-Garnet (1904, 1906) en la aproximación dipolar y en órdenes superiores por Mie (1908). De manera que abrieron camino a estudios que permiten comprender la dispersión y absorción de luz por partículas pequeñas. A partir de ello, se inició un arduo trabajo por distintas comunidades científicas en el estudio de NPs metálicas embebidas en matrices vítreas.

Posteriormente se introdujeron NPs de silicio (Si) en la matriz vítrea compuesta de NPs metálicas, esto generó la puerta al mundo de la *nanofotónica*. El inmenso interés en esta área se acrecentó debido a que por primera vez se observó un comportamiento fotoluminiscente en el Si, algo que nunca antes se había observado, ya que se sabía perfectamente que el Si es un semiconductor con transición de banda indirecta y era casi imposible que presentara propiedades fotoluminiscentes. Detrás de este gran descubrimiento, se desarrollaron nuevas teorías, todas con el fin de comprender y describir la física que envuelve dicho fenómeno.

Hoy en día somos capaces de entender el mundo macroscópico a la escala más pequeña posible, compatible con las condiciones ambientales de nuestro entorno. La nanotecnología aspira a perfeccionar ese control y hacerlo útil. Los campos electromagnéticos y la luz, forman parte privilegiada de esta joven disciplina al ser

portadores de información e instrumentos de medida y control. A diferencia de las demás disciplinas, la nanofotónica se enfrenta al reto de lidiar con las reglas de juego del mundo nanométrico, donde la física cuántica es dueña y señora, y los conceptos deterministas pierden su utilidad. Sin embargo, estas nuevas reglas producen fenómenos sin comparación con el mundo macroscópico, haciendo que sea una ventaja para la nanotecnología [7].

Actualmente se han hecho muchos experimentos con NPs metálicas (de distintos tamaños y distancias de separación entre ellas) embebidas en vidrio, con el fin de comprender el fenómeno de aumento de la fotoluminiscencia y poder construir todas las aplicaciones que se tienen en mente [1]. Este trabajo es uno más de ellos. Aquí se realizó la implantación de iones de Si y Au sobre muestras de cuarzo, así como un tratamiento térmico adecuado para formar las NPs dentro de éste. Al igual que en mucho otros trabajos, el estudio se realizó para NPs esféricas. Los iones de Au se implantaron a distintas energías para cada muestra, esto con el fin estudiar los efectos que tienen sobre la respuesta fotoluminiscente de las NPs de Si. Posteriormente se les realizaron mediciones de fotoluminiscencia (PL) y se analizaron los espectros obtenidos, encontrándose picos de emisión en cada espectro. Por último, se llevaron a cabo estudios de absorción para identificar la resonancia del plasmón de superficie (SPR).

Esta tesis consta de 6 capítulos. En los tres primeros se mencionan los antecedentes del estudio de NPs metálicas en sustratos dieléctricos y sus propiedades, así como los problemas presentes en estos estudios y por último, se explican aspectos de teoría básica que están presentes detrás de la teoría de implantación de iones, los métodos de análisis y las teorías de la fotoluminiscencia de puntos cuánticos de silicio, así como la teoría de resonancia del plasmón de superficie de nanopartículas de oro. En el cuarto capítulo se describen los detalles experimentales relacionados con el equipo empleado y el análisis de las muestras. En el quinto capítulo se presentan los resultados y la discusión sobre estos. Por último, se presentan las conclusiones. Como última parte de la tesis se encuentran dos apéndices que detallan la dispersión de Rutherford y la prueba de bondad de ajuste por el método Chi-cuadrado.

Referencias

1. Klaus D. Sattler, "Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots", CRC Press: Taylor & Francis Group, United States of America (2011).
2. W. Castleman, K. H. Bowen, "Clusters: structure, energetics and dynamics of intermediate states of matter", *Journal of Physics Chemistry* **100** (1996) 31.
3. F. Baletto, R. Ferrando, "Structural properties of nanoclusters: energetic thermodynamic and kinetic effects", *Reviews of Modern Physics* **77** (2005) 371-423.
4. A. P. Alivasatos, K.P. Johnsson, X. Peng, T. E. Wilson, C. J. Loweth, M. P. Bruchez, P. G. Schultz, "Organization of nanocrystal molecules using DNA" *Nature* **382** (1996) 609-611.
5. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhoff, "A DNA-based method of rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials." *Nature* **382** (1996) 607-609.
6. Ian Freestone, Nigel Meeks, Margaret Sax, Catherine Higgitt, "The Lucyrgus cup: A Roman nanotechnology", *Gold bulletin* **40** (2007) 270-277.
7. Sohail Anwar, M. Yasin Akhtar Raja, Salahuddin Qazi, Mohammad Ilyas, "Nanotechnology for Telecommunications", CRC Press: Taylor & Francis Group, United States of America (2010).

2. Planteamiento Del Problema.

Desde el siglo IV a. C. los romanos fabricaron los primeros vidrios con diversos colores y que fueron muy valorados en la Edad Media para los vitrales de las catedrales. La naturaleza de estas coloraciones fue explicada por Gustav Mie en 1908 [1] haciendo uso de las ecuaciones de Maxwell, con las cuales pudo describir la interacción de las ondas electromagnéticas con minúsculas esferas conductoras. Este trabajo abrió el camino para la comprensión de la absorción de la luz por partículas pequeñas.

En general, la respuesta no-lineal de los vidrios es muy pequeña; sin embargo, puede ser aumentada en varios órdenes de magnitud al introducirles NPs (o NCs) metálicas, razón por la cual en la actualidad, NPs metálicas embebidas en matrices dieléctricas (vidrios, cristales iónicos, minerales, polímeros, etc.) han generado una gran motivación para el estudio y fabricación de estos sistemas [2]. Esto se ha ido fortaleciendo por el interés general en su aplicación a sistemas electrónicos fuertemente confinados junto con los efectos que se derivan del aumento en la intensidad de estados electrónicos cerca del borde de la banda de conducción. Las NPs presentan propiedades distintas de los materiales en bulto, lo que los hace promisorios para aplicaciones en optoelectrónica: guías de onda, compuertas (switches) ópticas y acopladores de luz direccionales [3]. El material más empleado para contener a las NPs es el Si; éste posee una banda prohibida de 1.12 eV a temperatura ambiente [4] convirtiéndolo en un material preferido sobre los demás (el germanio posee de 0.66 eV) debido a su abundancia, a su baja conductividad y a su capacidad de funcionar a altas temperaturas.

A pesar de lo que el Si promete, tiene la peculiar característica de que sus propiedades fotoluminiscentes son extremadamente pobres; sin embargo, desde hace varias décadas se han hecho diversos estudios para mejorar esta propiedad e incorporarlo en la rama de la optoelectrónica. La *teoría de bandas* describe muy bien la causa que origina este “defecto” en el Si, y es debido a que éste posee una transición de banda indirecta, que tiene como consecuencia la introducción de una cuasi-partícula llamada fonón (modos vibracionales de la red) a modo que se cumplan las leyes de conservación. Esta transición de banda indirecta origina que durante los procesos de interacción del Si con la radiación, un fotón no pueda ser emitido, debido a que el electrón debe pasar por un estado intermedio y transferir momento a la red; es decir, debe pasar a través del fonon [5,6].

En los años ochenta se descubrió que cuando una onda electromagnética incide sobre una interface entre un metal y un dieléctrico, los electrones de la superficie

comienzan a resonar elásticamente siguiendo la frecuencia de la onda electromagnética, pero con una longitud de onda más corta, dicho fenómeno es conocido como *plasmón de superficie*. Gracias al estudio de esta longitud de onda comprimida, fue posible desarrollar fibras ópticas y surgió la idea de usar la luz como transmisor de la información. Años después se observó que al aplicar una onda electromagnética, las NPs metálicas contenidas en dieléctricos (como la sílice) pueden tener a todos sus electrones de conducción resonando al mismo tiempo. Recientemente se observó que al introducir NPs de Si en el sistema compuesto por NPs metálicas inmersas en un dieléctrico, se genera un aumento en la fotoluminiscencia de las NPs de Si; más conocidas como puntos cuánticos (QDs). El primero en observar el aumento de la fotoluminiscencia de QDs de silicio (Si-QDs) acoplados a nanoestructuras metálicas fue Biteen y su grupo [7,8]. Para ello, se implantaron NPs de Si en una matriz de cristal de cuarzo a una profundidad de 20 nm y en la superficie se depositó una película porosa de Au, en la cual se formaban cuasi-esferas de Au con diámetros del orden de 10 nm. Posteriormente, se excitaron los Si-QDs con luz láser de longitud de onda de 488 nm. Biteen observó que la fotoluminiscencia de la muestra acoplada aumentó en un factor de cinco y su máximo se corrió hacia los 780 nm, pico ligeramente desplazado hacia el azul con respecto a la muestra de referencia (sin película porosa de oro). Los resultados de este experimento muestran que el aumento de la fotoluminiscencia depende de la distancia de los Si-QDs a la película porosa de Au y que el máximo aumento en la fotoluminiscencia se obtiene para una distancia de separación de 14 nm.

Posteriormente, Biteen realizó otro trabajo, pero en este caso sustituyó la película porosa de Au con NPs de Ag (con distintos diámetros), las cuales depositó sobre la superficie de la matriz de cuarzo [9]. La longitud de onda de excitación empleada fue de 532 nm. Observó que la fotoluminiscencia aumentaba desde 2 hasta 7 veces, para NPs con diámetros de 300 nm y 100 nm, respectivamente. A partir de estos resultados, Biteen reporta que el tamaño de las NPs metálicas y la distancia entre estas, influye fuertemente en el aumento de la fotoluminiscencia de los Si-QDs. Biteen explica el incremento en la fotoluminiscencia de la siguiente manera. Las NPs de Au y Ag producen fuertes campos eléctricos locales. Al estar un QD inmerso en este sistema, se presenta una densidad de estados fotónicos alterada, lo cual aumenta la tasa de decaimiento del punto cuántico y por lo tanto su luminiscencia.

Hoy en día existen muchos trabajos similares a los de Biteen y sin embargo, el mecanismo que produce el aumento en la fotoluminiscencia en los QDs-Si no es totalmente claro. Aunque el aumento en la fotoluminiscencia se ha entendido cualitativamente como resultados de acoplamiento electromagnético entre las NPs

metálicas y los emisores (QDs, moléculas o átomos), no se sabe exactamente la manera en la cual las NPs modifican las propiedades de los Si-QDs, permitiéndoles ser un material fotoluminiscente. Para poder dar solución a este problema, es necesario poder controlar la distribución, la distancia y los tamaños de las NPs metálicas así como de los Si-QDs. Lo anterior permitiría controlar la longitud de onda de emisión, de manera que podamos generar una longitud de onda determinada, dependiendo de la aplicación requerida.

Objetivos.

Los objetivos principales de esta tesis son:

Obtener Si-QDs y NPs de Au embebidos en una matriz de cuarzo por medio de la implantación de iones y estudiar el efecto en la fotoluminiscencia de los Si-QDs debido a la presencia de las NPs de Au.

Estudiar el efecto que tiene la energía de implantación de las NPs de Au en su distribución dentro de la matriz de cuarzo.

Obtener el espectro de absorción de cada muestra para identificar la longitud de onda del SPR de las NPs de Au y obtener información de éstas.

Referencias

1. G. Mie, "Beitrage zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen" *Ann. Phys.* **25** (1908) 377–445.
2. K.T. Shimizu, W.K. Woo, B.R. Fisher, H.J. Eisler, and M.G. Bawendi, "Surface-Enhanced Emission from Single Semiconductor Nanocrystals", *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 117401.
3. A. L. Stepanov and R. I. Khaibullin, *Rev. Adv. Master. Sci.* **7** (2004) 108-125.
4. Lorenzo Pavesi, David J. Lockwood (Eds.), "Silicon Photonics", Springer, Germany (2004).
5. Klaus D. Sattler, "Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots", CRC Press: Taylor & Francis Group, U.S.A. (2011).
6. Sohail Anwar, M. Yasin Akhtar Raja, Salahuddin Qazi, Mohammad Ilyas, "Nanotechnology for Telecommunications", CRC Press: Taylor & Francis Group, U.S.A. (2010).
7. J.S. Biteen, D. Pacifi, N.S. Lewis and H.A. Atwater, "Enhanced Radiative Emission Rate and Quantum efficiency in Coupled Silicon Nanocrystal-Nanostructured Gold emitters", *Nano Letters* **5** (2005) 1768-1773.
8. H. Mertens, J.S. Biteen, H.A. Atwater and A. Polman, "Polarization-Selective Plasmon-Enhanced Silicon Quantum-Dot Luminescence", *Nano Letters* **6** (2006) 2622-2625.
9. J.S. Biteen, N.S. Lewis, H.A. Atwater, H. Mertens and Polman, "Spectral Tuning of Plasmon-Enhanced Silicon Quantum Dot Luminescence", *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 131109.

3. Desarrollo Teórico.

3.1 Silicio Nanoestructurado

3.1.1 La importancia del silicio.

El silicio (Si) es probablemente el material más investigado a nivel mundial y el segundo elemento más abundante en la tierra (27.7% en peso) después del oxígeno. Se clasifica como el 14° elemento en la tabla periódica, forma parte de la familia carbonoideos y se presenta en forma amorfa o cristalizada. El silicio posee cuatro electrones en la capa M. De esta manera, en un cristal de Si, cada átomo está enlazado con cuatro átomos vecinos. El Si no existe en estado libre, sino que se encuentra en estado de dióxido de silicio (SiO_2 o también llamado sílice) y de silicatos complejos [1].

Los dispositivos semiconductores son los componentes clave de los sistemas electrónicos modernos. El silicio y el arseniuro de galio (GaAs) son la base de los materiales semiconductores más empleados hoy en día. A diferencia del GaAs, el Si lleva la delantera por mucho, siendo el dominante en la industria de la microelectrónica; alrededor del 90% de los dispositivos semiconductores vendidos en todo el mundo son basados en Si [2].

En un principio, el germanio (Ge) fue el elemento más utilizado como material semiconductor de dispositivos electrónicos de estado sólido [1]. Sin embargo su estrecha banda prohibida (0.66 eV) limita el funcionamiento de los dispositivos basados en Ge a temperaturas de aproximadamente 90°C, debido a las fugas de corriente que se presentan a altas temperaturas. El Si, por otro lado, tiene una mayor banda prohibida (1.12 eV) a temperatura ambiente [3], permitiendo que los dispositivos electrónicos basados en éste puedan operar hasta alrededor de los 200°C.

Las principales características que hacen que el silicio domine sobre el resto de los materiales son: puede formar dos de los dieléctricos más destacados que se presentan en forma natural en la tierra, el SiO_2 y el nitruro de silicio (Si_3N_4); no es tóxico, es relativamente barato, es fácil de procesar (existe una infraestructura industrial bien establecida del procesamiento del silicio en todo el mundo) y posee propiedades mecánicas muy buenas (resistencia, dureza, conductividad térmica, etc.).

El silicio en bruto es actualmente el material más empleado en la electrónica, microelectrónica, fotovoltaica y tecnología de sistemas micro-electro-mecánicos (de sus

siglas en inglés MEMS Technology), entre otra ramas. Durante décadas la industria de los semiconductores se ha sustentado en el silicio; maximizando su aprovechamiento mediante la incorporación de nuevas técnicas más sofisticadas.

3.1.2 El SiO₂

El dióxido de silicio (SiO₂) o sílice, es el principal componente de la arena. Cuando se presenta ordenado espacialmente, es decir en forma cristalina, forma el cuarzo y todas sus variedades. Si se presenta en forma amorfa (sin ordenamiento) da origen a la sílica y al ópalo, este último suele incluir alta concentración de agua [4].

La sílice es utilizada principalmente para la construcción de vidrios para ventanas, botellas de vidrio, cerámicos, cemento, fibras ópticas para telecomunicaciones, películas delgadas, entre otros. Es muy buen aislante y es por ello que se utiliza ampliamente en la construcción de dispositivos electrónicos. Posee una banda prohibida de 9 eV entre la banda de valencia y la banda de conducción, esto trae como consecuencia que sea altamente transparente en el visible y en el ultravioleta (UV), a la vez que le confiere su cualidad de aislante excepcional.

3.1.3 Estructura del SiO₂.

Como se mencionó anteriormente, el dióxido de silicio puede ser cristalino (cuarzo) o amorfo (sílica). Todas estas formas polimórficas son generadas por celdas básicas de SiO₄ en forma de tetraedros con el Si en el centro y los cuatro O en cada uno de los vértices. Estos tetraedros están unidos mediante puentes de oxígeno Si-O-Si, con enlaces covalentes, formando anillos. La figura 3.1a muestra un esquema de la unión espacial de dos tetraedros SiO₄ y en la figura 3.1b se muestra esquemáticamente la estructura bidimensional de los anillos en la estructura del cuarzo. Por otro lado, la estructura de la sílica suele ser más abierta que la cristalina y sin ordenamiento como se muestra en la figura 3.1c, lo cual tiene como consecuencia que su densidad sea menor [5,6].

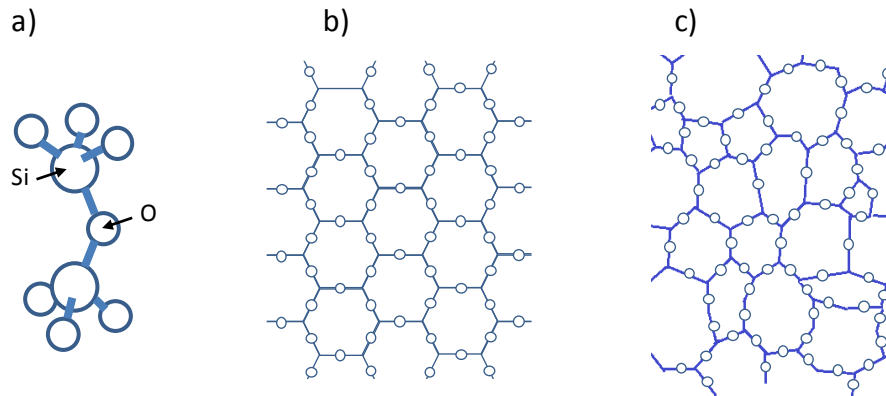


Figura 3.1 Estructuras del SiO_2 . a) Enlace entre tetraedros, b) cuarzo y c) amorfo.

La cantidad de átomos de Si que componen los anillos siguen una estadística que depende de la estructura del SiO_2 que se analice. En el cuarzo, la tridymita y la cristobalita, cada anillo contiene 6 átomos de Si, mientras que en el amorfo existen distribuciones de anillos generalmente de entre 3 y 8 miembros; en las otras formas cristalinas los anillos varían entre 4 y 12 miembros.

Mientras en el dióxido de silicio alfa (cuarzo cristalino) el ángulo entre los tetraedros del SiO_4 (Si-O-Si) está bien definido (144°), en la sílica esto no ocurre, ya que el ángulo entre los tetraedros puede tomar valores entre 120° y 180° con un máximo alrededor de 150° [5,7].

3.1.4 Características de materiales en bulto y nanoestructurados: efectos cuánticos.

Cuando las dimensiones de un objeto son reducidas a escala de nanómetros, sus propiedades físicas (resistencia, temperatura de fusión, color, conductividad eléctrica, conductividad térmica, etc.) pueden cambiar dramáticamente y diferir de lo observado en el material en bulto. Si las dimensiones de un material se reducen de valores macroscópicos (metros o centímetros) a escalas más pequeñas (milímetros o micrómetros), las propiedades siguen siendo las mismas en todo momento; sin embargo, a medida que se van reduciendo las dimensiones a escalas aún menores comenzarán a manifestarse pequeños cambios. Cuando finalmente las dimensiones son por debajo de los 100 nm, los cambios significativos serán extremadamente notables, ya que las propiedades físicas son dominadas por el llamado *efecto cuántico del tamaño* [8].

Si consideramos un material en bulto, los niveles electrónicos son de carácter continuo, es decir exhiben un espectro continuo, tal como las bandas de niveles de

energía, pero a medida que la longitud de onda de De Broglie es del orden del tamaño de la nanoestructura, el espectro de ésta es de carácter discreto; es decir, la densidad de estados se desintegra en un conjunto discreto de picos agudos, tal como se muestra en la figura 3.2 [8].

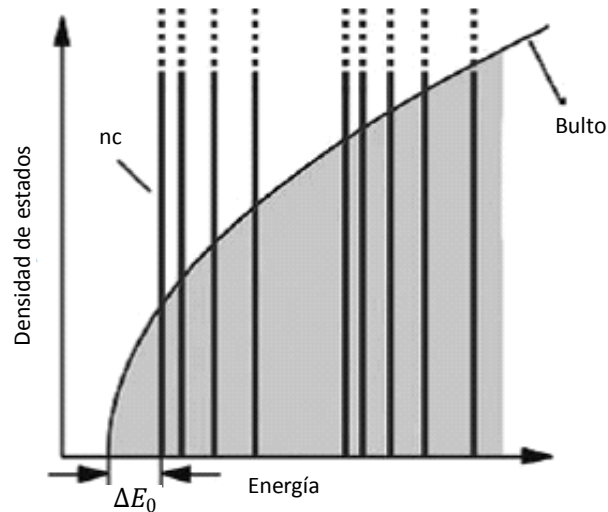


Figura 3.2 Esquema de la densidad de estados de una material en bulto y nanocristalino. El cambio en el estado de energía más bajo está indicado por ΔE_0

Dado que casi todas las propiedades físicas (electrónicas, ópticas, etc.) se ven afectadas por la densidad de estados, los efectos de tamaño cuántico se manifiestan en muchas características de los nanomateriales.

Otro cambio importante que ocurre con la reducción del tamaño del material es el cambio de energía del estado más bajo, ΔE_0 . Si consideramos nanopartículas semiconductoras, por ejemplo, este cambio conduce a un aumento de la banda de energía prohibida conforme el diámetro de la partícula se reduce.

3.1.5 Teoría de bandas: silicio.

Cuando un sólido se forma, los niveles de energía de los átomos en conjunto se ensanchan y forman bandas de energía permitidas. En todos los casos los electrones externos o electrones de valencia forman la banda de energía conocida como *banda de valencia* y que corresponde al nivel más alto en el que se encuentran los electrones de valencia en el estado base. La banda más próxima a la banda de valencia es conocida como *banda de conducción*, en ésta existen estados desocupados y puede ser alcanzada por algunos

electrones (en particular de la banda de valencia) bajo ciertas condiciones; por ejemplo, si se les da un poco de energía en forma de calor, voltaje o absorbiendo un fotón. De este modo, electrones en la banda de conducción son considerados como electrones libres y son los responsables de que exista el transporte de corriente eléctrica en algunos materiales tal como los conductores (figura 3.3a), donde la banda de valencia y la banda de conducción se encuentran juntas por lo que abundan electrones libres. Por otro lado, existen materiales en los que su banda de valencia y su banda de conducción se encuentran separadas por una brecha de energía prohibida (también llamada *banda prohibida* o *Gap*) tal como se muestra en la figura 3.3b y 3.3c, estos materiales son conocidos como aislantes y semiconductores, respectivamente. Los electrones sólo pueden tener energías que correspondan a estados dentro de las bandas, pero nunca energías con estados dentro de las brechas prohibidas; es decir, no existen electrones dentro de las brechas prohibidas. La diferencia fundamental entre un semiconductor y un aislante es el gap, en aislantes el valor energético del gap es muy grande, lo que origina que la banda de conducción sea inaccesible para electrones de la banda de valencia; mientras que en semiconductores es pequeño, lo que origina que bajo ciertas condiciones el semiconductor puede tener electrones libres comportándose como un conductor y otras ocasiones como un aislante [9].

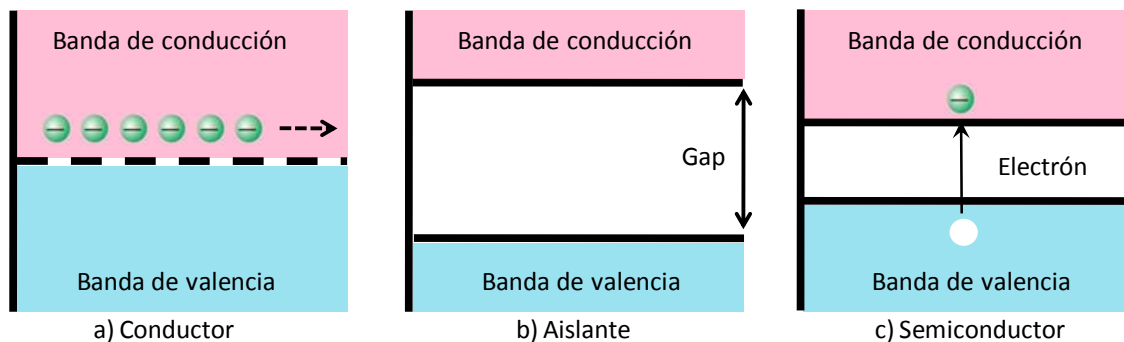


Figura 3.3 Bandas para materiales a) conductores, b) aislantes y c) semiconductores.

Cuando un electrón salta de la banda de valencia a la banda de conducción, deja un hueco (generalmente llamado hoyo o agujero) en la banda de valencia (figura 3.3c). El hoyo representa la ausencia del electrón y es tratado como una partícula de carga positiva. Los electrones que son excitados de la banda de valencia a la banda de conducción eventualmente regresarán a la banda de valencia, recombinados con los hoyos. Esto representa la tendencia natural de un sistema a regresar a su estado de mínima energía.

Si el electrón se recombina con un hoyo (es decir, hay una transición por parte del electrón de la banda de conducción a la banda de valencia) la ley de conservación de la energía dicta que la diferencia de energía (ancho de la banda prohibida) debe ser conservada. Dependiendo del tipo de material que se tenga, esta diferencia de energía puede dar como resultado la emisión de luz (emisión de un fotón) o puede ser usada para producir vibraciones en la red, siendo posteriormente disipada como calor (emisión de un fonón) [10].

Pero no sólo se debe conservar la energía, sino que el momento también debe conservarse durante la transición. En un semiconductor con *banda prohibida directa* (tal como el GaAs), el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se encuentran en el mismo valor de momento en el espacio k ; permitiendo la transición entre la banda de conducción y la banda de valencia (Figura 3.4). Por tanto, un electrón que se encuentra en la banda de conducción se recombina con un hoyo en la banda de valencia en un tiempo muy corto ($\sim 10^{-9}$ s) para emitir un fotón de energía igual a la de la banda prohibida [10, 11]. Con esto, la probabilidad de recombinación radiativa es muy alta en semiconductores con banda prohibida directa. La estructura de banda y el proceso de recombinación radiativo para un semiconductor se ilustra en la figura 3.4 [10], donde E_c es la energía mínima de la banda de conducción y E_v es la energía máxima de la banda de valencia.

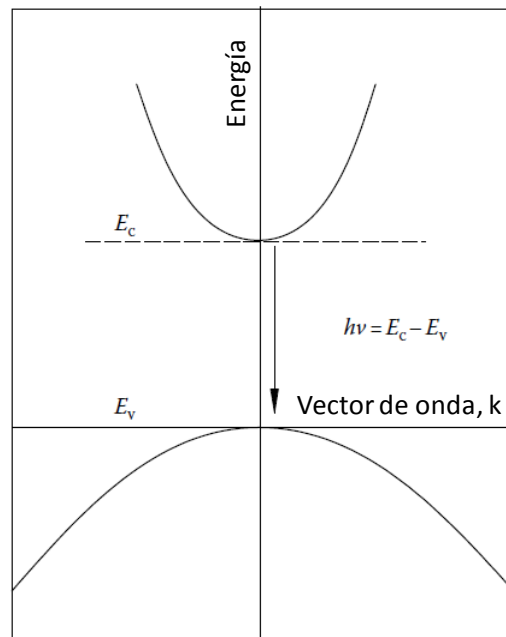


Figura 3.4 Estructura de bandas de un semiconductor con banda prohibida directa. En la transición óptica, el momento del cristal hk se conserva.

En un semiconductor con *banda prohibida indirecta*, tal como el Si, el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se encuentran en diferentes localizaciones en el espacio k (Figura 3.5). Esto trae como consecuencia que la recombinación por un solo fotón no esté permitida debido a que no hay conservación del momento. Para que esta transición esté permitida, es necesaria la participación de una cuasi-partícula llamada *fonón*, con el momento adecuado, de tal manera que haya conservación de éste durante la transición. Los fonones no son más que modos cuantizados de las vibraciones en la red.

En un material en bulto, esta participación de los fonones en la transición óptica es muy débil, lo que permite que muchos otros procesos no radiativos dominen, dando lugar a una enorme caída en la eficiencia de la emisión de luz. La estructura de bandas para un semiconductor indirecto se muestra en la figura 3.5 [10], donde E_g es la energía del gap.

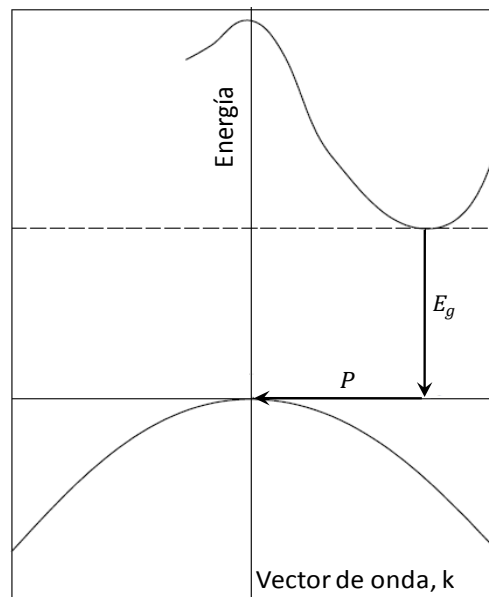


Figura 3.5 Estructura de bandas de un semiconductor con banda prohibida indirecta. En la transición óptica participa un fonón (P) para que se dé la conservación del momento durante dicha transición.

Por esta razón el silicio en bulto no es adecuado para la implementación de dispositivos optoelectrónicos. Hasta la fecha, la industria de semiconductores optoelectrónicos ha sido dominada por componentes semiconductores del grupo III-V de la tabla periódica debido a su alta eficiencia en transiciones ópticas, principalmente debido a su banda prohibida directa.

3.2 Implantación Iónica.

La implantación iónica es una técnica nuclear muy empleada para diversos estudios y aplicaciones. Esta técnica consiste básicamente en acelerar iones con energías que van desde los KeV hasta los MeV y hacerlos incidir sobre un blanco. Dependiendo de las características deseadas, los iones pueden quedar implantados en una capa delgada cerca de la superficie o mucho más profundas. Para obtener esta profundidad es necesario conocer todos los procesos físicos que intervienen durante el proceso. A continuación se describen los más importantes [12].

3.2.1 Interacción de partículas cargadas: iones positivos.

Sabemos que en la naturaleza existen diversos tipos de partículas con carga (electrones, protones, deuterio, partículas alfa, etc.) que pueden tener diferencias o similitudes en su forma de interactuar con la materia; sin embargo, en esta sección nos limitaremos a estudiar la interacción de iones positivos con la materia.

Llamamos iones positivos a aquellos átomos que, por alguna razón, han perdido uno o más electrones, lo que tiene como consecuencia que tengan una carga neta positiva, por ejemplo, iones ligeros de He^{1+} así como iones pesado de Au^{2+} y de Cu^{2+} , por nombrar algunos. Existen algunos átomos que al estar completamente ionizados pueden ser considerados como partículas puntuales, tales como deuterones (deuterio ionizado) y partículas alfa (helio doblemente ionizado), entre otros. Una principal característica de los iones, y en general de las partículas cargadas, es que interaccionan con la materia primeramente a través de fuerzas coulombianas [13].

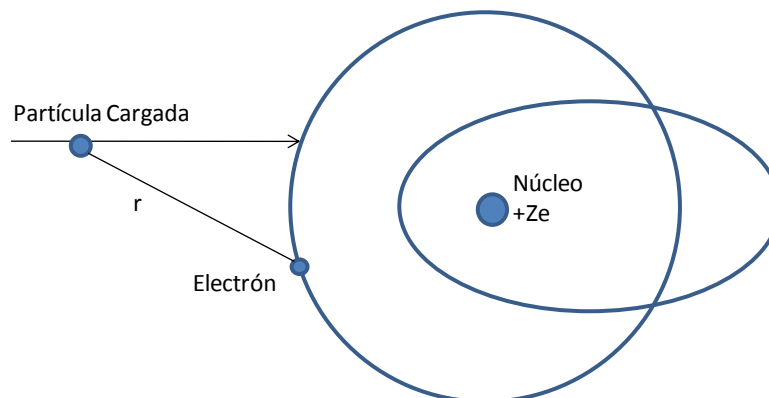


Figura 3.6 Esquema de la interacción de una partícula cargada con un átomo.

Consideremos un ion positivo que viaja a través de un material y un átomo de este material. Como se muestra en la figura 3.6 [14,15], la partícula (ion) puede interactuar con los electrones atómicos o con el núcleo atómico. Luego, debido a que el radio del núcleo atómico es mucho menor que cualquier radio de la órbita electrónica, es de esperar que haya mayor probabilidad de interactuar primeramente con los electrones y posteriormente con el núcleo. El hecho de que el ion interactúe con los electrones tiene como consecuencia la ionización y excitación del material, esto tiene como resultado el frenado electrónico (véase con más detalle en la sección 3.2.3) del ion. Este se basa en la descripción de la transferencia de energía, parcial o total, del ion incidente en el plasma cuantizado de electrones del material blanco. Para el segundo caso, la interacción ocurre con los átomos completos y da a lugar al llamado frenado nuclear.

La interacción con los electrones no termina sólo en ionización y excitación, sino que también da lugar a otros fenómenos, por ejemplo, si un electrón de un átomo del material es excitado de un estado energético E_1 a E_2 y luego decae de E_2 a E_1 , la energía será liberada como un fotón en el rango de los rayos-X. Sin embargo, aquí no abundaremos sobre los procesos secundarios.

Cuando un ion atraviesa un material con determinada velocidad, puede ir intercambiando electrones con el medio; por ejemplo, un ion de helio pasa del He^{2+} al He^{1+} y luego al He^0 (neutro) al irse frenando y recogiendo electrones. Aunque este fenómeno es más factible cuando la velocidad del ion es del orden de la velocidad de los electrones en el medio material. Por lo tanto, mientras el ion avanza dentro del material, éste va gradualmente perdiendo energía cinética como consecuencia de las interacciones que sufre con todas las partículas cargadas que se encuentra a su paso, generando así un frenado gradual hasta que, eventualmente, el ion se detiene por completo. En la siguiente sección describimos el proceso de frenamiento.

3.2.2 Poder de frenado: frenado electrónico y frenado nuclear.

El *poder de frenado* (S) para una partícula cargada, en un absorbedor dado, se define simplemente como la diferencial de energía perdida entre la diferencial de longitud recorrida y está dada de la siguiente manera

$$S = - \frac{dE}{dx} \quad (3.1)$$

donde E es la energía y x la distancia recorrida [16]. Por tanto, S tiene unidades de energía sobre distancia y generalmente se mide en [MeV/cm] u otras combinaciones de energía y longitud.

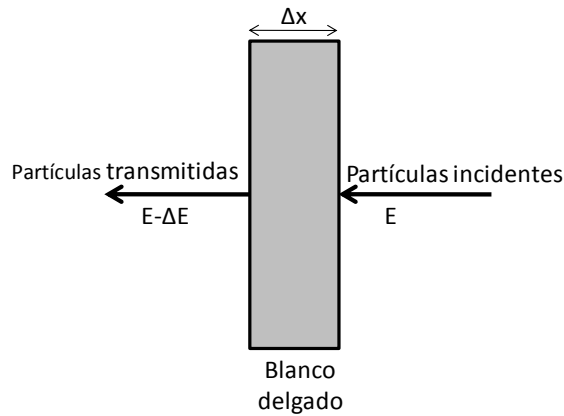


Figura 3.7 Ilustración de la pérdida de energía de una partícula al atravesar un material.

En la figura 3.7 se ilustra la pérdida de energía de una partícula al atravesar un blanco de grosor Δx . La energía perdida (ΔE) es depositada dentro del blanco a través de diversos fenómenos.

Poder de frenado electrónico. Este tipo de frenado se debe, como se dijo anteriormente, a la interacción del proyectil con los electrones del material produciendo ionización y excitación atómica. Estas interacciones son inelásticas y además la transferencia de energía en cada colisión es pequeña, lo que permite tratar el frenado como una función continua [13]

La ecuación más empleada para el poder de frenado electrónico es la ecuación de Bethe-Bloch [16], que incorpora diversas correcciones, y viene dada por:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4 z^2}{m_0 v^2} NB \quad (3.2)$$

Con B definido como:

$$B = Z \left[\ln \left(\frac{2m_0 v^2}{I} \right) - \ln \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right) - \frac{v^2}{c^2} \right] \quad (3.3)$$

donde v y ze son la velocidad y la carga del proyectil, N y Z son la densidad y el número atómico del blanco, m_0 es la masa reducida del electrón y e es la carga del electrón. El parámetro I representa el promedio del potencial de ionización y excitación del blanco

cuya aproximación puede ser tomada como $I = 10Z$ en unidades de eV [13]; sin embargo, normalmente es tratado como un parámetro determinado experimentalmente para cada elemento.

Para partículas cargadas no-relativistas ($v \ll c$), sólo el primer término en B es significativo. La ecuación 3.2 es válida generalmente para diferentes tipos de partículas cargadas, siempre y cuando sus velocidades sean grandes comparadas con las velocidades de los electrones de los átomos absorbentes.

Poder de frenado nuclear. Éste es debido a los choques elásticos del proyectil con los átomos completos del blanco. Toma importancia cuando la velocidad del ion incidente es baja. El proceso puede ser visto como una serie de colisiones entre dos cuerpos, lo que genera que las trayectorias sean quebradas debido a la interacción coulombiana en cada choque, generando así ángulos de dispersión distintos [13]. La figura 3.8 muestra un esquema típico de colisión entre un ion y un átomo.

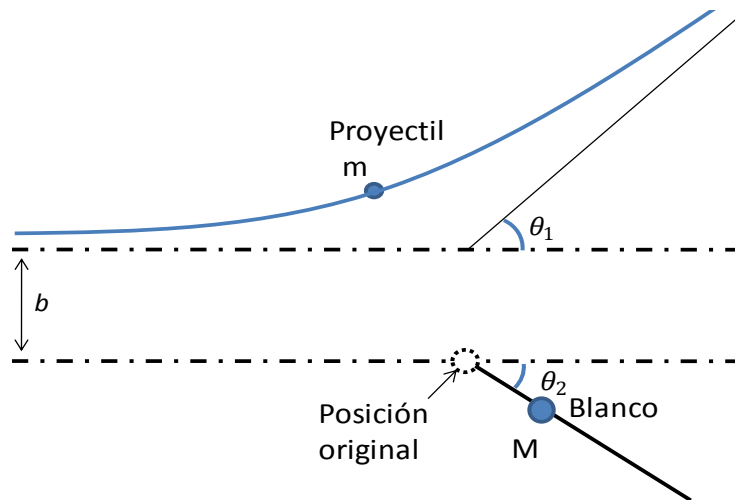


Figura 3.8 Esquema de colisión típica entre un ion y un átomo.

El *parámetro de impacto* (b) se define como la distancia mínima a la que el proyectil se acercaría al núcleo blanco si no existiera ninguna fuerza entre ellos (Figura 3.8). El ion es desviado a un ángulo θ_1 y el átomo blanco es desviado a un ángulo θ_2 , ambos medidos respecto a la dirección de incidencia del ion. La energía transferida al blanco durante la colisión depende de la energía inicial del ion y del parámetro de impacto. Es sencillo ver que cuando el parámetro de impacto tiende a infinito, la energía transferida tiende a cero; sin embargo, cuando el parámetro de impacto es cero, la colisión es completamente frontal haciendo que la energía transferida ($T(E_i, b)$) sea máxima. De esta manera, la energía perdida por un ion al atravesar un material de espesor Δx se

obtiene integrando $T(E_i, b)$ sobre todos los parámetros de impacto [14] que se presentan durante el recorrido, de modo que:

$$\Delta E = -N\Delta x \int_0^{\infty} T(E, b)2\pi b db \quad (3.4)$$

Ahora, de la definición de poder de frenado, tenemos:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = N \int_0^{\infty} T(E_i, b)2\pi b db \quad (3.5)$$

donde $T(E_i, b)$ es la función de transferencia de energía entre el ion y el átomo del blanco, la forma de éste dependerá del potencial de interacción $V(r)$ entre las dos partículas. No existe una expresión analítica para $V(r)$ que sea válida para cualquier radio, sin embargo, existen muchas aproximaciones que son útiles para diferentes intervalos de validez [13,14].

Poder de frenado total. Hemos visto que hay dos tipos de frenado que se presentan cuando un ion atraviesa una muestra. De modo que podemos hablar del poder de frenado total, definido como la suma del poder de frenado electrónico y el nuclear.

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_T = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_e + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_n \quad (3.6)$$

En la figura 3.9 se muestran los dos tipos de frenado [13]. La contribución de la parte nuclear es dominante en la región de bajas energías, mientras que a altas energías, la contribución del frenado electrónico es dominante.

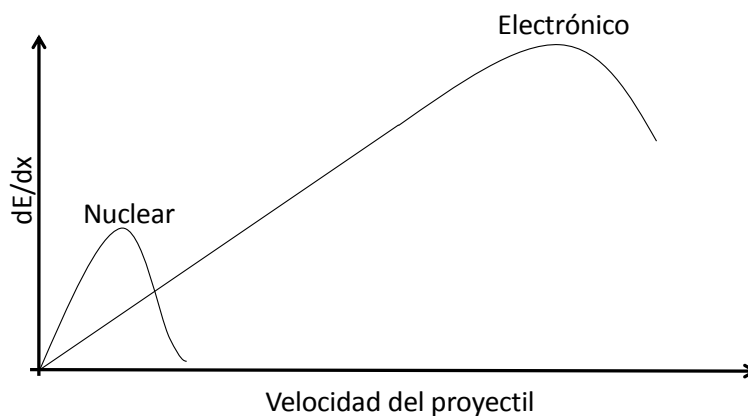


Figura 3.9 Gráfica que muestra las formas de los tipos de frenado electrónico y nuclear.

Por tanto, existen ciertas consideraciones que debemos enfatizar para plantear un modelo para cada tipo de frenado. Por ejemplo, para el frenado electrónico, al hacer consideraciones sobre la energía, en realidad estas se hacen sobre la velocidad, ya que la masa del ion no interviene, tal como se puede ver en la ecuación 3.2. Además, debe tenerse en cuenta que en algún instante del recorrido de la partícula, el frenado electrónico pase a ser frenado nuclear, ya que el ion incidente intercambie electrones con el blanco, frenándose. Por estos y otros efectos, debe tenerse en mente que la teoría aplicable al problema del poder de frenado tiene un intervalo de validez y algunas restricciones.

Poder de frenado másico. El poder de frenado depende del estado físico del material, razón por la cual conviene a veces usar otras cantidades que son propiedades atómicas o electrónicas del material, y por lo tanto son aditivas cuando se trata de materiales compuestos. Por ello, se define el *poder de frenado másico* ε como el poder de frenado por densidad atómica, que tiene la ventaja de ser independiente de la densidad volumétrica del material. Está expresada como

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \left(\frac{dE}{dx} \right) \quad (3.7)$$

donde N es la densidad del material [13].

Cuando se tiene una muestra con más de un elemento, la pérdida de energía se define como la suma de las pérdidas de energía de cada elemento multiplicadas por la abundancia del elemento. Este postulado se conoce como regla de Bragg y viene dada por la ecuación 3.8.

$$\varepsilon^{AmBn} = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B \quad (3.8)$$

Donde ε^{AmBn} es la sección eficaz de frenado del compuesto $AmBn$, ε^A y ε^B son las secciones eficaces de frenado de los átomos A y B , respectivamente y m y n son las abundancias (expresada como fracción molar) de los elementos A y B , respectivamente.

3.2.3 Profundidad de la implantación.

Como hemos visto, cuando un ion penetra un material sufre ligeras desviaciones debido al

frenado electrónico cuando su velocidad es alta y desviaciones más notables como consecuencia del frenado nuclear cuando viaja más lento, ocasionando así que la trayectoria del proyectil no sea una línea recta sino un conjunto de desviaciones estocásticas que inician al penetrar el material y hasta que el proyectil queda en reposo. Es por ello que la distancia que recorre el proyectil es más grande que la distancia que representa la profundidad de implantación. La figura 3.10 muestra el esquema de la trayectoria de un ion al penetrar un material hasta frenarse por completo.

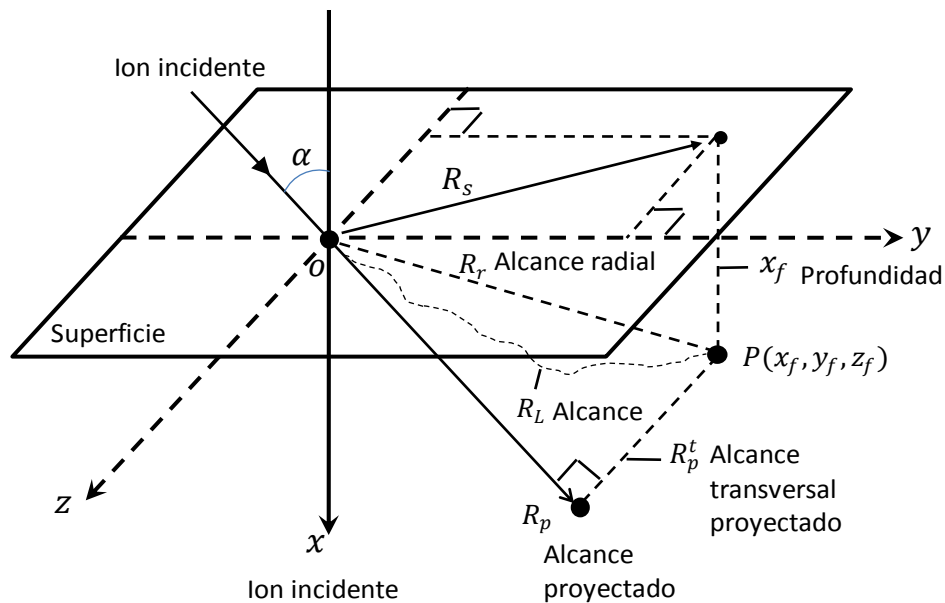


Figura 3.10 Imagen que muestra los alcances proyectados y el alcance real de un ion al penetrar dentro de la materia.

Consideremos un ion (proyectil) con energía cinética E_0 que incide sobre un material a un ángulo α con respecto a la normal de la superficie de la muestra. Colocamos el origen en el punto de incidencia del ion. De este modo, la dirección de incidencia queda determinada por el vector R_p . Posterior a las colisiones, el ion es frenado completamente en el punto $P(x_f, y_f, z_f)$, de modo que definimos el alcance radial R_r como la magnitud del vector \vec{P} que va del origen a $P(x_f, y_f, z_f)$. R_p es el vector que representa el alcance proyectado, que no es más que la proyección del vector \vec{P} sobre la dirección de incidencia y R_s es la proyección del vector \vec{P} sobre la superficie de la muestra. R_p^t es el alcance transversal proyectado que se obtiene de $|P - R_p|$. Por último, la distancia total recorrida por el ion durante su trayecto es R_L , que definimos como el alcance. Con esto, queda en claro que la profundidad no es más que la componente x_f de \vec{P} .

Con ayuda de la figura 3.10, podemos obtener las relaciones entre las magnitudes de los vectores anteriormente definidos, es decir, entre las distancias [17].

Primero

$$R_S = (y_f^2 + z_f^2)^{\frac{1}{2}} \quad (3.9)$$

Luego

$$R_r = (x_f^2 + y_f^2 + z_f^2)^{\frac{1}{2}} \quad (3.10)$$

Para R_p^t se tiene que

$$R_p^t = \left[(x_f \sin(\alpha) - y_f \cos(\alpha))^2 + z_f^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.11)$$

De esta manera podemos conocer el valor del alcance proyectado como

$$R_p = \left[R_r^2 + (R_p^t)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.12)$$

Por último, recordando la definición del poder de frenado (ecuación 3.1), éste se relaciona con el alcance (R_L) de la siguiente manera

$$R_L(E_0) = \int_{E_0}^0 \left(-\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (3.13)$$

Como era de esperarse, a mayor energía de incidencia (E_0), mayor distancia recorrida.

3.2.4 Distribución de la implantación.

En un experimento no se utiliza un solo proyectil y un blanco, sino un conjunto de proyectiles con la misma energía E_0 que interaccionan con un conjunto de blancos. Debido a la naturaleza estocástica de los choques que se presentan en la trayectoria de cada ion, éstos aún con las mismas características e incidiendo sobre el mismo material, recorrerán caminos distintos, generando una profundidad de implantación distinta para cada ion. Por este carácter aleatorio del frenado, los proyectiles presentan una distribución $\omega(R_L)$ de alcances alrededor del alcance promedio $\langle R_L \rangle$ tal como se muestra en la figura 3.11 [14].

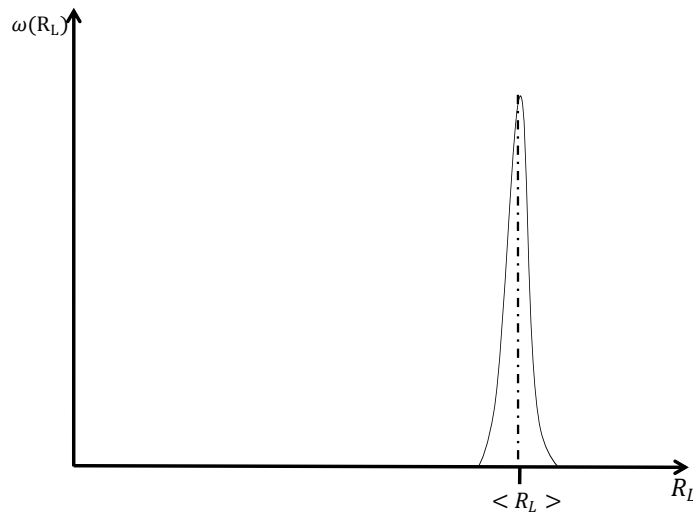


Figura 3.11 Distribución idealizada de alcances de iones en una muestra.

3.2.5 SRIM.

En muchos estudios de implantación de iones se emplean simulaciones para obtener una primera aproximación de los posibles resultados experimentales, como son la profundidad de implantación, la distribución, etc. El paquete de software más empleado es SRIM ya que permite simular el alcance, el poder de frenado, la distribución de iones, entre otros procesos físicos que ocurren dentro de la materia, además de que se ha ido mejorando continuamente desde su introducción en 1985.

SRIM utiliza varias teorías de frenado para evaluar la exactitud del poder de frenado experimental. En 1993 Bragg y Kleeman realizaron experimentos de frenado de iones de radio en gases orgánicos tales como el bromuro de metilo y el yoduro de metilo, esto con el fin de estudiar la dependencia del frenado de las partículas alfa con respecto al peso atómico del blanco. Calcularon la contribución del frenado de átomos de hidrogeno y carbono en blancos de gases de hidrocarburos suponiendo una adición lineal sobre la composición química de los átomos de H y C de los blancos. Estos experimentos les permitieron formular la idea del poder de frenado de un compuesto, el cual, en base a los resultados obtenidos, puede ser estimado por la combinación lineal del poder de frenado de sus elementos individuales. Dicho resultado ha llegado a ser conocido como la *Regla de Bragg* [18,19]. Esta regla es razonablemente precisa y las medidas de frenado de iones en compuestos con SRIM se desvían menos del 20% del predicho por la regla de Bragg. Otro tipo de simulación cuyos resultados son muy buenos y tiene relación con este trabajo es el frenado de iones pesados de altas energías. J. Ziegler, M. Ziegler y J. Biersack reportan en

uno de sus trabajos [18,19] el frenado de iones pesados de altas energías (He, C, O, entre otros) en aluminio utilizando los datos de 135 artículos y lo comparan con la simulación de SRIM. El error medio fue de 2.7%, lo cual sugiere una muy buena aproximación.

Es por ello que se empleó este software para realizar las simulaciones de las implantaciones llevadas a cabo. Primero se realizó la simulación de iones de Si sobre cuarzo (SiO_2). Posteriormente, sobre esta misma simulación, se realizó la simulación de la implantación de iones de Au. Esto con el fin de que la simulación fuese lo más parecida a las implantaciones reales. En las siguientes figuras se muestran la trayectoria de los proyectiles y los perfiles de implantación en función de la profundidad.

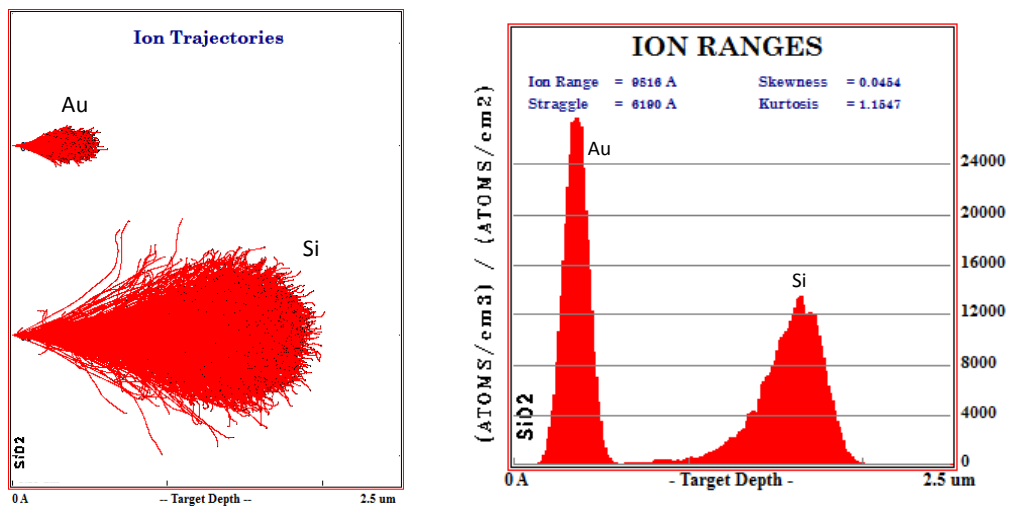


Figura 3.12 Simulación con SRIM de la implantación de iones de Au a 1.5 MeV y Si a 1.5 MeV sobre SiO_2 .

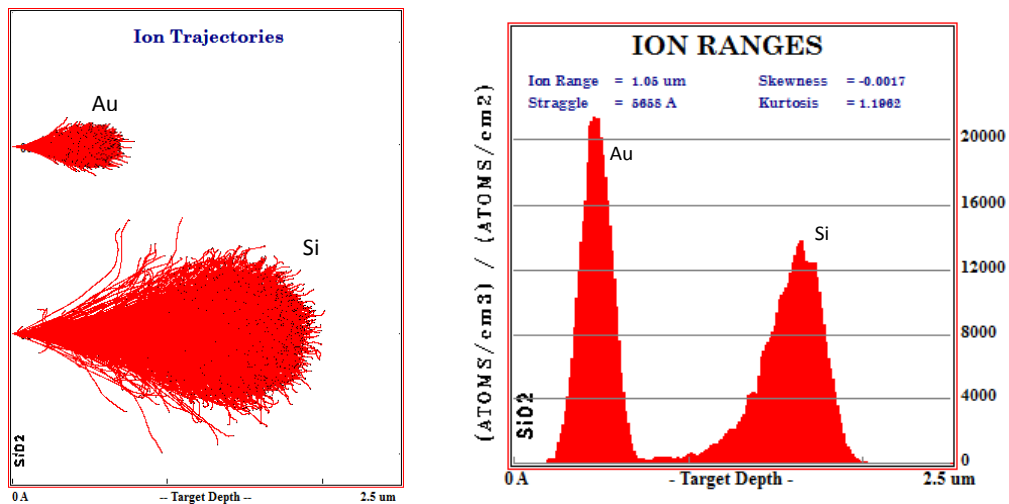


Figura 3.13 Simulación con SRIM de la implantación de iones de Au a 2.0 MeV y Si a 1.5 MeV sobre SiO_2 .

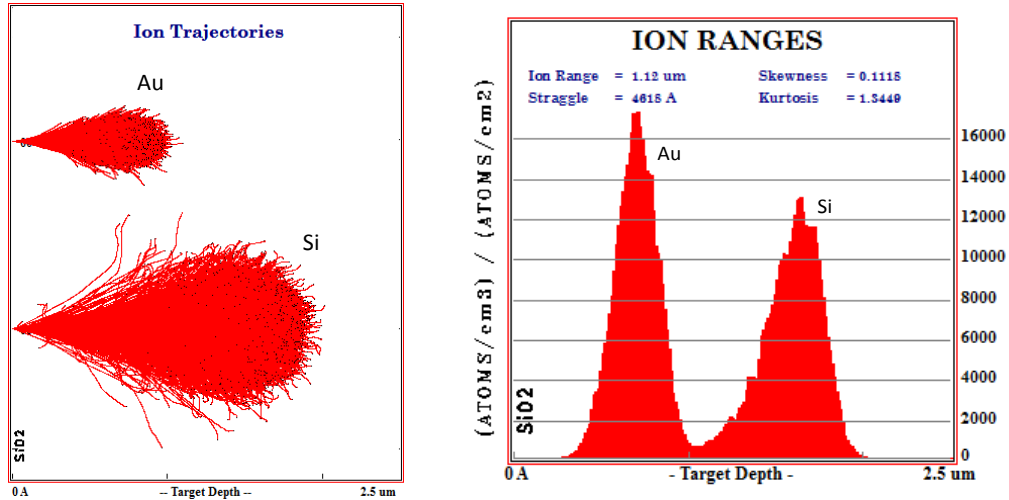


Figura 3.14 Simulación con SRIM de la implantación de iones de Au a 3.0 MeV y Si a 1.5 MeV sobre SiO₂.

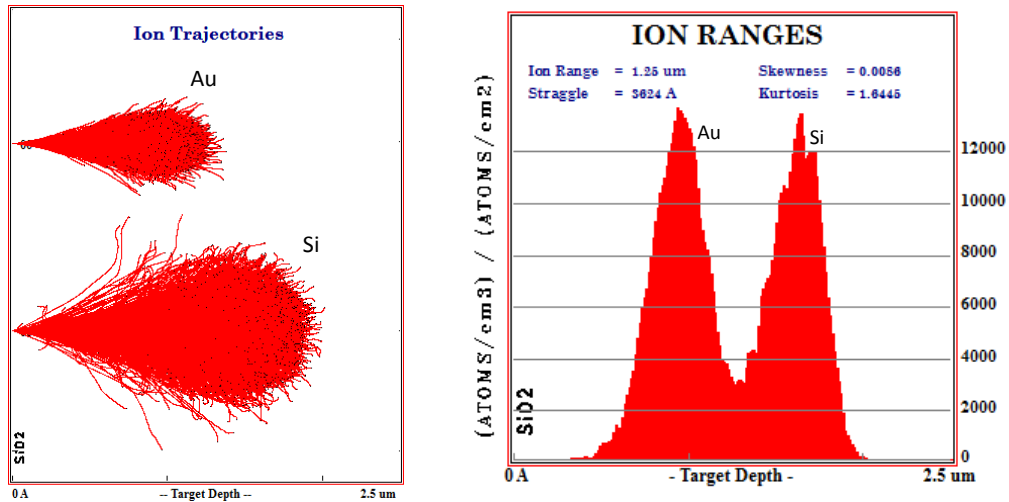


Figura 3.15 Simulación con SRIM de la implantación de iones de Au a 4.0 MeV y Si a 1.5 MeV sobre SiO₂.

Lo primero que podemos notar, para el perfil de de implantación del Si, es que la profundidad de implantación y el rango de implantación, con valores de 1.64 μm y 1.36 μm , respectivamente, se mantienen casi invariantes en todas las simulaciones (más detalles en la sección 5.1); esto era de esperarse ya que todas las simulaciones se realizaron con iones de Si a una energía de 1.5 MeV, tal como se realizó experimentalmente en las muestras reales.

Por otro lado, en el caso del Au, a medida que la energía de implantación aumenta, la profundidad y el ancho del perfil de implantación también aumentan (más detalles en la sección 5.2). Que el rango de implantación aumente, provoca que la altura del perfil de

implantación disminuya, debido a que ahora los iones implantados se distribuyen en un rango mayor. En cuanto a la posición del pico del perfil de implantación del Au, éste se va acercando más al pico del perfil de implantación del Si; incluso podemos observar en las figuras 3.14 y 3.15 que ambos perfiles de implantación llegan a empalmarse; lo que nos indica que en una pequeña región hay una mezcla de iones de Au y Si. Estos resultados eran de esperarse, ya que a mayor energía, menor es el frenado de los iones; lo que genera una profundidad y rango de implantación mayor.

Ahora, usando nuevamente SRIM, realizamos simulaciones con distintos iones sobre el mismo blanco (cuarzo); y de igual manera, realizamos simulaciones de un mismo ion (iones de Au) pero sobre distintos blancos.

Los iones empleados para simular la implantación sobre cuarzo fueron carbono (C), hierro (Fe) y polonio (Po); todos con energía de 2.0 MeV. Las simulaciones se muestran en las siguientes figuras.

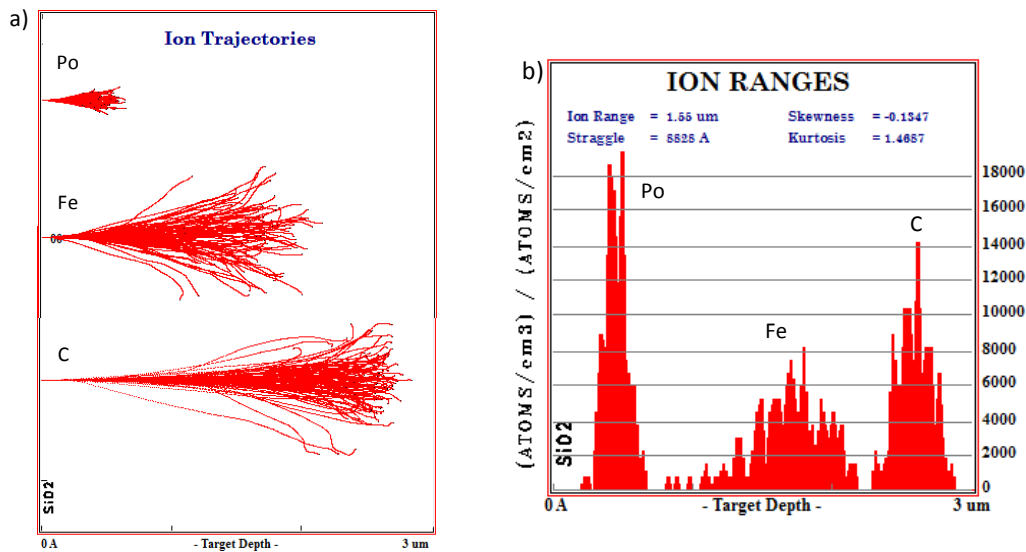


Figura 3.16 Simulación de las a) trayectorias y b) perfil de implantación de los iones de Po, Fe y C con energías de 2.0 MeV sobre cuarzo.

De la figura 3.16a observamos que efectivamente, para una misma energía, los iones más ligeros son implantados a una profundidad mayor. Por otro lado, en la figura 3.16b se observa el rango de implantación de los iones, donde el del Fe es el más grande que el del resto, lo que provoca que haya menor cantidad de iones para un volumen dado, de modo que el alto del perfil de implantación es menor que el del C y Po.

El Po tiene el menor rango de implantación, lo que provoca que el alto del pico del perfil de implantación sea más alto que el del resto; esto nos indica que para el Po, la densidad de iones implantados dentro del cuarzo es mayor, mientras que en el Fe es menor. Para comprender mejor estos resultados sería necesario realizar estudios más cuidadosos enfocados a esta parte de implantación de iones.

Por otro lado, para las simulaciones de un mismo ion sobre distintos blancos, se eligió iones de oro con energías de 2.0 MeV sobre bronce, vidrio pyrex-pb y cartílago esquelético; los datos de estos blancos son proporcionados por el diccionario del software SRIM. La simulación de la trayectoria y el perfil de implantación de los iones sobre cada material se presentan en una sola figura con el fin de observar mejor las diferencias entre cada simulación. La siguiente figura muestra las simulaciones de las trayectorias.

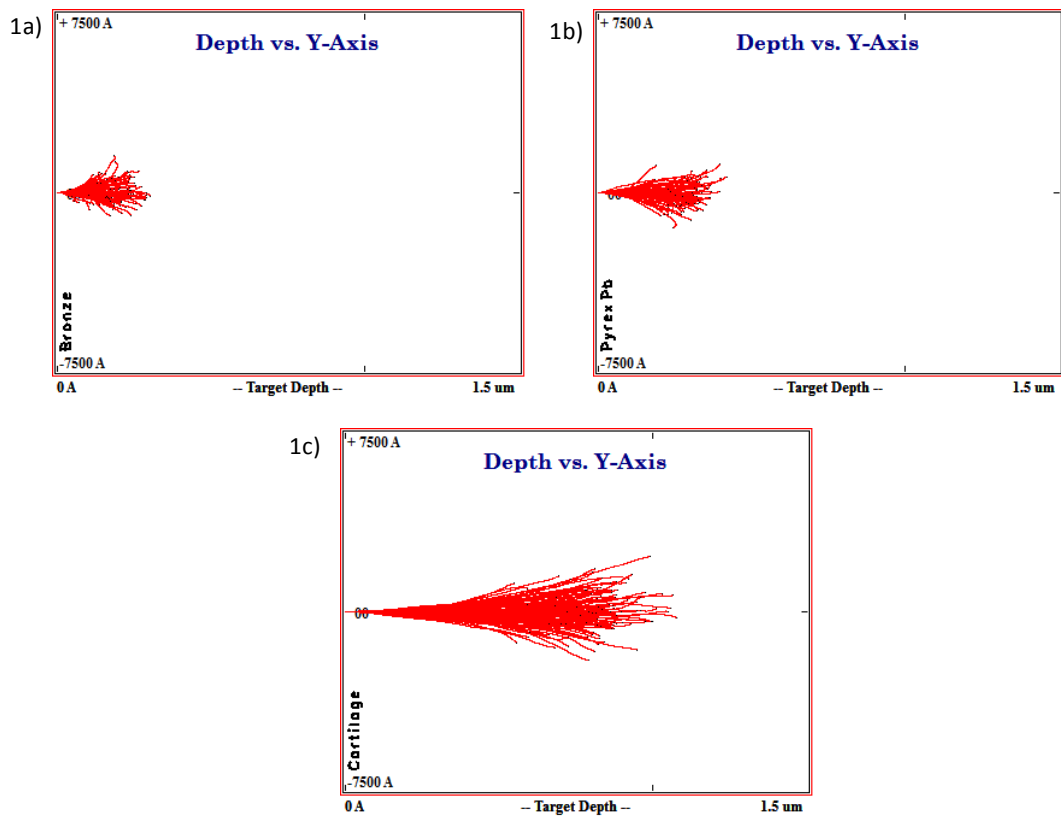


Figura 3.17 Simulación de las trayectorias de los iones de Au con energías de 2.0 MeV sobre de a) bronce, b) vidrio pyrex-pb y c) cartílago esquelético.

En la figura 3.17 se observa las trayectorias de los iones de Au sobre distintos blancos. Se inició con el material más denso hasta el menos denso. Primero se encuentra el bronce con una densidad de 8.82 g/cm^3 , luego el vidrio pyrex-pb con 4.8 g/cm^3 y por

último el cartílago esquelético con densidad de 1.10 g/cm^3 , los cuales son proporcionados por el software SRIM. Como se aprecia en la figura 3.17, los iones de Au penetran a una mayor profundidad en el cartílago esquelético, que tiene menor densidad, mientras que en el bronce, que es el más denso, la profundidad de implantación es menor en comparación con los demás materiales. En el caso del vidrio pyrex-pb, la profundidad de implantación es intermedia entre el bronce y el cartílago esquelético. Para observar mejor estas diferencias, en la figura 3.18 se presentan los perfiles de implantación de los iones de Au sobre cada muestra.

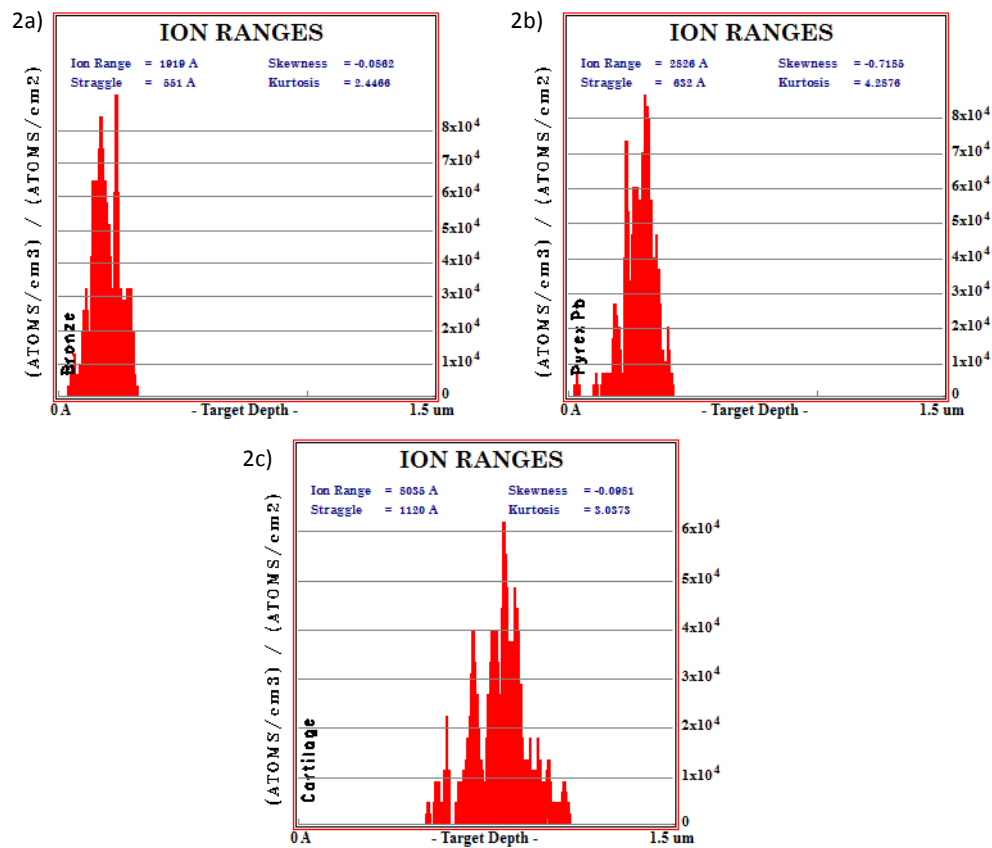


Figura 3.18 Simulación del perfil de implantación de los iones de Au con energías de 2.0 MeV sobre de a) bronce, b) vidrio pyrex-pb y c) cartílago esquelético.

Como podemos observar, el rango de implantación en el bronce es el más pequeño con $0.1919 \mu\text{m}$, en el vidrio pyrex-pb es de $0.2526 \mu\text{m}$ y en el cartílago es de $0.5026 \mu\text{m}$, que es el más grande. Esto provoca que el bronce tenga el pico del perfil de implantación más alto y el del cartílago esquelético sea el más pequeño. Sin embargo, a pesar de que la densidad del vidrio pyrex-pb es casi la mitad de la densidad del bronce, el rango de implantación y la profundidad de implantación de los iones de Au en ambos es muy cercana. Lo que nos indica que no sólo la energía del ion es un factor importante en la

implantación, sino que también la composición del blanco, tal como lo presenta la ecuación 3.8.

Lo anterior nos indica que cada ion interactúa de manera distinta con distintos blancos, no sólo por la energía de incidencia, sino también por la forma en que se transfiere esta energía entre el ion y el blanco, tal como lo indica la ecuación 3.5, donde el poder de frenado nuclear depende de la energía de incidencia y la función de transferencia de energía $T(E, b)$ entre el ion y el blanco.

3.3 Retrodispersión de Rutherford (RBS)

3.3.1 RBS

Existen diversas técnicas de análisis de materiales que permiten comprender la estructura atómica y nuclear de la materia. Algunos se basan en métodos de dispersión y su principio fundamental es la interacción de partículas (iones, electrones, fotones, etc.) con el blanco que se desea estudiar. Una de éstas es la técnica conocida como *Retrodispersión de Rutherford* o *espectroscopía RBS* (del inglés *Rutherford Backscattering Spectrometry*) que es una técnica de origen nuclear y que debe su nombre al científico Ernest Rutherford quien diseñó esta técnica con la cual hizo incidir partículas de ^4He sobre una placa de oro para conocer su interior y con ello descubrió el núcleo atómico [20, 21].

La espectroscopía RBS tiene grandes ventajas, tales como que es no destructiva, permite determinar cuantitativamente la composición de un material, determinar el perfil de profundidad de elementos individuales y obtener perfiles de concentración. Estas, y otras ventajas más, la colocan como una técnica muy poderosa; sin embargo, tiene un uso muy limitado debido a su baja sensibilidad para analizar elementos muy ligeros que se encuentran sobre matrices compuestas por elementos pesados. Este inconveniente a menudo requiere la combinación de otras técnicas como el análisis de reacciones nucleares (NRA), el análisis de detección de retroceso elástico (ERDA) o usar energías específicas para las cuales la sección eficaz de los elementos ligeros crece, permitiendo obtener una mayor sensibilidad; a estas secciones eficaces se les llama *Secciones No Rutherford*.

La técnica de análisis RBS está fundamentada en los siguientes cuatro conceptos básicos: poder de frenado (sección 3.2.2), factor cinemático de dispersión, sección eficaz y fluctuaciones de energía; los cuales proporcionan una gran cantidad de información

referente a la estructura y la composición de la muestra. Estos conceptos se explican a continuación:

Factor cinemático de dispersión.

El factor cinemático de dispersión (K) nos permite conocer la pérdida de energía que sufre el ion incidente luego de ser dispersado por el blanco durante el proceso de colisión. Dicha relación toma la siguiente forma:

$$E = KE_0 \quad (3.14)$$

donde E_0 es la energía del ion incidente, mientras que E es la energía del ion dispersado. A partir de la ecuación (3.14) observamos la importancia de obtener el valor de K . Para ello hacemos lo siguiente: consideremos que la interacción entre el proyectil y el núcleo es puramente elástica, lo cual implica que tanto la energía como la cantidad de momento lineal se conservan.

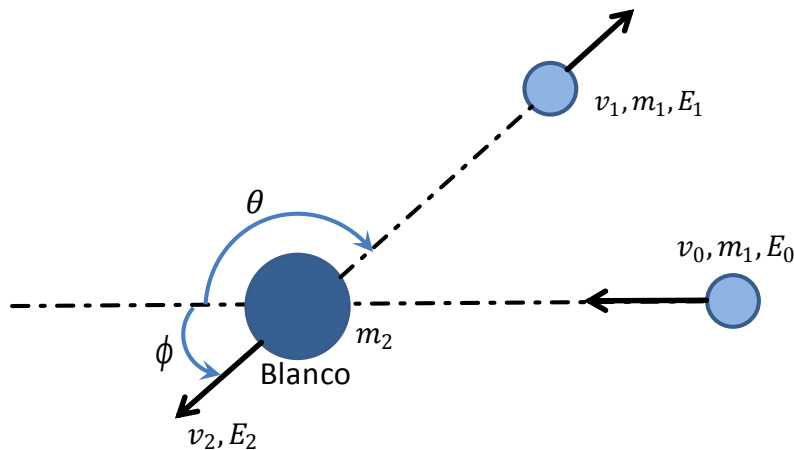


Figura 3.19. Esquema de la colisión entre dos partículas; m_1 se mueve y colisiona con m_2 que se encuentra en reposo.

De la figura 3.19, se observa una partícula (proyectil) de masa m_1 y velocidad v_0 que colisiona elásticamente con otra de masa m_2 que se encuentra en reposo (blanco). Posterior a la colisión, el proyectil es dispersado a un ángulo θ respecto a la dirección de incidencia con velocidad v_1 mientras que el blanco retrocede a un ángulo ϕ respecto a la misma pero ahora con una velocidad v_2 . El factor cinemático en el sistema del laboratorio es:

$$K = \left[\frac{m_1 \cos(\theta) + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2(\theta)}}{m_1 - m_2} \right]^2 \quad (3.15)$$

dónde θ es el ángulo al cual el proyectil es retrodispersado. De esta ecuación es fácil determinar la masa de cualquier núcleo dispersor (m_2) debido a que, generalmente, m_1 , E_0 y θ son cantidades conocidas [22].

Sección eficaz.

La sección eficaz o sección transversal σ , nos da una medida de la probabilidad de que ocurra una dispersión a un ángulo θ (respecto a la dirección de incidencia) dentro de un ángulo sólido $d\Omega$ posterior a la colisión.

Para comprender mejor este concepto, consideremos un haz de N partículas que inciden sobre un blanco delgado de grosor t y con n centros de dispersión por unidad de volumen. A un ángulo θ se coloca un detector que registra las partículas dispersadas dN dentro de un ángulo sólido $d\Omega$, entonces la sección eficaz diferencial se define como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{nt} \left[\frac{1}{N} \left(\frac{dN}{d\Omega} \right) \right] \quad (3.16)$$

donde nt es la densidad areal (número de átomos del blanco por unidad de área)

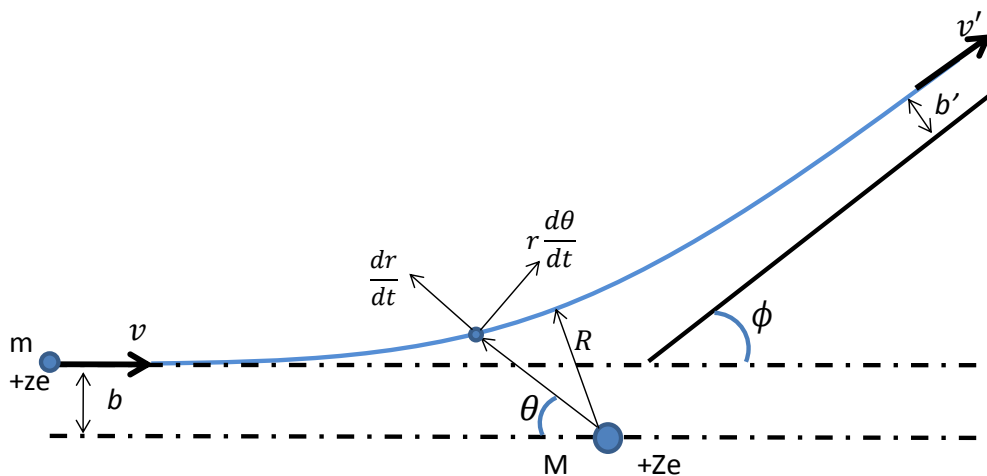


Figura 3.20. Esquema que muestra la dispersión de una partícula de masa m y carga ze , al interactuar con un blanco de masa M y carga Ze .

Si se considera una colisión elástica y la interacción se debe únicamente a fuerzas eléctricas (coulombiana), entonces la sección eficaz diferencial se puede derivar de las leyes de conservación de la energía y el momento. Dicha sección diferencial en el sistema del laboratorio toma la siguiente forma (Apéndice A).

$$\frac{d\sigma_{Ruth}}{d\Omega}(\theta_{Lab}) = \left(\frac{Zze^2}{4E_0}\right)^2 \frac{4}{\sin(\theta_{Lab})^4} \frac{\left\{ \left[1 - \left(\frac{m}{M} \sin(\theta_{CM}) \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \cos(\theta_{CM}) \right\}^2}{\left[1 - \left(\frac{m}{M} \sin(\theta_{CM}) \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (3.17)$$

donde z es la carga del proyectil, Z es la carga del núcleo del blanco, e es la carga del electrón, m y M son las masas del proyectil y del blanco respectivamente, E_0 es la energía inicial del proyectil y θ_{CM} es el ángulo de dispersión desde el sistema del centro de masa.

Durante el proceso de desarrollo de la ecuación 3.17 se obtiene una relación entre al ángulo de dispersión y el *parámetro de impacto* (b). La ecuación 3.18 muestra dicha relación:

$$b = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\mu v^2} \cot\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3.18)$$

donde μ es la masa reducida, v es la velocidad del centro de masa. Esta relación es muy importante debido a que nos permite conocer b a partir del ángulo de dispersión θ el cual es fácil de medir [23].

Fluctuaciones de energía

Cuando una partícula se mueve dentro de un material y recorre una distancia Δx , ésta interacciona con su entorno a partir de diversos procesos, originando que la partícula pierda energía durante el recorrido. La energía perdida ΔE está sujeta a variaciones o *fluctuaciones* (del inglés *energy straggling*), lo cual limita la precisión en la resolución de ciertos aspectos como la profundidad a la que llega el proyectil [21].

Una de las primeras teorías para el estudio de las fluctuaciones de energía fue desarrollada por Bohr en 1915 [24]. Ésta relaciona el proyectil y el blanco de la siguiente manera:

$$\Omega_B = 4\pi(Z_1 e^2)^2 Z_2 N t \quad (3.19)$$

donde Ω_B es la fluctuación de energía de Bohr, que se puede ver como la desviación normal del ensanchamiento de la energía, relacionado con el *FWHM* (ancho total a la mitad del máximo) a través de la siguiente expresión:

$$\Omega_B = \frac{FWHM}{2(2 \ln(2))^{1/2}} = \frac{FWHM}{2.35} \quad (3.20)$$

La principal suposición que hace el modelo de Bohr es que hay una transferencia individual entre la energía de un electrón libre y el proyectil de carga $Z_1 e$ ionizado; sin embargo, esto sólo es válido en la región de altas energías (región Bethe-Bloch). A medida que la energía del proyectil disminuye es necesario considerar que los electrones están ligados a los átomos. Una solución al modelo de Bohr a bajas energías e intermedias fue dada por Linhard y Scharff [21]; obteniendo las siguientes relaciones:

$$\Omega = \frac{1}{2} \Omega_B^2 L(\chi) \quad \text{si } \chi \leq 3 \quad ; \quad \Omega = \Omega_B^2 \quad \text{si } \chi > 3 \quad (3.21)$$

con $\chi = v^2 / Z_2 v_0^2$, v es la velocidad del proyectil, $v_0 = e^2 / \hbar$ y $L(\chi)$ el número de frenado.

3.3.2 Secciones No-Rutherford.

Hay ocasiones en las que el análisis por espectroscopía RBS de iones de baja energía arroja resultados a partir de los cuales es imposible obtener la información necesaria, ya que los picos resultantes se encuentran superpuestos. Otro caso posible es que el elemento a analizar sea más ligero que el sustrato, provocando que el pico del elemento se pierda dentro del espectro del sustrato. Una manera de solucionar estos problemas es incrementando la energía del proyectil; sin embargo, esto también trae algunos inconvenientes [21, 25].

Considerando esta solución, en el primer caso se logra reducir la superposición de los elementos, ya que al aumentar la energía, se disminuye la pérdida de energía de los iones analizados. Sin embargo, muchas veces a estas energías, la sección de Rutherford deja de ser válida y es necesario incluir correcciones al momento de analizar la muestra.

Para el otro caso, se aumenta la energía del proyectil hasta que se presenten resonancia y esto genere un aumento en la sección eficaz del elemento a analizar. De esta manera aumenta la sensibilidad de detección del elemento ligero sobre o dentro de un sustrato pesado.

Las secciones que se presentan a energías de resonancia son conocidas como *secciones No-Rutherford* debido a que no siguen el comportamiento típico de la sección Rutherford. En la actualidad, gracias a medidas experimentales, se conocen las regiones

para las cuales la sección es No-Rutherford, que están presentes tanto a altas energías como a bajas energías [26].

Ahora veamos la razón física que origina las secciones No-Rutherford. Para bajas energías, este comportamiento se debe al apantallamiento parcial de las cargas nucleares por la capa electrónica que rodea al núcleo. Una buena corrección a la sección fue dada en 1979 por L'Ecuyer y su grupo [27] por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{\sigma}{\sigma_R} = 1 - \frac{0.049Z_1Z_2^{1/2}}{E_{CM}} \quad (3.22)$$

donde E_{CM} es la energía del ion en el sistema Centro de Masa (en keV), Z_1 y Z_2 son el número atómico del proyectil y del blanco, respectivamente, y σ/σ_R es el factor de enriquecimiento No-Rutherford.

Por otro lado, a altas energías, el hecho de que no se cumpla la sección de Rutherford se debe a la presencia de fuerzas nucleares de corto alcance. En la figura 3.21 se muestran las medidas y cálculos realizados por diversas personas para tres proyectiles distintos [28]. La línea delimita las regiones Rutherford (por debajo de la línea) y No-Rutherford (por arriba de la línea).

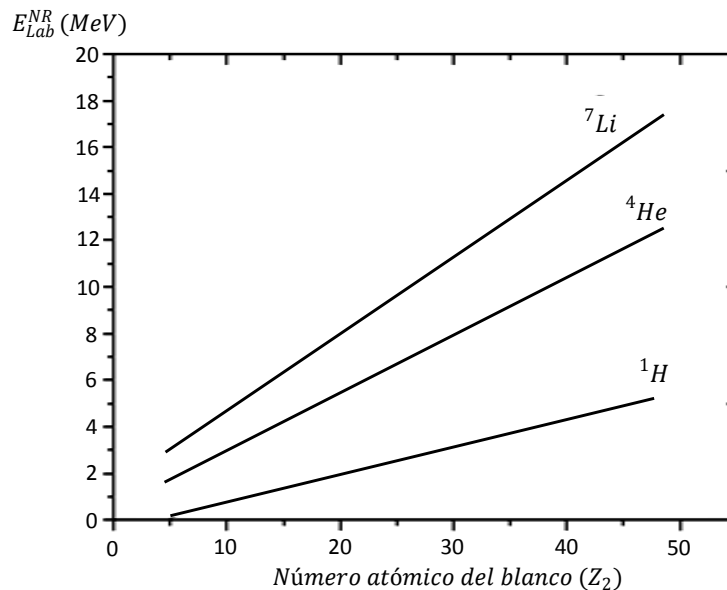


Figura 3.21 Se muestran las regiones donde la sección de ciertos proyectiles se desvía de la sección de Rutherford.

A partir de los puntos experimentales se obtienen las siguientes ecuaciones que permiten

conocer mejor las regiones donde se presentan secciones No-Rutherford [28], estas son:

$$\text{para } {}^1\text{H} \quad E_{Lab}^{NR} \cong (0.12 \pm 0.01)Z_2 - (0.5 \pm 0.1) \quad (3.23)$$

$$\text{para } {}^4\text{He} \quad E_{Lab}^{NR} \cong (0.25 \pm 0.01)Z_2 - (0.4 \pm 0.2) \quad (3.24)$$

$$\text{para } {}^7\text{Li} \quad E_{Lab}^{NR} \cong (0.330 \pm 0.005)Z_2 - (1.4 \pm 0.1) \quad (3.25)$$

donde E_{Lab}^{NR} es la energía del proyectil en el sistema del laboratorio (MeV) y Z_2 es el número atómico del blanco. De esta manera resulta sencillo saber si la sección eficaz es Rutherford o No-Rutherford conociendo la región en la que se está trabajando.

3.4 Fotoluminiscencia de Puntos Cuánticos de Silicio.

3.4.1 Confinamiento cuántico.

Como se vio en la sección 3.1.4, cuando el tamaño de un material es reducido continuamente hasta alcanzar dimensiones nanométricas, se presentan cambios dramáticos en sus propiedades. En una nanoestructura, los electrones en la banda de conducción y los hoyos en la banda de valencia son confinados espacialmente por barreras de potencial.

Consideremos un material arbitrario. Si una de las dimensiones es reducida hasta el rango de nanómetros; es decir, confinamos en una dimensión, mientras que las otras dos dimensiones permanecen invariantes macroscópicamente, entonces obtenemos una estructura conocida como *pozo cuántico*. Este proceso es más conocido como *confinamiento cuántico 1D*. Ahora, si dos de las dimensiones son reducidas y una permanece invariante, es decir, un *confinamiento cuántico 2D*, entonces la estructura resultante es un *alambre cuántico*. Por último, el caso extremo de este proceso de reducción del tamaño es cuando las tres dimensiones espaciales son confinadas (*confinamiento cuántico 3D*) y entonces la estructura obtenida es conocida como punto cuántico. En general estos procesos son conocidos como *confinamiento cuántico* (QC, de sus siglas en inglés)

Fundamentalmente, en todos los casos el confinamiento cuántico empuja hacia arriba las energías permitidas, incrementando la efectividad de la banda prohibida. El impulso de los niveles de energía hacia arriba va creciendo mientras las dimensiones del

confinamiento cuántico van decreciendo. Por tanto, el confinamiento cuántico puede ser usado para ajustar la energía de la luz emitida en nano-dispositivos ópticos basándose en el tamaño y la forma de las NPs.

Los textos de mecánica cuántica muestran que para un electrón confinado en un pozo de potencial infinito de anchura a en una dimensión (eligiendo la coordenada x y tomando valores en el rango $-1/2a < x < 1/2a$), las energías están dadas por:

$$E_n = \frac{(\pi\hbar)^2}{2ma^2}n^2 = E_0n^2 \quad (3.26)$$

donde $E_0 = \frac{(\pi\hbar)^2}{2ma^2}$ es la energía del estado base y n es el número cuántico principal que toma valores enteros positivos $n=1, 2, 3...$ [29]. Esto muestra que cuando un electrón en un sólido es confinado a tamaños de partículas más pequeñas que la longitud de onda de Fermi (correspondiente a la *energía de Fermi*: energía del nivel más alto ocupado por un sistema cuántico a temperatura de 0°K), la energía del electrón se desplaza a valores más altos (corrimiento al azul). Esta es la razón por la cual para NPs semiconductoras se produce un aumento en la banda de energía prohibida; es decir, la banda de conducción es empujada hacia arriba elevando su energía; siendo mayor que la del bulto. Es por ello que la dependencia del tamaño del pozo de potencial es importante para muchas propiedades ópticas y electrónicas de las nanoestructuras.

3.4.2 Densidad de estados electrónicos $D(E)$.

La densidad de los estados electrónicos $D(E)$ depende drásticamente de las dimensiones de la nanoestructura. Se define como el número de estados por unidad de intervalo de números de onda. Mientras que para sistemas en bulto las variaciones de los $D(E)$ se dan en forma de raíz cuadrada, para sistemas de confinamiento cuántico 1D (pozo cuántico) el comportamiento de la $D(E)$ es en escalera. Para el confinamiento cuántico 2D (alambre cuántico) se encuentran una estructura de picos; y por último, para el confinamiento cuántico 3D (punto cuántico) la $D(E)$ es discreta, tal como se muestra en la figura 3.22.

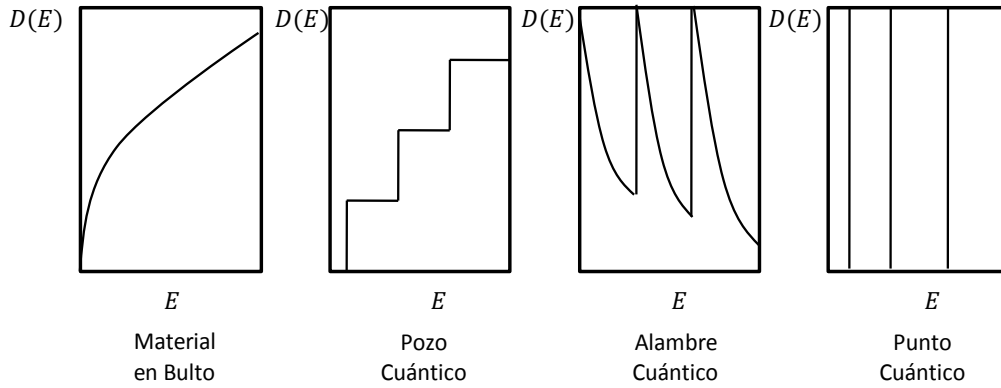


Figura 3.22 Densidad de estados $D(E)$ para conductores dependiendo del tipo de QC que se tenga.

Existen diversas funciones que tratan de describir la densidad de estados $D(E)$. En la tabla 3.1 se muestran el tipo de confinamiento y las funciones más sencillas que lo describen (en un intervalo pequeño) [30].

Tabla 3.1 funciones más sencillas para cada $D(E)$ con su respectivo confinamiento [30].		
Estructura	Grado de confinamiento	Función de $D(E)$
Material en Bulto	0D	\sqrt{E}
Pozo Cuántico	1D	1
Alambre Cuántico	2D	$1/\sqrt{E}$
Punto Cuántico	3D	$\delta(E)$

3.4.3 Puntos cuánticos (sistema cero-dimensional).

Los puntos cuánticos (QDs), también conocidos como átomos artificiales, son llamados materiales *cero-dimensionales*. Los QD son bastantes pequeños, usualmente menores a 10 nm y son muy estudiados debido a que exhiben propiedades que son intermedias entre las del bulto y las de los átomos o moléculas. En un QD, el movimiento de los electrones es confinado en las tres dimensiones (x, y, z) y sólo hay estados discretos (k_x, k_y, k_z) en el espacio k . De este modo, un punto cuántico puede ser definido como una estructura donde todas las dimensiones son comparables con el *radio de excitación de Bohr*.

Cada estado individual en el espacio k puede ser representado por un punto. La consecuencia final es que sólo son permitidos niveles de energía discretos, los cuales pueden ser vistos como *deltas* ($\delta(x)$) en la distribución de estados ($D_0(e)$). Como hemos

visto, las bandas de energía convergen a estados de energía discretos como los de un átomo; sin embargo, este cambio es más dramático en los bordes de las bandas, de modo que influye en semiconductores más que en metales.

En un QD, incluso en los estados más bajos, los electrones tienen energías más grandes que los electrones de bulto en los bordes de la banda de conducción [30]; tal como lo demuestra la ecuación 3.26.

La figura 3.23 muestra los estados de un sólido cero-dimensional o QD. En ella se observa que a) el sólido es confinado en las tres dimensiones hasta tener un tamaño comparable con la longitud de onda de De Broglie de los portadores de carga, b) debido al confinamiento, todos los estados (k_x, k_y, k_z) son descritos por puntos en el espacio k , c) de modo que sólo niveles de energía discretos son permitidos y d) la densidad de estados $D(E)$ contiene deltas para estados individuales.

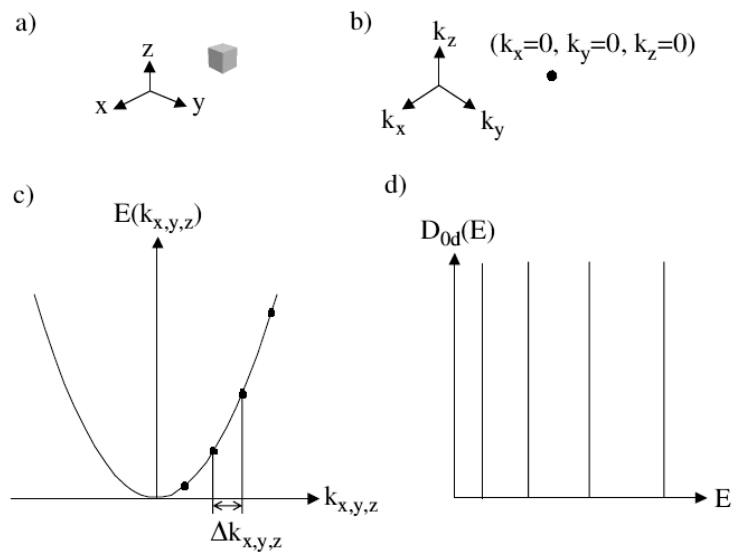


Figura 3.23 Ilustración de los estados de un QD [30].

3.4.4 Niveles de energía de un punto cuántico.

El modelo del gas de electrones libres describe relativamente bien el caso de electrones en la banda de conducción de metales, es decir, conductores. Sin embargo, para electrones en un material aislante, el modelo los describe muy pobremente. Para extender el modelo del gas de electrones libres a semiconductores, el concepto de un nuevo portador de carga, el hoyo, es introducido. De esta manera, algunas propiedades básicas de un

material semiconductor pueden ser descritas por el modelo de electrones libres y hoyos libres [30].

La relación de dispersión para la energía de electrones y hoyos es parabólica en primera aproximación. Esta aproximación es válida para electrones que ocupan los niveles que se encuentran en la parte inferior de la banda de conducción y para hoyos en la parte superior de la banda de valencia. Cada parábola representa un conjunto de electrones (hoyo) cuasi-continuo a lo largo de una dirección dada en el espacio k . En la figura 3.24 se muestran las parábolas para las bandas de conducción (parábola arriba) y de valencia (parábola abajo), así como un espacio entre los vértices con energía E_g , que representa la banda prohibida. Las energías de Fermi E_F y $E_{F'}$ representan el nivel más alto ocupado (para electrones) y el nivel más bajo desocupado (para hoyos), respectivamente.

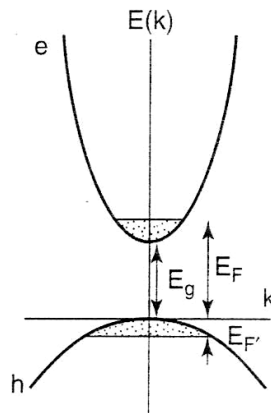


Figura 3.24 Ilustración de la aproximación de la dispersión de energía en un semiconductor en bulto.

La relación de dispersión permite que los portadores de carga ocupen cualquier estado sobre las parábolas. Podemos pensar que esto mismo ocurre para un QD; sin embargo no es así. Debido a que sólo pueden existir estados de energía discretos en un QD, esto implica que cada una de las bandas parabólicas del bulto son ahora parábolas fragmentadas en un ensamble de puntos, como se muestra en la figura 3.23c. Esto debido a la densidad de estados discretos que posee el QD, tal como se muestra en la figura 3.23d. En primera aproximación, los niveles de energía pueden ser estimados con el modelo de una partícula en un pozo de potencial [30].

Se sabe que la energía más baja para un electrón en un potencial 1D (pozo de potencial) es:

$$E_{0,1D} = \frac{h^2}{8md^2} \quad (3.27)$$

donde d es el ancho del pozo. En un QD, los portadores de carga están confinados en las tres dimensiones, con lo cual el sistema puede ser descrito como un pozo de potencial tridimensional infinito (o caja). La energía potencial es cero en cualquier parte dentro de la caja pero es infinita sobre las paredes. La forma de la caja puede ser de cualquier forma, por ejemplo esférica o cubica. Si la forma es cubica, entonces la ecuación de Schrödinger puede resolverse para cada uno de los tres grados de libertad traslacional. La solución para la energía del sistema será la suma de las energías individuales para cada grado de libertad:

$$E_{0,3D}(cubica) = 3E_{0,1D} = \frac{3h^2}{8md^2} \quad (3.28)$$

Si la caja es esférica de diámetro d , entonces la ecuación de Schrödinger puede ser resuelta introduciendo coordenadas esféricas y separando la ecuación en una parte radial y una parte que contiene el momento angular. El nivel de energía más bajo (con momento angular igual a cero) es entonces:

$$E_{0,3D}(esfera) = \frac{h^2}{2md^2} \quad (3.29)$$

El par de electrón-hoyo puede ser generado en un punto cuántico, por ejemplo, por un proceso fotoinducido. La energía mínima E_g requerida para crear un par electrón-hoyo en un punto cuántico se compone de varias contribuciones. Una de las contribuciones es la energía de la banda prohibida en bulto, $E_b(bulk)$. Otra importante contribución es la energía de confinamiento para los portadores, la cual la podemos escribir como:

$$E_{1D} = E_{1D}(e^-) + E_{1D}(h^+) \quad (3.30)$$

donde h^+ se refiere al hoyo [30]. Para partículas grandes (bulto: $d \rightarrow \infty$) E_{1D} tiende a cero. Podemos estimar la energía de confinamiento para un par electrón-hoyo en una caja esférica. Para el estado más bajo, la energía puede ser escrita como:

$$E_{0,3D}(esfera) = \frac{h^2}{2m^*d^2} \quad (3.31)$$

donde m^* es la masa reducida del par electrón-hoyo, es decir un excitón y está dada por:

$$m^* = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \quad (3.32)$$

Aquí m_e y m_h son las masas reducidas del electrón y del hoyo, respectivamente.

De acuerdo al cálculo de la energía requerida para crear un par electrón-hoyo, es necesario considerar el término de interacción Coulombiana ($E_{Coul.}$). El término E_{Coul} toma en cuenta la interacción mutua entre el electrón y el hoyo, multiplicando por un coeficiente que describe el apantallamiento de las cargas por el cristal. La fuerza del coeficiente de apantallamiento depende de la constante dieléctrica ϵ del semiconductor. Una estimación del término de Coulomb da:

$$E_{Coul} = -\frac{1.8 e^2}{2\pi\epsilon\epsilon_0 d} \quad (3.33)$$

Este término es bastante significativo debido a que la distancia promedio entre un electrón y un hoyo en un QD es muy pequeña. Ahora podemos estimar una ecuación para la brecha de energía de un QD esférico semiconductor:

$$E_{g(Dot)} = E_{g(bulk)} + E_{0,3D} + E_{Coul} \quad (3.34)$$

Insertando las ecuaciones 3.31 y 3.33 en 3.34 obtenemos:

$$E_{g(d)} = E_{g(bulk)} + \frac{\hbar^2}{2m^*d^2} - \frac{1.8 e^2}{2\pi\epsilon\epsilon_0 d} \quad (3.35)$$

Esta ecuación hace énfasis en la dependencia del tamaño. Esta aproximación básica para la brecha de energía de un QD comprende dos términos dependientes del tamaño: la energía de confinamiento, que varía como $1/d^2$, y el término de Coulomb, que varía como $1/d$. De modo que el efecto de confinamiento cuántico se vuelve el término predominante para QD muy pequeños por su dependencia de $1/d^2$ [30].

La figura 3.25 muestra la niveles de energía para el caso de un semiconductor en bulto y un QD. Cuando el semiconductor está en bulto los niveles de energía son continuos, de modo que la parábola que representa estos estados lo es también. Por otro lado, cuando el semiconductor es un QD, los niveles de energía son discretos y están sobre la misma función parabólica que en el caso en bulto. La figura 3.25 también muestra las funciones de onda asociadas a los primeros niveles de energía para una caja esférica, que se simula un QD.

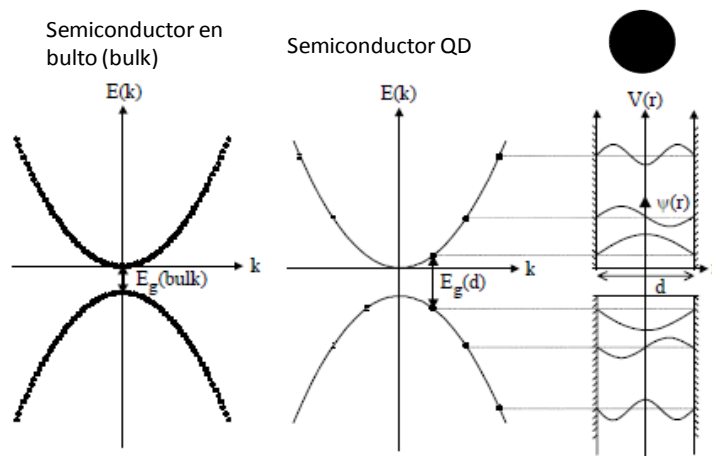


Figura 3.25 Estados discretos de energía y la función de onda asociada a cada estado para una caja esférica.

La dependencia de la brecha de energía con el tamaño del QD puede ser una herramienta útil para el diseño de materiales y así tener buen control sobre sus propiedades ópticas.

3.5 Plasmón de Resonancia del Au.

3.5.1 El Au.

EL Oro (Au) es un metal de transición con número atómico 79; fue el primer metal descubierto y explotado por los humanos. El oro en bulto, en su forma metálica, tiene una estructura de cristal cúbica centrada en la cara (fcc), un atributo que comparte con varios otros elementos metálicos dúctiles incluyendo el aluminio, la plata, el níquel, el platino y el cobre [31]. Su función de trabajo, un parámetro que es de gran interés en el contexto de su uso en dispositivos electrónicos, está dado usualmente en el rango de 4.8-5.5 eV [32, 33], con 5.3 eV un valor representativo para su uso en sistemas electrónicos moleculares [34].

Otra de sus propiedades más importante es su alta resistencia a la corrosión; esto como consecuencia de que su primer potencial de ionización es de 9.2 eV, el cual es alto en comparación con los del cobre (Cu) y plata (Ag), por ejemplo, cuyos potenciales de ionización son de 7.7 eV y 7.6 eV, respectivamente [35]. Estas propiedades junto con otras, como su reactividad química y propiedades ópticas, son originadas debido a su configuración electrónica.

El Au tiene una configuración electrónica $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$. Aquí los electrones de los orbitales $5d$ y $6s$ presentan un apantallamiento de la carga nuclear por parte de los

electrones $4f$; resultando el efecto de *contracción lantánida* (decrecimiento del radio atómico debido a fuertes apantallamientos), además de estar en el único lugar de la tabla periódica donde este efecto se superpone con los efectos relativistas. En general, tanto en metales nobles como de transición, sus propiedades están determinadas principalmente por los electrones más externos de los orbitales d y $s-p$.

Cuando se hace el tratamiento físico para obtener la estructura de bandas del metal, los electrones externos d y s son tratados conjuntamente, dando como resultado 6 bandas; 5 de las cuales son aplanadas (bandas tipo d) y están a unos pocos eV por debajo del nivel de Fermi que está dentro de la 6ta banda resultante, la cual es del tipo de electrones cuasi-libres (banda de conducción $s-p$). De este modo, en metales nobles y de transición, el umbral de las transiciones electrónicas interbanda se debe a las transiciones de los electrones d al nivel de Fermi en la banda $s-p$; estas transiciones influyen fuertemente en las propiedades ópticas de dichos metales. Además, al considerar los efectos de *contracción lantánida* y relativistas, se obtiene que el orbital $6s$ presenta una gran estabilidad y es el responsable del alto valor del primer potencial de ionización y por consiguiente, su resistencia a la corrosión [32].

Otra propiedad física que presenta el oro en bulto es el diamagnetismo (débilmente repelido por campos magnéticos), pero recientemente se han reportado resultados en los que se han medido atributos ferromagnéticos cuando su tamaño se reduce a menos a 2 nm de diámetro [36], debido a la configuración electrónica no apareada de su superficie.

3.5.2 Color del Au en bulto.

Las propiedades ópticas de los materiales ópticos no lineales pueden ser descritas por la permitividad (dependiente de la frecuencia) o constante dieléctrica [32]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (3.36)$$

donde ε_1 y ε_2 son la parte real e imaginaria, respectivamente. En metales, la constante dieléctrica es generalmente modelada usando el resultado del modelo de Drude de gas de electrones libres [37], que es la siguiente:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (3.37)$$

con su parte real ε_1 e imaginaria ε_2 dadas por:

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad \varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (3.38)$$

$$\gamma = \frac{1}{\tau} \quad (3.39)$$

donde ε_∞ es la parte real de la permitividad a alta frecuencia, ω_p es la frecuencia de plasma en bulto (o frecuencia de plasma de electrones) y γ es la constante de amortiguamiento que depende del inverso del tiempo de relajación τ , el cual está relacionada con el tiempo medio entre eventos de dispersión de los electrones [32,38].

La permitividad del modelo de Drude (ecuación 3.37) es para un metal idealizado en la ausencia de la transición interbandas; éstas se presentan en todos los metales en algún punto del UV o del espectro visible. Las transiciones interbanda son difíciles de introducir en una forma analítica simple de la función dieléctrica; un método usual para hacerlo es añadiendo uno o más términos de oscilador de Lorentz a la ecuación de Drude (3.37). Este método tiene como resultado el modelo Lorentz-Drude [37,39].

En la figura 3.26 se muestran las gráficas de la parte real e imaginaria de la función dieléctrica compleja para el Au, obtenida con la ecuación 3.37 del modelo de Drude y comparada con los valores medidos experimentalmente por Johnson and Christy [40]. Con esto se muestran los límites de validez de la ecuación de Drude.

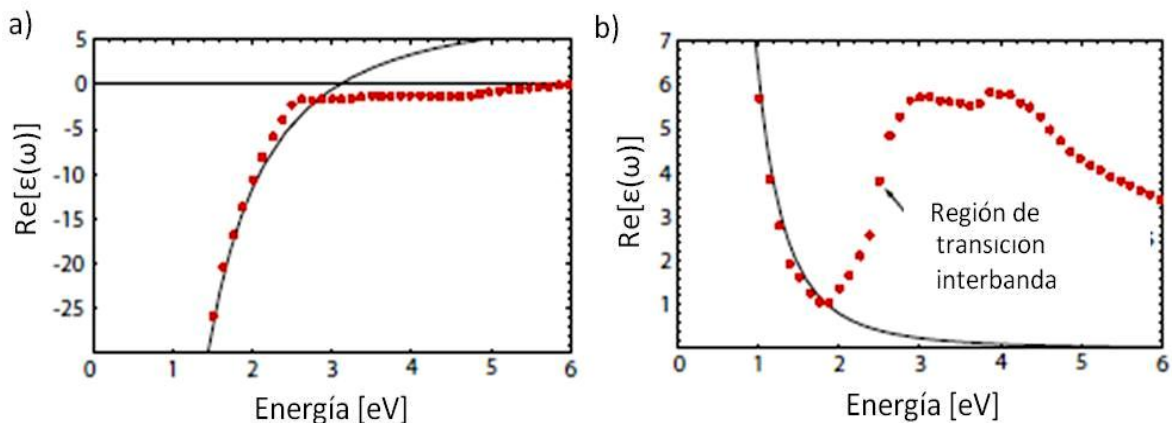


Figura 3.26 Gráficas de la parte a) real y b) imaginaria de la función dieléctrica compleja del Au. Se comparan los datos experimentales [40] (línea puntos rojos) con los valores teóricos (línea continua) obtenidos con el modelo de Drude [37].

Claramente se puede ver que a frecuencias en el visible el modelo de Drude deja de ser aplicable debido a transiciones interbanda, originando un incremento en ϵ_2 .

El fuerte color amarillo del oro en bulto es debido a un borde de banda bien definido alrededor de 2.4 eV [41], el cual corresponde a aproximadamente 500 nm, este borde no es más que el umbral de las transiciones interbanda y es causado, como vimos, por los orbitales $5d$ y $6s$. El conjunto de estas transiciones causa que la parte real de la permitividad varíe alrededor de -1 en la región de 2.5-5.0 eV (250 nm a 500 nm) aproximadamente (figura 3.26a). Esta divergencia de ϵ_1 origina un fuerte aumento en la reflectividad del metal en bulto; alrededor del 35% a 500 nm y 95% en 600 nm. Es por ello que la superficie del Au refleja el rojo, naranja amarillo y algo de verde, dando como resultado el color característico del Au; mientras que absorbe del Verde-Azul y partes del Violeta [32].

Otra de las propiedades del oro es el rápido incremento de su reflectividad en medio de la región del espectro visible (Figura 3.27) y, como en muchos metales, se extiende al infrarrojo. Esto es debido a la combinación de la posición del borde de banda y el valor de la frecuencia de plasma. En la figura 3.27 se muestra la reflectividad de algunos metales en bulto [32].

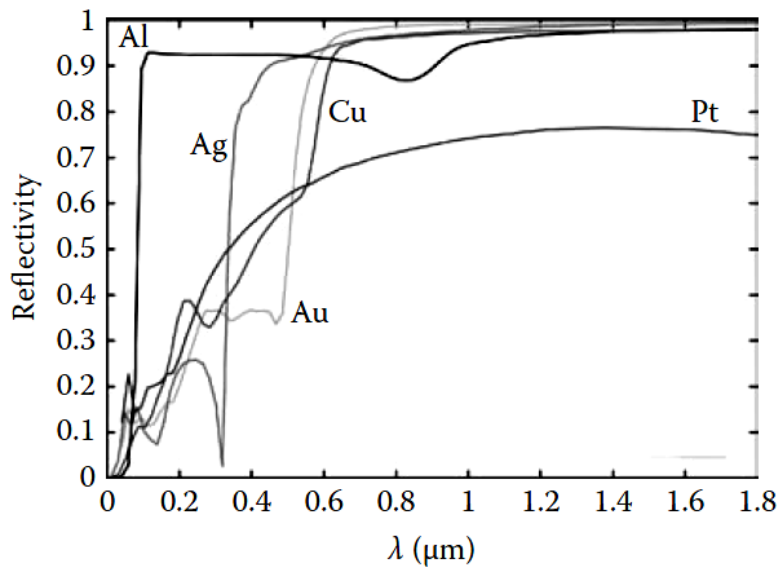


Figura 3.27 Espectro de la reflectividad de algunos metales en bulto [32]

3.5.3 Extinción óptica.

Sabemos bien que cuando se hace incidir un haz de luz blanca sobre un nanocompuesto, después de que lo atraviesa, obtendremos un espectro alterado como respuesta. Dicha respuesta contiene la información de la interacción entre la onda electromagnética y el nanocompuesto.

Para comprender este proceso, recordemos que la materia se compone de cargas eléctricas discretas, ya sea protones o electrones. De este modo, cuando la onda electromagnética incide sobre un obstáculo, las cargas comienzan a moverse debido a la presencia de este. Sabemos además que las cargas aceleradas radian energía electromagnética en todas direcciones; esta radiación secundaria es conocida como radiación *dispersada* por el obstáculo. No necesariamente se emite la energía en forma de radiación electromagnética, sino que puede ser como energía térmica (proceso de absorción electromagnética). De este modo, el obstáculo dispersa o absorbe a la onda electromagnética incidente.

De manera burda, la potencia dispersada (P_{dis}) por el obstáculo es simplemente proporcional a la intensidad incidente (I_{inc}) dada por $P_{dis} = \sigma_{dis} I_{inc}$, donde la constante σ_{dis} es la *sección eficaz de dispersión*. De igual manera para la potencia de absorción (P_{abs}) dada por $P_{abs} = \sigma_{abs} I_{inc}$, donde σ_{abs} es la *sección eficaz de absorción*. Estos dos fenómenos son los encargados de restarle potencia a la radiación, con lo cual, al otro lado del obstáculo detectamos el efecto combinado de ambos fenómenos y que es conocido como *extinción*.

Dicha potencia detectada estaría dada por $P_{ext} = P_{abs} + P_{dis}$ y por consiguiente [42]:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{dis} \quad (3.40)$$

Siguiendo este razonamiento, cuando se realizan experimentos de extinción óptica, donde hacemos incidir un haz de luz monocromática de intensidad I_{inc} sobre una muestra de espesor L , obtendremos a la salida un haz de intensidad I_{ext} , que será menor a la del haz incidente. La figura 3.28 ilustra un esquema del experimento de extinción óptica.

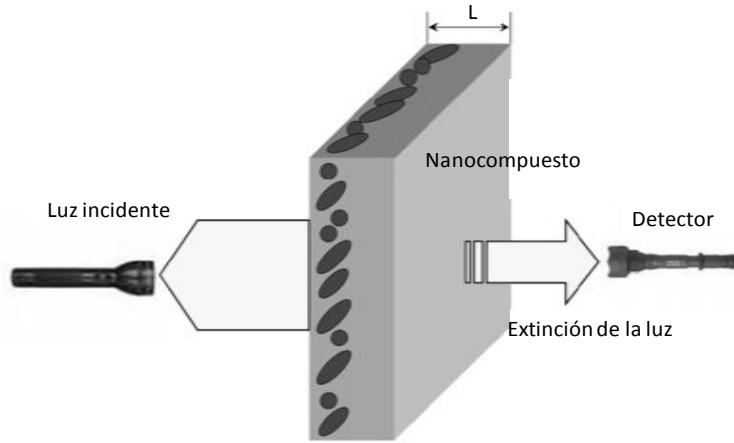


Figura 3.28 Ilustración básica del proceso de extinción óptica.

Cuando la reflexión es baja, la relación entre la intensidad incidente y la emergente es aproximada a:

$$I_{ext} = I_{inc} e^{-\alpha L} \quad (3.41)$$

donde α recibe el nombre de *coeficiente de extinción* y L es el espesor de la muestra. Dicho coeficiente depende de los procesos de interacción entre el haz y la muestra; de este modo, analizando el coeficiente de extinción óptica en función de la energía del haz incidente es posible obtener información sobre la estructura electrónica de la muestra. El coeficiente α puede asociarse con la sección eficaz de extinción σ_{ext} como [43]:

$$\alpha = C\sigma_{ext} = C(\sigma_{abs} + \sigma_{dis}) \quad (3.42)$$

donde C es una constante que depende de la densidad de las inhomogeneidades de la muestra y tiene unidades del recíproco del volumen. En nuestro caso será el número de NPs de oro por unidad de volumen y que llamaremos N .

En los experimentos de extinción óptica, la cantidad que se mide es la *densidad óptica* (ρ_{opt}) o *absorción óptica*, y se define como [43]:

$$\rho_{opt} = \log\left(\frac{I_{inc}}{I_{ext}}\right) \quad (3.43)$$

Sustituyendo 3.41 y 3.42 en 3.43 obtenemos que:

$$\rho_{opt} = \log(e)LN\sigma_{ext} \quad (3.44)$$

Hasta aquí hemos visto la relación entre la intensidad luminosa de entrada y salida cuando se realizan mediciones de extinción óptica, sin embargo, no hemos hablado mucho de las características que se obtienen de estas mediciones. Una de esas características es que podemos obtener una función dependiente de la frecuencia del haz y que se encuentra íntimamente relacionada con el plasmón de superficie de las NPs metálicas.

La figura 3.29 muestra las medidas del espectro de extinción óptica de NPs de Au y Ag con diferentes tamaños [39].

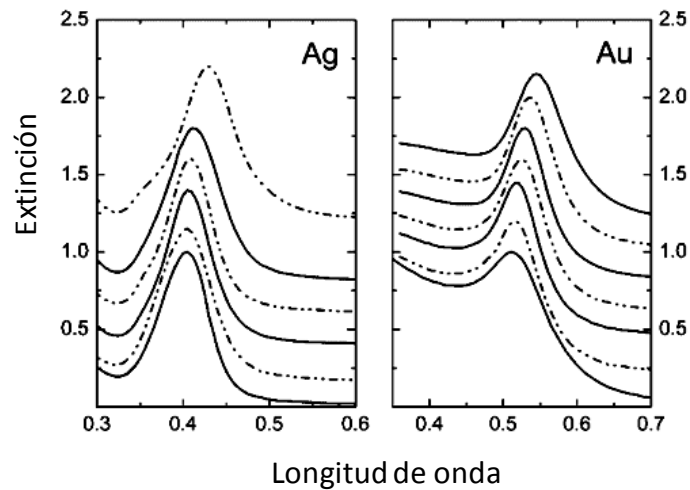


Figura 3.29 Espectros de extinción óptica de nanopartículas de Ag y Au de distintos tamaños [39].

3.5.4 Plasmón De Resonancia Del Au.

Cuando la luz interactúa con un metal, los electrones libres (o de conducción) pueden oscilar colectivamente como en un plasma, y al igual que en un plasma, estas oscilaciones poseen una frecuencia natural de oscilación; en este caso la frecuencia de plasma de los electrones viene dada por:

$$\omega_p = \left(\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.45)$$

donde N es la densidad de electrones, ϵ_0 es la constante dieléctrica en el vacío y e y m_e son la carga y la masa del electrón, respectivamente [44]. La energía cuantizada $\hbar\omega_p$ de estas oscilaciones colectivas del plasma de electrones es llamado *Plasmón*.

A diferencia del metal, en un plasma la frecuencia de plasma involucra tanto la frecuencia de electrones como de los iones positivos. De la ecuación 3.45, podemos ver

que la frecuencia de oscilación ω_p depende únicamente de su densidad de electrones libres.

Puesto que cuando una onda electromagnética incide sobre la superficie de un metal sólo tiene una profundidad de penetración limitada, menor a 50 nm para Au y Ag, sólo las oscilaciones de los electrones de la superficie son las más significativas [44,45]. Estas oscilaciones colectivas de electrones superficiales son llamadas *Plasmones de Superficie* (SPs de sus siglas en inglés). Cuando hay una interface entre un metal y un dieléctrico e incide una onda electromagnética sobre esta, sobre la interfaz se generan *Polaritones De Plasmón De Superficie*. La figura 3.30 ilustra dicho plasmón, el cual causa cargas positivas y negativas alternantes a lo largo de la superficie metálica, con la propagación de ondas de densidad electrónica del material.

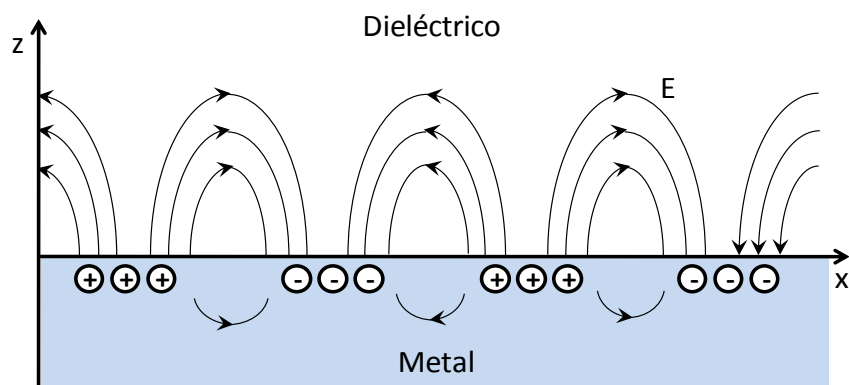


Figura 3.30 Generación del Polaritón al incidir una onda electromagnética en una interface entre metal y dieléctrico.

Por otro lado, cuando las oscilaciones de los electrones libres están confinadas, como lo es en una NP, entonces el correspondiente plasmón es llamado *plasmón de superficie localizado* (LSP o simplemente SP). En este caso, debido al pequeño tamaño de las NPs, el campo eléctrico puede provocar que los electrones libres se muevan hacia la superficie de las nanopartículas metálicas en una dirección creando un dipolo, el cual puede alterar su dirección con el cambio en el campo eléctrico (Figura 3.31). Cuando la frecuencia del plasmón dipolar es aproximadamente igual a la de la luz incidente, se alcanza una condición de resonancia, de modo que se producen interferencias constructivas y la más fuerte señal para el plasmón. Dicho fenómeno es comúnmente conocido como *resonancia del plasmón de superficie* (SPR, por siglas en inglés) para NPs metálica. Esta resonancia es principalmente observada para NPs esféricas de Au y Ag con diámetros menores a 40 nm. La figura 3.31 muestra la interacción entre el campo eléctrico de la luz incidente y los electrones libres de la NP metálica (esférica) cuyo tamaño es

menor a la longitud de onda del haz.

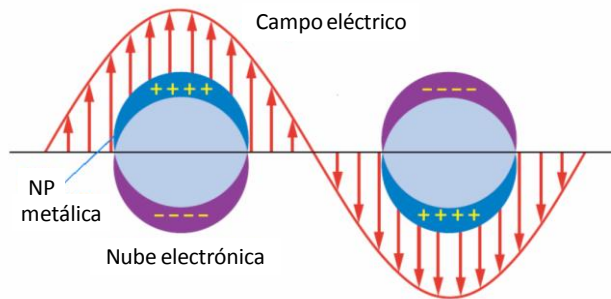


Figura 3.31 Plasmón de superficie localizado producido por la interacción entre el campo eléctrico y una NP metálica.

La frecuencia e intensidad de una resonancia del plasmón está determinada primordialmente por a) la propiedad dieléctrica intrínseca del metal, b) la constante dieléctrica del medio en contacto con el metal y c) el patrón de polarización de superficie. De modo que cualquier variación en el tamaño de la NP metálica puede alterar la causa de polarización de la superficie y la resonancia del plasmón.

Así, el espectro de extinción medido por la densidad óptica representa la superposición de la respuesta de los plasmones de superficie locales de cada NP de Au. De modo que dicho espectro de extinción representa un efecto estadístico global de los plasmones de superficie de todas las NPs y por consiguiente nos proporciona una información general de los tamaños y formas de la población de las NPs presentes en la muestra.

La interacción de una onda electromagnética con una NP puede ser entendida al resolver las ecuaciones de Maxwell. Sin embargo, sólo hay soluciones exactas de éstas para casos especiales como una esfera sólida y cáscaras esféricas concéntricas. Para otras partículas con formas geométricas más complejas, se requieren cálculos numéricos con algunas aproximaciones.

3.5.5 Propiedades ópticas de NPs metálicas.

Es bien sabido que las NPs de oro tienen un color diferente del oro en bulto. Esto es debido a la resonancia del plasmón de superficie (SPR). Cuando las NPs tiene tamaños entre 2 a 6 nm presentan un color rojo pardo, mientras que presentan un color rojo rubí cuando su tamaño está entre 10 y 20 nm [32]. En general, aún se desconoce el tamaño

para el cual ocurre la transición de cúmulo molecular a sólido. Sin embargo, como vimos, los cúmulos de metales nobles ya exhiben propiedades cuánticas a tamaños alrededor de 10 nm [46].

Como se dijo anteriormente, en el oro (y metales nobles y de transición), parte de sus propiedades ópticas son debidas principalmente a la transición de los electrones de la banda d a la banda $s-p$. Estas transiciones influyen fuertemente en las propiedades ópticas de estos materiales e interfieren con la absorción resonante de la luz de los electrones de la banda de conducción. Por ejemplo, en el Cu y el Au la energía umbral para la transición interbanda es de 2.1 eV y 2.4 eV, respectivamente, mientras que en Ag es de 3.86 eV [32]; lo que provoca que la SPR sea mucho menos intensa en Cu que el Au y Ag.

Sin embargo, se ha visto que el color de las NPs también depende de la forma y el índice de refracción del medio que las rodea. Una forma de estudio para comprender estos cambios de color es a través del plasmón de resonancia, considerando cómo es afectado por el tamaño, la forma y el medio que lo rodea. Se ha observado el corrimiento hacia el rojo de la resonancia del plasmón de NPs de Au en un orden de 15 a 20 nm cuando el radio incrementa de 5 a 50 nm [32,47], que muestra la dependencia del color en función del tamaño.

Muchas de las propiedades ópticas de las NPs metálicas pueden ser tratadas en términos de la electrodinámica clásica mediante la introducción del régimen cuasi-estático, el cual es válido sólo si el radio R de las NPs es menor que la longitud de onda λ de la luz incidente ($R/\lambda \ll 0.01$). En este régimen los efectos de retardo del campo electromagnético sobre el diámetro de las NPs son despreciables, generando así un campo que es espacialmente constante pero variable en el tiempo. Debido a esto la respuesta electrónica prácticamente se limita a la interacción dipolar eléctrica (Figura 3.32)

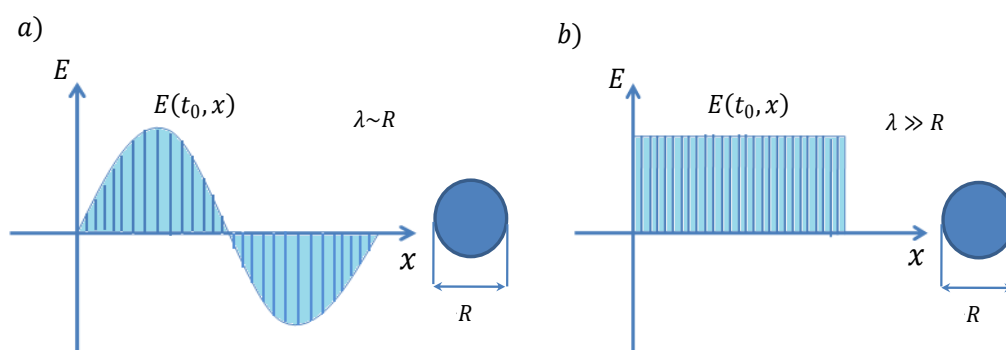


Figura 3.32 Esquema de la interacción de la luz con un nanocúmulo a) respuesta multipolar, b) respuesta dipolar.

Para luz visible el régimen cuasi-estático se refiere a nanocúmulos con diámetros inferiores a 10 nm, aproximadamente [48].

3.5.6 Respuesta cuasi-estática de nanocúmulos esféricos.

En general, cuando una onda electromagnética se propaga en un medio compuesto por NPs y un dieléctrico, en el régimen cuasi-estático, ésta no puede resolver los centros de dispersión individuales y el medio aparece como un medio homogéneo caracterizado por una función dieléctrica compleja.

Es posible aproximar la respuesta óptica de las NPs a través de dos tipos de modelos: el de islas discretas, en el cual se considera cada centro de dispersión, y el modelo de medio efectivo, en el cual se considera un centro dispersor y el resto del medio circundante se promedia en un medio homogéneo. En cuanto a la segunda aproximación, de la electrodinámica se obtiene que la constante dieléctrica efectiva $\tilde{\epsilon}$ de tal medio está dada por [47,48]:

$$\frac{\tilde{\epsilon} - \epsilon_h}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_h} = V \frac{\epsilon_m - \epsilon_h}{\epsilon_m + 2\epsilon_h} \quad (3.46)$$

donde V es la fracción de volumen que ocupan los cúmulos, ϵ_h es la constante dieléctrica del medio que rodea a los cúmulos y ϵ_m es la constante dieléctrica compleja de los cúmulos metálicos dada por $\epsilon_m = \epsilon_1 + i\epsilon_2$. Cuando se tienen pequeñas fracciones de volumen, la ecuación 3.46 se puede expandir en términos de V hasta primer orden, y dado que el coeficiente de absorción α está relacionado con la parte imaginaria de $\tilde{\epsilon}$, se obtiene [47,48]:

$$\alpha = 9V \frac{w\epsilon_h^{3/2}}{c} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_h)^2 + \epsilon_2^2} \quad (3.47)$$

donde w es la frecuencia de la luz. Podemos ver que se obtiene un máximo para el valor de w cuando se cumple la condición

$$\epsilon_1 + 2\epsilon_h = 0 \quad (3.48)$$

Este valor máximo es la *resonancia de plasmón de superficie* y su posición, ancho y forma están determinados por la función dieléctrica del metal, el tamaño, la forma y la concentración de las NPs metálicas y por la función dieléctrica del medio circundante.

Para NPs esféricas de Au (o Ag) cuyo tamaño es muy pequeño comparado con la longitud de onda del haz incidente, se presenta una resonancia de plasmón alrededor de 520 nm (400 nm para Ag) [32]. Se ha observado que cuando se incrementa el radio de las NPs, el pico de resonancia es ligeramente desplazado a longitudes de ondas mayores.

Dentro de estas características del espectro óptico, la de resonancia de plasmón de superficie está fuertemente asociado con los electrones de conducción. En gran medida, el fenómeno se puede entender como un dipolo oscilante formado por dos esferas, una compuesta de los electrones de conducción y otra formada por los núcleos iónicos, como se muestra en la figura 3.33

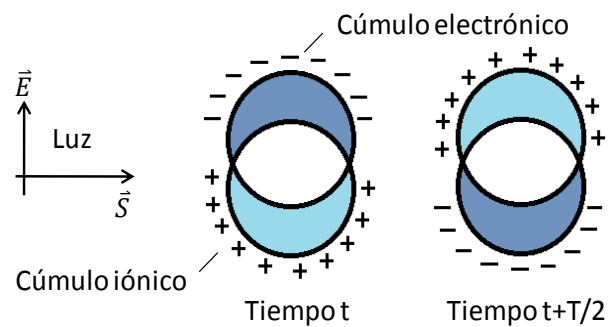


Figura 3.33 Resonancia del plasmón de superficie excitado por luz a la frecuencia $1/T$.

Un punto importante que debe ser tomado en cuenta es que, en el caso de metales nobles, las transiciones interbanda y la polarización de los electrones interiores (no conductores) también influyen significativamente en el plasmón de resonancia [46].

Por otro lado, para metales de electrones libres, como los alcalinos, la función dieléctrica está gobernada principalmente por transiciones dentro de la banda de conducción, mientras que en otros están presentes contribuciones sustanciales de transiciones interbanda (tal como se vio en la sección 3.5.1); es decir, desde bandas inferiores a la banda de conducción o desde de esta banda a niveles superiores no ocupados. Los metales nobles y de transición como el Au presentan ambos tipos de transiciones.

En general la parte real e imaginaria de la función dieléctrica, que describen la polarización y la disipación de energía, respectivamente, están mutuamente relacionados por la relaciones de Kramers-Kronig, a menudo llamadas integrales de dispersión [46].

3.5.7 Respuesta óptica de electrones libres.

Una aproximación simple que generalmente es empleada para este estudio es el modelo de Drude-Lorentz-Sommerfeld [37,46]. Este modelo supone que la respuesta macroscópica del metal puede ser obtenida del estudio de la influencia del campo externo con un solo electrón, y posteriormente multiplicar este efecto por la densidad de electrones del metal; obteniendo su respuesta macroscópica. Es por ello que en este modelo se puede considerar que tiene el mayor acoplamiento posible entre los electrones, puesto que estos actúan en fase, coherentemente ante la perturbación. Las fuerzas externas se restringen a la parte eléctrica del campo electromagnético aplicado sin correcciones al campo local.

Por simplicidad, se considera un medio isotrópico y se resuelve la ecuación de movimiento del electrón libre para obtener el momento dipolar. Haciendo uso de las ecuaciones de la electrodinámica clásica, se llega a la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (3.49)$$

Que es la misma ecuación que (3.37) para el gas de electrones libres, sólo cambia Γ , que es la constante de relajación y está relacionada con el camino libre medio del electrón l , por $\Gamma = v_f/l$, donde v_f es la velocidad de Fermi.

La constante de relajación Γ debe tener en cuenta todas las posibles interacciones de los electrones. En un metal en bulto los electrones son dispersados por los defectos de la red y por los fonones, todo eso establece un valor para Γ dependiente de la temperatura. Por otro lado, en cúmulos, los electrones al oscilar por el campo eléctrico son dispersados adicionalmente por la frontera del cúmulo. La frecuencia de estos choques de los electrones con las paredes del cúmulo se aproxima a $\Gamma_R = v_f/R$, donde R es el radio del cúmulo, lo que muestra un efecto de tamaño. Considerando la presencia de ambos fenómenos, el valor de Γ se calcula como [49,50]:

$$\Gamma = \Gamma_{bulto} + \Gamma_R = \frac{v_f}{l} + \frac{v_f}{R} \quad (3.50)$$

El efecto de tamaño sobre Γ provoca que la banda de extinción del plasmón se ensanche con la disminución de R . También puede provocar un ligero corrimiento de esta banda hacia el azul (hacia mayores energías o menores longitudes de onda). Este efecto de tamaño es muy importante, ya que no sólo permite manipular propiedades ópticas de

materiales basados en cúmulos embebidos en vidrio, sino que también es posible monitorear el tamaño de éstas a través de la siguiente expresión [50-52]:

$$R = \frac{\nu_f}{\Delta\omega_{FWHM}} \quad (3.51)$$

donde $\Delta\omega_{FWHM}$ es el ancho a la mitad de la altura máxima (en frecuencia) de la banda del plasmón, obtenido del espectro de absorción óptica.

Referencias.

1. Klaus D. Sattler, "Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots", CRC Press: Taylor & Francis Group, U.S.A. (2011).
2. Lorenzo Pavesi, Rasit Turan, "Silicon nanocrystals : fundamentals, synthesis and applications", Weinheim: Wiley-VCH (2010).
3. Lorenzo Pavesi, David J. Lockwood (Eds.), "Silicon Photonics", Springer, Germany (2004).
4. <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/si.html>
5. R. A. Devine, J. P. Duraud, E. Dooryheé, "Structure and Imperfections in Amorphous and Crystalline Silicon Dioxide", John Wiley & Sons (2000).
6. D. L. Griscom, E. J. Friebele and G. H. Sigel, Defect centers in a germanium-doped silica-core optical fiber", J. Appl. Phys. **45** (1974) 3424.
7. D. L. Griscom, "Defect structure of glasses: Some outstanding questions in regard to vitreous silica", J. Non-Cryst. Solids **73** (1985) 51.
8. Klaus D. Sattler, "Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots", CRC Press: Taylor & Francis Group, U.S.A. (2011).
9. Michael Quinten, "Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and Beyond", Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2011).
10. Sohail Anwar, M. Yasin Akhtar Raja, Salahuddin Qazi, Mohammad Ilyas, "Nanotechnology for Telecommunications", CRC Press: Taylor & Francis Group, U.S.A. (2010).
11. Charles P. Poole, Jr., Frank J. Owens, "Introduction to Nanotechnology", Wiley-Interscience, U.S.A. (2003).
12. James E. Turner, "Atoms, Radiation and Radiation Protection", WILEY-VCH Verlag, Weinheim, Germany (2007).
13. Jorge Rickards Campbell, "La Física de las Radiaciones en Materia", Dirección General de Divulgación de la Ciencia, UNAM, México D.F. (2001).
14. G. Dearnealey, Freeman, J. H. et al, "Ion Implantation", North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1973).
15. Nicholas Tsoufanidis, "Measurement and Detection of Radiation", Taylor & Francis, Washington, U.S.A. (1995).
16. Glenn F. Knoll, "Radiation Detection and Measurement", John Wiley & Sons, New York, U.S.A. (2000).
17. M. Nastasi, J. W. Mayer and J. K. Hirvonen, "Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications", Cambridge Solid State Science Series, New York, U.S.A (1997).
18. James F. Ziegler, M. D. Ziegler, J. P. Biersack, "SRIM-The Stopping and range of ions in matter", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **268** (2010)

1818-1823.

19. W. H. Bragg, R. Kleeman, "On the alpha particles of radium, and their loss of range in passing through various atoms and molecules", *Phil. Mag.* **10** (1905) 318-340.
20. Arthur Beiser, "Concepts of Modern Physics", McGraw-Hill, New York, U.S.A. (2003).
21. Alejandra López Suárez, "Estudio Comparativo de la Absorción de Hidrógeno en Ti y Ti-6Al-4V Utilizando Técnicas de Origen Nuclear", Tesis que para obtener el grado de Doctora en Ciencias, U.N.A.M (2004).
22. A. Das, T. Ferbel, "Introduction to Nuclear and Particle Physics", World Scientific Publishing, Singapore (2003).
23. Robert Martin Eisberg, "Fundamentals of Modern Physics", Jhon Wiley & Sons, Inc., New York, U. S. A. (1963).
24. W. K. Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet, "Blackscattering Spectrometry", Ed. Academic Press, New York, U. S. A. (1978).
25. C. J. Wetteland, C. J. Maggiore and J. R. Tesmer, "Applications of Accelerators in Research and Industry" (1999).
26. L. C. McDermott, K. W. Jones, H. Smotrigh and R. E. Benenson, "Elastic Scattering of Alpha Particles by O₂", *Physical Review* **118** (1960) 175-181.
27. J. L'Ecuyer, J. A. Davies and N. Matsunami, "How accurate are absolute Rutherford backscattering yields", *Nucl. Instr. Meth.* **160** (1979) 337-346.
28. J. R. Temmer and M. Nastasi, Ed. "Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis", Ed. MRS, Pensylvania, U.S.A. (1995).
29. Hans-Eckhardt Schaefer, "Nanoscience: The Science of the Small in Physics, Engineering, Chemistry, Biology and Medicine", Springer, U.S.A. (2010).
30. Günter Schmid, "Nanoparticles: From Theory to Application", Wiley-VCH Verlag, Germany (2004).
31. Gabor L. Hornyak, Joydeep Dutta, Harry F. Tibbals, Anil K. Rao, "Introduction to Nanoscience", CRC Press: Taylor & Francis Group, U.S.A. (2008).
32. Christopher Corti, Richard Holliday, "Gold: Science and Applications", CRC Press: Taylor & Francis Group, New York, U.S.A. (2010).
33. J. G. Cohn, "Selected properties of gold ", *Gold Bull.* **12** (1979) 21.
34. R. C. Hoft, N. Armstrong, M. J. Ford, and M. B. Cortie, J., Asymmetry in electron transport through molecules studied using ab initio and barrier tunneling models, *Phys: Condensed Matter*, **19** (2007) 215206.
35. H. Schmidbaur, S. Cronje, B. Djordjevic, and O. Schuster, "Understanding gold chemistry through relativity", *Chem. Phys.* **311** (2005) 151-161.
36. Y. Yamamoto, T. Miura, M. Suzuki, N. Kawamura, H. Miyagawa, T. Nakamura, K. Kobayashi, T. Teranishi, and H. Hori, "Direct observation of ferromagnetic spin polarization in gold nanoparticles", *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 116801.

37. Stefan Alexander Maier, "Plasmonics: Fundamentals and Applications", Springer, New York, U.S.A. (2007).
38. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, "Solid State Physics", (Harcourt College Publishers, New York, U. S. A. (1976).
39. Michael Quinten, "Optical Properties of Nanoparticles System: Mie and Beyond", WILEY-VCH Verlag, Weinheim, Germany (2011).
40. Johnson, P. B. and Christy, R. W. "Optical constants of the noble metals", Phys. Rev. B **6** (1972) 4370–4379.
41. S. A. Ramakrishna and J. B. Pendry, "Spherical perfect lens: Solutions of Maxwell's equations for spherical geometry", Phys. Rev. B **69** (2004) 241101.
42. Ana Lilia González Ronquillo, "Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas", Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Física), IF, UNAM, México D.F. (2007).
43. Vladimir Rodríguez Iglesias, "Caracterización y propiedades ópticas de nanocúmulos de oro y plata embebidos en sílice", Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias e Ingeniería de materiales, IIM, UNAM, México D.F. (2008).
44. Hans-Eckhardt Schaefer, "Nanoscience: The Science of the Small in Physics, Engineering, Chemistry, Biology and Medicine", Springer-Verlag, Berlin, Germany (2010).
45. Y.N. Xia, N.J. Halas, "Shape-controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures", MRS Bull. **30** (2005) 338-344.
46. U. Kreibig and M. Vollmer, "Optical Properties of Metallic Clusters", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1995).
47. Ovidio Peña, "Estudio de las Propiedades Ópticas de la Sílica de Alta Pureza Implantada con Iones de Cobre", Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias e Ingeniería de Materiales, IIM, UNAM, México D.F. (2007).
48. Jannier Roiz, "Formación de Nanocúmulos por Implantación de Metales Nobles en Sílica", Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias e Ingeniería de Materiales, IIM, UNAM, México D.F. (2004).
49. William T. Doyle, "Electrodynamic response of metal spheres", JOSA **2** (1985) 1031-1034.
50. G. W. Arnold, "Near-surface nucleation and crystallization of an ion-implanted lithia-alumina-silica glass", J. Appl. Phys. **46** (1975) 4466.
51. W. T. Doyle, "Absorption of Light by Colloids in Alkali Halide Crystals", Phys, Rev. **111** (1958) 1067.
52. M. G. Blaber, M. D. Arnold, N. Harris, M. J. Ford, and M. B. Cortie, "Plasmon Absorption in Nanospheres : A Comparison of Sodium, Potassium, Aluminium, Silver and Gold", Phys. B **394** (2007) 184.

4. Desarrollo Experimental.

4.1 Acelerador Pelletron.

Para poder llevar a cabo este trabajo, primero se deben introducir las nanopartículas (NPs) de Au y de Si en la matriz de sílice. Esto se lleva a cabo por medio de la implantación de iones (sección 3.1).

La implantación y el análisis RBS se realizaron utilizando el acelerador *Pelletron* modelo 9SDH-2 del instituto de Física de la UNAM (IFUNAM). El Pelletron es un acelerador electrostático tipo tandem de 3 MeV que puede entregar 300 μA en la terminal [1], construido por la *National Electrostatics Corporation*.

El acelerador Pelletron del IFUNAM está compuesto básicamente por las siguientes partes: dos fuentes de iones, un acelerador, líneas de vacío dirigidas a las cámaras de análisis e implantación y una consola de control; a través de ésta se puede tener un perfecto control sobre cada parte del acelerador. En la figura 4.1 se ilustra dicho acelerador y algunos de sus componentes esenciales [2].

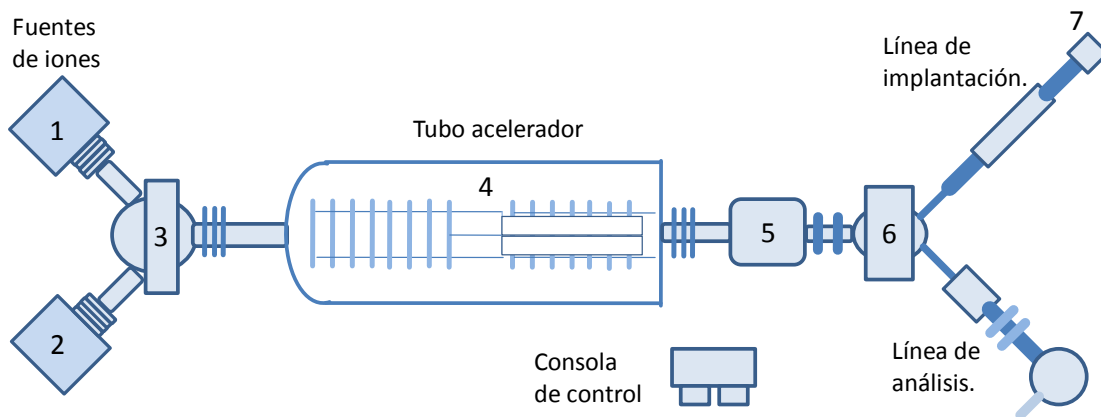


Figura 4.1 Esquema del acelerador Pelletron del IFUNAM con algunos de sus componentes principales.

El acelerador cuenta con dos fuentes de iones negativos: una llamada *SNICS* (Secondary Negative Ions by Cesium Sputtering) para acelerar iones provenientes de materiales sólidos (1 en la figura 4.1), y una fuente de radio frecuencia (*NEC Alphasross*) para gases (2 en la figura 4.1). Ambas fuentes están a 30° y -30° respecto al eje del acelerador [3].

En la fuente SNICS, el material del cual se obtendrán los iones a acelerar es colocado en un cátodo. Éste se encuentra bajo una atmósfera de vapor de cesio, que bajo la influencia de un potencial, produce erosión iónica en el cátodo; de este modo se desprenden átomos del cátodo, que al intercambiar carga con el cesio se convierten en iones negativos. Los iones negativos adquieren una primera aceleración o preaceleración por medio de una diferencia de potencial. Posteriormente, un electroimán llamado inyector (3 en la figura 4.1), desvía el haz de partículas hacia la etapa de aceleración de iones, es decir, hacia el tubo acelerador o simplemente acelerador. Éste último se encuentra dentro de un tanque metálico (4 en la figura 4.1) y está inmerso en una atmósfera de hexafluoruro de azufre (SF_6) que le permite alcanzar grandes diferencias de potencial sin correr el peligro de que se produzcan descargas.

En la figura 4.2 se muestra el sistema acelerador en el interior del tanque metálico.

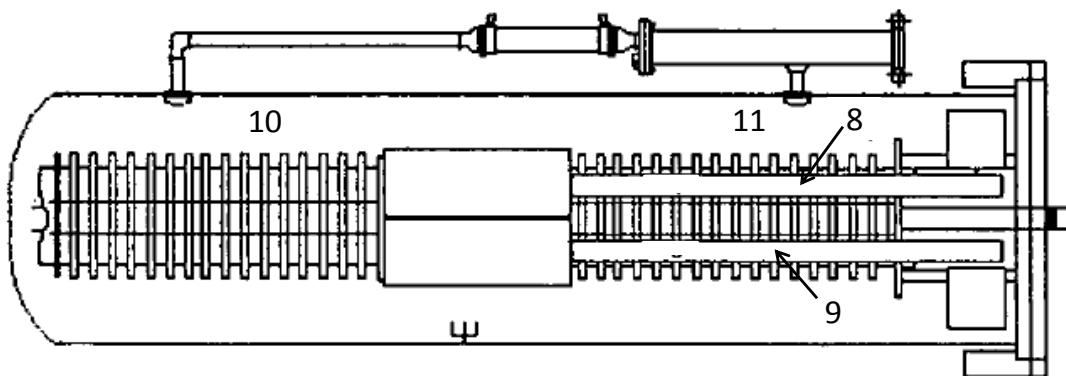


Figura 4.2 Esquema del Pelletron y el interior del tubo acelerador [3].

El sistema acelerador consiste de un sistema de dos cadenas de eslabones (*pellets*) unidos entre sí con elementos aislantes (8 y 9 en la figura 4.2), que transportan la carga inducida y la depositan en la terminal de alto voltaje que se encuentra en el centro. A partir de esta terminal y hacia ambos extremos se encuentran una serie de anillos conductores (10 y 11 en la figura 4.2) interconectados por resistencias, con los cuales el potencial va aumentando en cada anillo hasta llegar a la terminal. De esta manera, los iones negativos desviados por el electroimán inyector son acelerados por los anillos de la izquierda (10 en la figura 4.2) hacia la terminal de alto voltaje. Dentro de la terminal de alto voltaje, cargada positivamente, los iones entran a un dispositivo llamado *stripper* y mediante una atmósfera de nitrógeno son despojados de dos o más electrones convirtiéndose en iones positivos (Figura 4.3).

De modo que cuando estos iones positivos salen del *stripper* son repelidos por la terminal de alto voltaje y entran a la segunda etapa de aceleración.

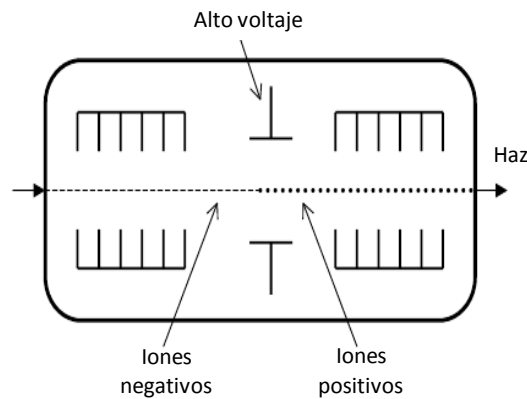


Figura 4.3 Vista esquemática de la sección de alto voltaje y el *stripper* del acelerador Pelletron.

Los iones que salen del acelerador son dirigidos hacia un cuadrupolo (5 en la figura 4.1), el cual tiene la función de enfocar el haz de iones saliente; posteriormente éstos pasan por un imán deflector (6 en la figura 4.1) que los desvía de acuerdo a su carga y a su masa hacia cualquiera de las líneas de salida del acelerador. El Pelletron cuenta con varias líneas para diferentes usos. Las líneas más utilizadas son para el análisis de materiales por medio de las técnicas RBS, ERDA, PIXE y NRA; mientras que otra de las líneas se emplea para la implantación de iones. Todas las líneas y conductos por los que se mueven los iones se encuentran al vacío para evitar que pierdan energía debido a choque con partículas del aire.

La línea de implantación del Pelletron cuenta con un sistema de barrido formado por un sistema de dos placas (dos verticales y dos horizontales) que producen un campo eléctrico variable que permite realizar un barrido sobre la muestra y obtener una implantación homogénea. Con este sistema de barrido es posible irradiar de forma uniforme blancos de hasta 25 cm² localizados en una cámara de implantación al vacío.

La figura 4.4 muestra la ilustración del barredor de haz así como el sistema completo de implantación. En este sistema, el imán inyector y el imán deflector permiten seleccionar particularmente los iones con los que se desea irradiar la muestra. De manera que sólo llegan a la cámara de implantación los iones de un solo elemento; incluso en algunos casos es posible seleccionar un isótopo determinado de un elemento dado.

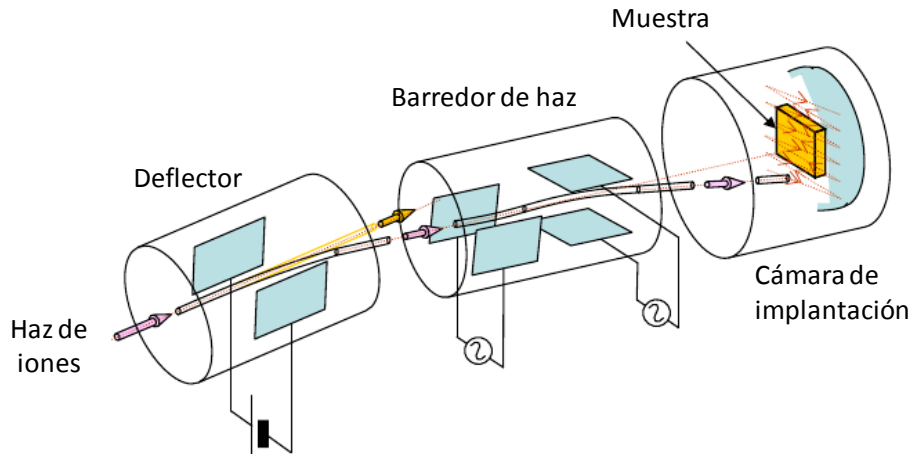


Figura 4.4 Ilustración del sistema completo de implantación y de la estructura del barredor de haz del Pelletron.

4.2 Implantación Iónica.

4.2.1 Cámara de implantación iónica.

La implantación iónica se lleva a cabo dentro de la cámara de implantación, la cual se encuentra conectada directamente con el acelerador (con el mecanismo descrito en la sección anterior) y con una bomba de vacío. Cuenta con un sistema de válvula que permite aislarla del acelerador, de modo que no se pierda el vacío en todo el sistema y así poder cambiar las muestras a implantar.

Dentro de la cámara de implantación, la muestra se monta sobre una platina de aluminio que puede inclinarse a varios ángulos θ_i ; ésta permite que los iones penetren en diferentes direcciones con respecto a la superficie de la muestra. La platina se encuentra aislada eléctricamente de la cámara y conectada a un integrador de corriente que permite medir la dosis de implantación en función del área irradiada y la carga de iones.

La figura 4.5 muestra el sistema de montaje dentro de la cámara de implantación.

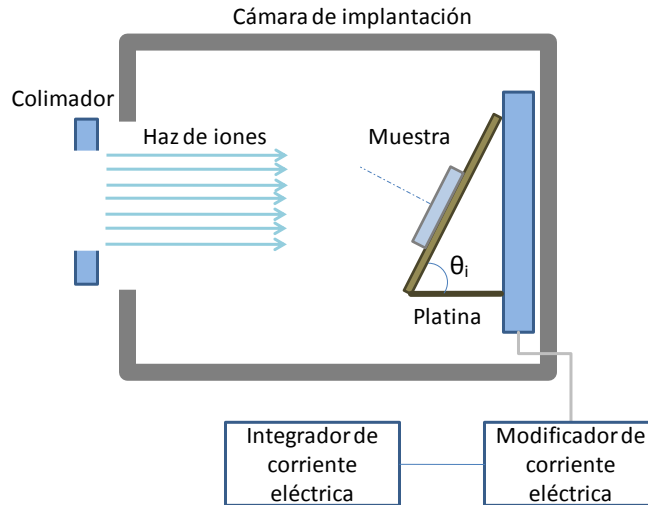


Figura 4.5 Esquema de la cámara de implantación.

Si Q es la cantidad de carga total integrada durante la irradiación de la muestra, entonces la cantidad total de iones N que incide sobre la zona de irradiación (platina y muestra) es:

$$N = \frac{Q}{qe} \quad (4.1)$$

donde e es la carga eléctrica fundamental y q es el estado de carga del ion, por ejemplo, en el caso del Au, podría ser +1,+2,..

Si consideramos que la implantación es uniforme, entonces podemos obtener la densidad areal de iones implantados sobre la muestra, simplemente dividiendo el total de iones entre el área de la superficie de la muestra (A). De este modo la afluencia de la muestra queda como:

$$\phi = \left(\frac{N}{A}\right) \cos(\theta_i) \quad (4.2)$$

4.2.2 Procedimiento de implantación iónica.

El proceso de implantación se realizó de manera individual para cada muestra. Cada una fue colocada con la superficie perpendicular al haz de iones; es decir, con $\theta_i = 0$; el vacío generado dentro de la cámara de implantación fue del orden de 10^{-7} torr, y se mantuvo a temperatura ambiente.

El proceso de generación de nanopartículas de Si y Au fue el siguiente:

- 1) Implantación de iones de Si en el sustrato de sílice.
- 2) Tratamiento térmico para producir las nanopartículas de Si.
- 3) Implantación de iones de Au en el sustrato de sílice.
- 4) Tratamiento térmico para producir las nanopartículas de Au.

La primera fase de la implantación sobre el sustrato de sílice se realizó con iones Si^{+2} a una energía de 1.5 MeV y una fluencia de $\phi \approx 2.5 \times 10^{17}$ iones/cm². Posteriormente se llevó a cabo el tratamiento térmico (sección 4.3) para generar las NPs o QDs-Si.

La segunda implantación se llevó a cabo con iones Au^{+2} a distintas energías, con el fin de producir muestras cuyas distribuciones de Si y Au estuvieran a diferentes distancias. Las condiciones experimentales de ángulo de implantación, presión y temperatura fueron $\theta_i = 0$, 10^{-7} torrs y temperatura ambiente, respectivamente. Aquí debemos aclarar hacemos referencia a la temperatura que rodea a la cámara de implantación, ya que como sabemos, no es posible controlar la temperatura en la muestra durante el proceso de implantación.

Una de las muestras (etiquetada como M1), se mantuvo sin la implantación de Au para tenerla como referencia y poder comparar el cambio óptico producido al implantar los iones de Au en las demás muestras (etiquetadas como M2, M3, M4 y M5).

La tabla 4.1 muestra la energía y la fluencia de los iones Au^{+2} implantados en cada muestra.

Muestra	Energía Iones Au^{+2} [MeV]	Afluencia (ϕ) $\times 10^{16}$ [iones/cm ²]
M2	1.5	8.500
M3	2.0	8.850
M4	3.0	6.458
M5	4.0	8.500

Debemos tener en cuenta que la fluencia de los iones de Au durante la implantación se pretendía que fuera la misma para todas (datos en la tabla 4.1), sin embargo, por alguna inestabilidad del Pelletron, la fluencia de iones de Au fue menor para la muestra M4 durante la implantación.

Una vez que se realizó la segunda implantación se llevó a cabo un segundo

tratamiento térmico para generar las NPs de Au y nuclear los defectos producidos durante la implantación. Los procesos de tratamiento térmico y el equipo usado se describen en la siguiente sección.

4.3 Tratamiento Térmico.

4.3.1 Horno.

Después de cada implantación (tanto de iones Si^{+2} como de Au^{+2}) fue necesario hacer un tratamiento térmico sobre las muestras para conseguir que se formaran las islas o NPs de Si y Au, así como para nuclear los defectos producidos durante la implantación. El sistema utilizado para dicho proceso fue un horno marca Thermolyne 79300. Éste consiste en un tubo de cuarzo de 3.85 cm de diámetro interno y 115 cm de largo que se coloca dentro de un horno que calienta a los gases que circulan a través de él. Para facilitar la introducción y el retirado de las muestras, el tubo cuenta con una conexión de metal desmontable que permite colocarlas. Con este sistema se puede utilizar un solo tipo de gas o una combinación de ellos, además de que es posible usar diferentes flujos para cada uno. Las muestras que se someten al tratamiento térmico son colocadas en el centro dentro del tubo, el cual se encuentra a presión atmosférica debido a que el material del tubo no permite generar vacío. La figura 4.6 muestra un esquema del sistema empleado durante el tratamiento térmico.

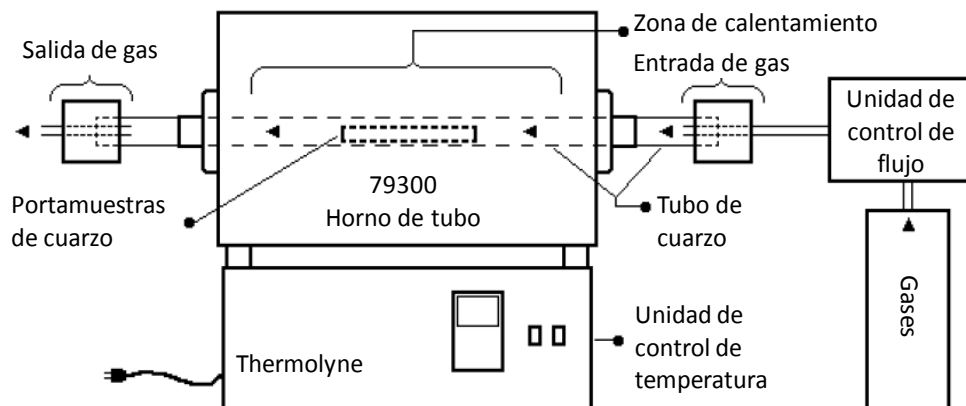


Figura 4.6 Esquema del sistema de calentamiento.

4.3.2 Proceso de tratamiento térmico o recocido.

Debido a que hubo dos procesos de implantación iónica para cada muestra (excepto para la muestra testigo), fue necesario hacer dos tratamientos térmicos; uno para generar las NPs de Si y el otro para generar las NPs de Au.

El primer tratamiento térmico realizado para todas las muestras (después de la implantación con iones Si^{+2}) consistió en calentarlas a una temperatura de 1100°C durante una hora bajo una atmosfera reductora (carente de oxígeno), esto para evitar que se generara oxidación con el silicio. La atmosfera reductora consistió en una mezcla de hidrógeno y nitrógeno. Para poder obtener esta atmosfera dentro del tubo, el flujo del sistema permanece abierto durante una hora a temperatura ambiente; pasado este tiempo se inicia el calentamiento.

El tratamiento térmico consiste básicamente en tres periodos que son: inicio de calentamiento de unos pocos minutos (rampa de calentamiento), seguido por un periodo de temperatura constante donde se toma el tiempo de calentamiento y finalmente el periodo de enfriamiento que puede durar varias horas. La duración de estos tiempos depende de la temperatura que se desee alcanzar.

El segundo tratamiento térmico (excepto para la muestra testigo) se llevó a cabo calentando las muestras a 1100°C durante una hora bajo una atmosfera oxidante; ésta última consistió en aire. En este caso no hay flujo y solamente se deja el sistema con el aire atmosférico fluyendo a través de las muestras.

4.4 Experimento RBS.

4.4.1 Cámara de análisis RBS.

Los componentes de la cámara de análisis donde se efectuaron los experimentos son los siguientes: colimador del haz, detector de radiación, sistema electrónico asociado al detector, sistema de vacío asociado a la cámara y portamuestras.

Las señales producidas por el detector son amplificadas en el sistema electrónico del detector compuesto por el preamplificador y el amplificador, posteriormente son enviadas a un analizador multicanal y por último a una computadora, donde se forman los espectros RBS de la muestra.

El portamuestras tiene capacidad para albergar varias muestras de las dimensiones empleadas en este estudio. El ensamble del portamuestras permite que éste se mueva en las tres direcciones espaciales gracias a la ayuda de un goniómetro, lo que permite que la muestra pueda analizarse en distintas posiciones. Este movimiento puede realizarse de manera manual desde la cámara o de manera automatizada desde la consola de control.

Dentro de la cámara, tanto el portamuestras como el detector o detectores pueden colocarse con distintas geometrías, lo cual permite realizar diferentes espectrometrías. La figura 4.7 ilustra la estructura de cámara de análisis RBS, así como los componentes de ésta.

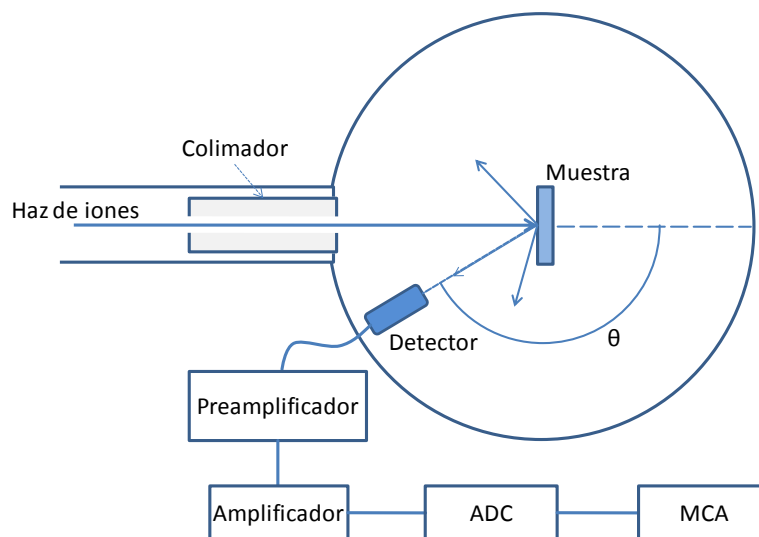


Figura 4.7 Vista superior y esquema de la cámara de análisis para la espectroscopía RBS y sus componentes electrónicos.

4.4.2 Procedimiento para realizar la espectroscopía RBS.

Para obtener la distribución de los iones de Au implantados en las placas de sílice, así como la composición elemental de la muestra, se empleó la técnica de espectroscopía RBS (Sección 3.3), usando la línea de análisis del acelerador del Pelletron del IFUNAM.

Los iones que se emplearon como proyectiles fueron iones de ${}^4\text{He}^{+2}$ a un energía de 3.045 MeV. En este caso, el haz de iones provenientes del acelerador se mantiene fijo en el espacio y sus dimensiones se controlan mediante un colimador circular, el cual reduce el área transversal del haz.

En este estudio se utilizó un colimador con una abertura de 2 mm de diámetro. Posteriormente, este haz colimado incide sobre la muestra, la cual es colocada de manera que su superficie sea perpendicular a la dirección del haz; es decir, con la normal de la superficie paralela a la dirección del haz. (Figura 4.7)

Después de que el haz incide sobre la muestra, éste es retrodispersado en muchas direcciones (sección RBS). Para detectar los iones retrodispersados en una determinado dirección, se empleó un detector de estado sólido de barrera superficial colocado a un ángulo de $\theta=167^\circ$ respecto a la dirección del haz.

Cuando los iones retrodispersados son detectados por el detector, cada uno genera una cantidad de carga eléctrica proporcional a la energía de la partícula retrodispersada. Posteriormente, esta carga eléctrica es integrada y transformada en un pulso eléctrico por medio del preamplificador. La señal que sale de ésta pasa a un amplificador, el cual produce un pulso cuasi-gaussiano con una altura proporcional a la energía del ion detectado. Este nuevo pulso ahora es recibido por un convertidor de señal analógico a digital (ADC) y por último, cada pulso convertido es acumulado en el analizador multicanal (MCA), donde se genera el espectro RBS.

Una vez que se cuenta con los espectros RBS, éstos se analizan con el programa SIMNRA, el cual presenta la gran ventaja de poder incorporar secciones eficaces No-Rutherford, que para este caso fueron necesarias para simular la parte correspondiente al oxígeno.

EL programa SIMNRA calcula y simula espectros RBS considerando como base algunas características propias del material, la calibración y los parámetros experimentales, de manera que genera un espectro teórico. Éste se compara con el espectro experimental y se va refinando gradualmente hasta obtener la máxima similitud entre ambos espectros. Cuando esto sucede, se considera que la composición del material ha sido determinada y se procede a la extracción de datos para un análisis estadístico.

4.5 Sistema Experimental Para Estudios de Fotoluminiscencia.

4.5.1 Descripción del sistema.

Para poder llevar a cabo las medidas de fotoluminiscencia de las muestras se empleó el siguiente sistema óptico montado en el Laboratorio de Foto-Óptica del CCADET (Centro de

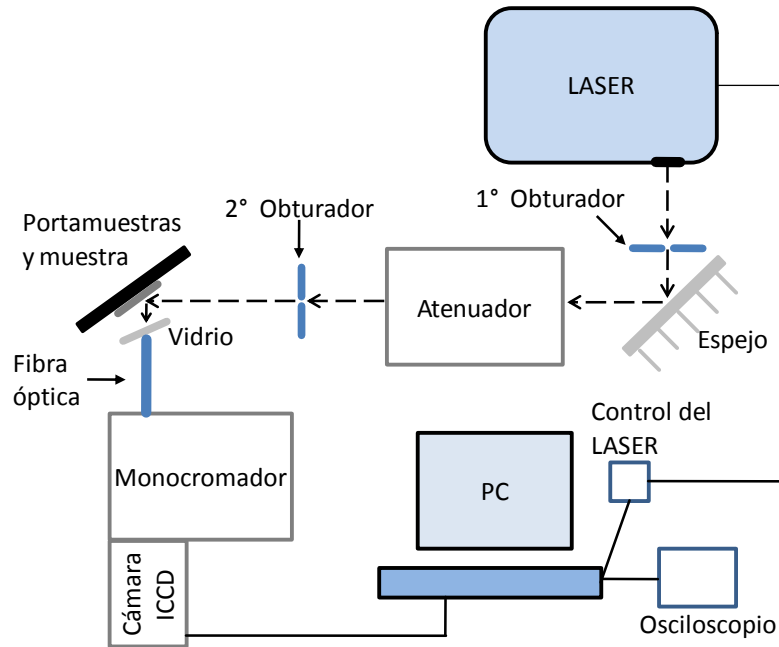


Figura 4.8 Esquema del sistema óptico empleado para los experimentos de fotoluminiscencia montado en el CCADET, UNAM.

El láser empleado es un láser pulsado de alta potencia con emisión a 248 nm (*Lambda Physics, Compex 102*); lo que significa que no emite un haz continuo, sino pulsos de luz. Con base a trabajos anteriores, los pulsos empleados fueron de 30 ns con una frecuencia de $\nu = 5 \text{ Hz}$; es decir, 5 pulsos cada segundo. De modo que se tienen 200ms entre cada pulso (figura 4.9).

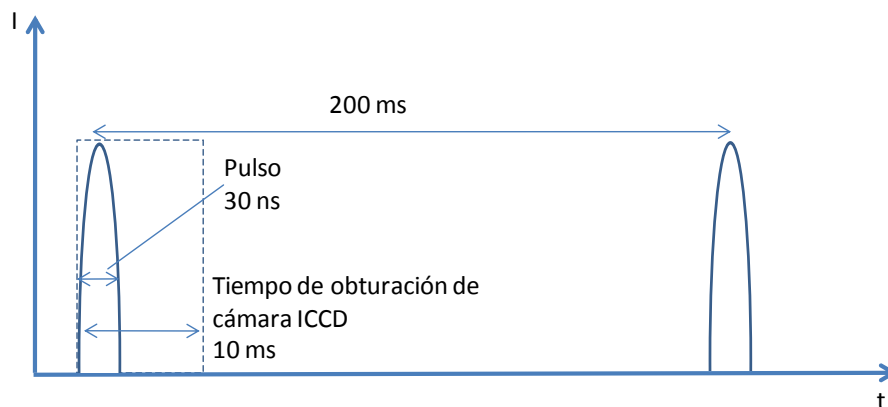


Figura 4.9 Ilustración de las diferencias de tiempo entre pulsos del láser y el tiempo de obturación de la cámara ICCD.

Todo el equipo, excepto el láser, se encuentra montado sobre una mesa de aire. Dado que el láser posee un *spot* (diámetro de láser) triangular muy grande, se coloca frente a él un obturador de 1 cm de diámetro, aproximadamente. Delante de éste se encuentra un espejo especial que es transparente a la luz visible y sólo refleja el UV. De este modo, el haz con longitud de onda en el UV es re-direccionado a un atenuador, el cual está compuesto de placas de cuarzo que permiten variar la atenuación por medio de unos tornillos externos. A la salida del atenuador, se coloca otro obturador, que a diferencia del anterior, es mecánico. Éste puede tener una abertura de 3 cm a 2 mm de diámetro; la abertura empleada para este obturador fue la mínima: 2 mm de diámetro.

Las muestras se colocan sobre una base, la cual cuenta con un mecanismo muy sofisticado que permite hacer variaciones muy finas en las tres direcciones espaciales. Sobre ésta, se colocan el porta-objetos con las muestras sostenidas a una determinada altura, de modo que el láser incida sobre una de ellas y posteriormente se mueve hacia las demás.

Después de interactuar el haz del láser con las muestras, los Si-QDs producen una señal fotoluminiscente. La señal luminiscente proveniente de la muestra se colecta con una fibra óptica, que se encuentra sobre un sistema que le permite moverse sobre las tres direcciones, con el fin de ajustarlo en la dirección de máxima emisión. La fibra óptica conduce el haz emitido por la muestra a un monocromador, conectado a un detector. Éste es una Cámara ICCD muy sensible, de 1024p x 1024p, y que puede hacer mediciones en tiempos de hasta 2 ns y detectar longitudes de onda en el rango de 210-1100 nm. Sin embargo, no es posible hacer una medición completa de todo el rango, sino que lo hace por ventanas, donde cada ventana alcanza a ver 170 nm en el espectro (Figura 4.10).

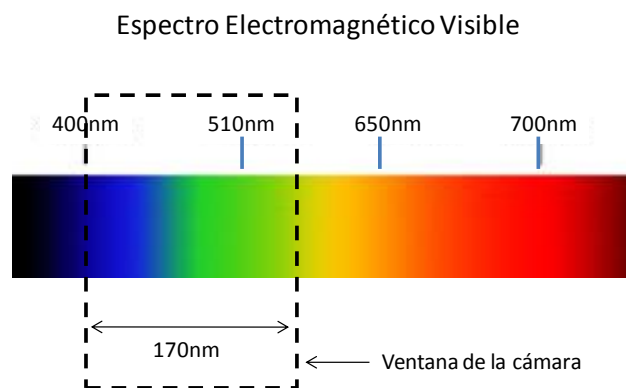


Figura 4.10 Ilustración de la ventana de visión de la cámara ICCD.

Por último, la cámara ICCD envía la señal a un osciloscopio y a una computadora. El osciloscopio es necesario debido a que debe ajustarse el tiempo de salida del pulso del láser con el tiempo de abertura del obturador de la cámara; es decir, deben sincronizarse; de lo contrario la cámara podría abrir el obturador en un intervalo de tiempo entre pulsos y no registraría nada (figura 4.9). En la computadora se tiene un software especial que controla el tiempo de obturación, la posición de la ventana de la cámara y un sistema con el que se registra el espectro emitido. El control del láser se encuentra conectado también a la PC, lo que permite ajustar la sincronización de la cámara con el láser.

4.5.2 Medición de la fotoluminiscencia.

Las medidas de fotoluminiscencia se realizaron de la siguiente manera.

1. Las muestras se colocaron sobre el portamuestras como se muestra en la figura 4.11.

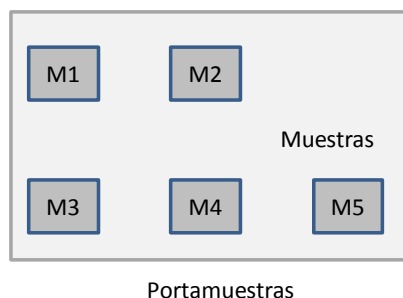


Figura 4.11 Esquema del montaje de las muestras sobre el portamuestras.

2. El portamuestras se ajustó en la posición adecuada gracias a su sistema móvil; de tal manera que el haz del láser incidió sobre el centro de la muestra M1 y posteriormente sobre cada una de las demás muestras. El orden del análisis fue el siguiente: M1, M2, M3, M4 y M5.
3. El tiempo de obturación de la cámara fue de 10 ms (figura 4.9). Dado que la ventana de la cámara sólo puede ver 170 nm, se barrió el espectro en varias ventanas; cada una centrada en 380 nm, 515 nm, 660 nm, 795 nm y 930 nm. Para cada ventana los espectros medidos se fueron sumando hasta llegar a 100 cuentas, esto con el fin de obtener una sección del espectro bien definida. De manera que para cada muestra se generaron 5 archivos, cada uno con una sección del espectro total de la muestra. La suma de los espectros fue realizada por el software al instante de su medición y de manera automatizada después de haber introducido los parámetros adecuados.

4.6 Medición de la Absorción Óptica.

4.6.1. Equipo de medición.

Uno de los métodos para poder detectar la resonancia del plasmón de superficie (SPR) es por medio de la medición de la absorción de las muestras (Sección 3.5.3), y para poder llevarlo a cabo se empleó un espectrofotómetro UV-visible de doble haz (modelo *Jasco 630*) del IIM, UNAM y una PC. El esquema del sistema se muestra en la figura 4.12.

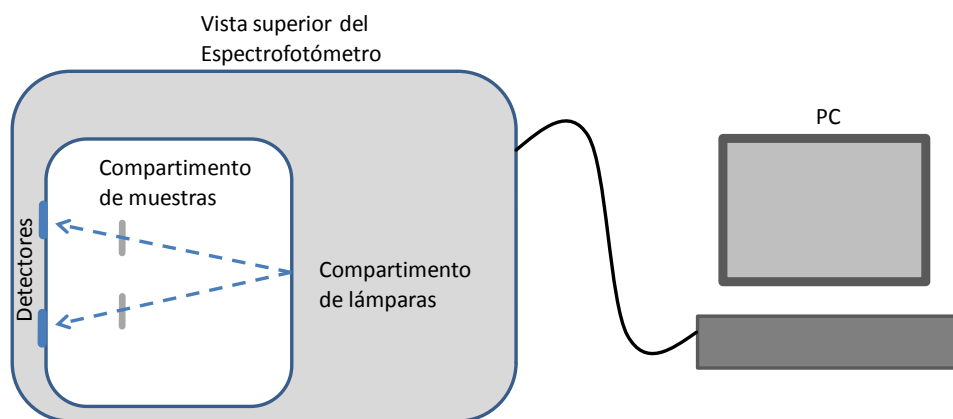


Figura 4.12 Esquema básica del espectrofotómetro.

Este espectrofotómetro cuenta con un sistema que permite hacer un barrido en un intervalo de longitudes de onda desde el UV hasta el infrarrojo. Dentro del espectrofotómetro hay un compartimento de muestras, en uno de los portamuestras se coloca la muestra testigo (muestra sin Au, M1) y en el otro la muestra a analizar (muestras con Au). Los portamuestras cuentan con un orificio que permite el paso de la luz de las lámparas a los detectores. Básicamente, el mecanismo para el análisis de absorción es el siguiente: desde el compartimento de lámparas se genera el haz de luz y se hace incidir sobre cada muestra, éstos atraviesan las muestras y llegan al detector. Por último, la señal es enviada a la PC donde se obtiene el espectro de absorción. De este modo se compara el haz que atraviesa la muestra testigo y el haz que atraviesa la muestra de análisis; es decir, la transmitancia de ambas muestras.

El control sobre el espectrómetro se da a través de la PC con el software que tiene incluido. En este se pueden controlar el intervalo de longitud de análisis, entre otros parámetros.

Referencias

1. J. B. Schroeder, C. W. Howell y G. A. Norton, "A New 3 MV Tandem Pelletron System", Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. **B 24-25**, (1987) 763-766.
2. Vladimir Rodríguez Iglesias, "Caracterización y Propiedades Ópticas de Nanocúmulos Elongados de Oro y Plata Embebidos en Sílice", Tesis que para obtener el grado de Doctor en Ciencias e Ingeniería de Materiales, IIM, UNAM, México D.F. (2008).
3. Raúl Arturo Espejel Morales, "Estudio de la Radiación de SiO₂ con Si y Au y sus efectos fotoluminiscentes y de Absorción Óptica", Tesis para obtener el título de físico, FC, UNAM, México D.F. (1998).

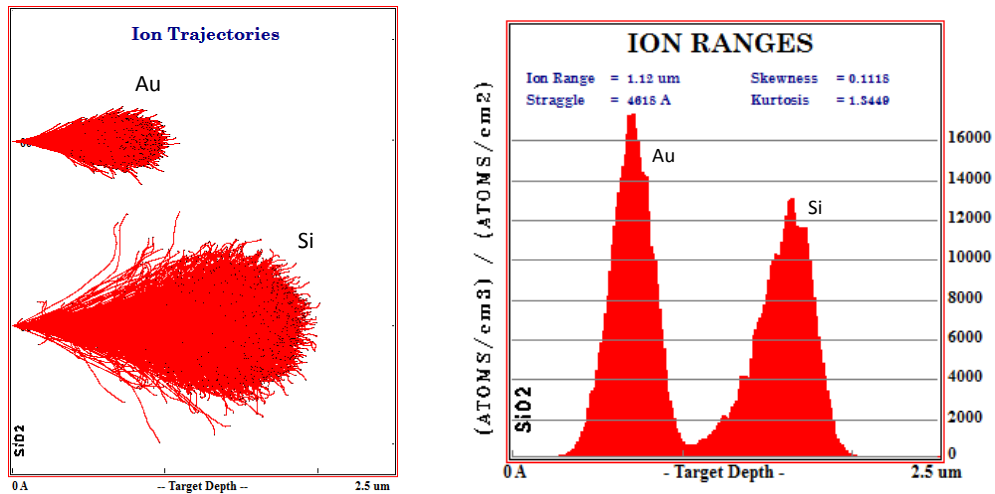


Figura 5.3 Simulación con SRIM de la implantación de iones de Au a 3.0 MeV y Si a 1.5 MeV sobre SiO_2 .

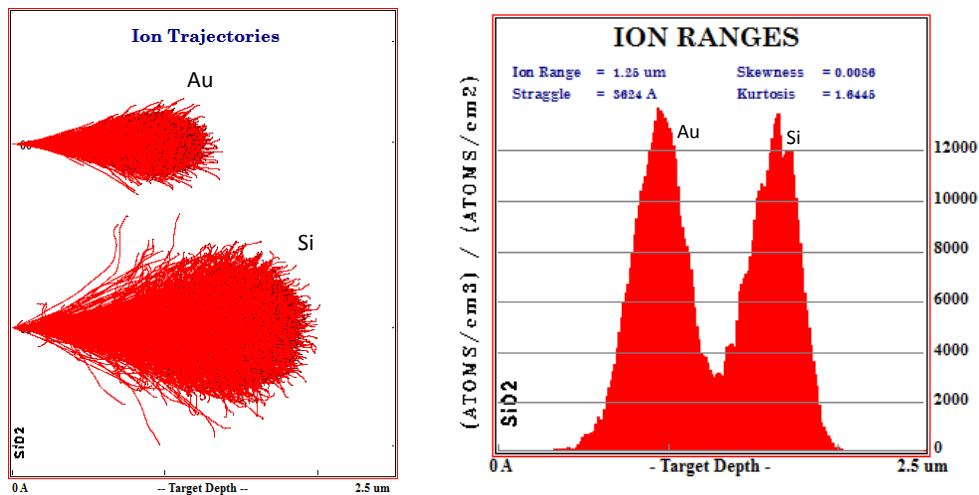


Figura 5.4 Simulación con SRIM de la implantación de iones de Au a 4.0 MeV y Si a 1.5 MeV sobre SiO_2 .

A partir de estas simulaciones se obtuvo la siguiente tabla de datos.

Tabla 5.1 Datos de la implantación de iones de Si y Au sobre cuarzo (SiO_2) obtenidos de las simulaciones con SRIM.

Si			Au			
Profundidad de implantación [μm]	Dispersión	Rango de implantación [μm]	Energía de implantación [MeV]	Profundidad de implantación [μm]	Dispersión [μm]	Rango de implantación [μm]
1.64	0.203	1.38	1.5	0.360	0.065	0.44
1.64	0.203	1.36	2.0	0.471	0.083	0.57
1.64	0.202	1.36	3.0	0.700	0.117	0.72
1.64	0.203	1.36	4.0	0.931	0.147	0.98

5. Resultados y Discusión.

5.1 Simulaciones con SRIM.

Usando el software SRIM se simularon las implantaciones realizadas en este trabajo. Primero se simuló la implantación de iones de Si sobre cuarzo (SiO_2), posteriormente la implantación de iones de Au sobre el mismo blanco. En cada simulación los iones de Si tuvieron una energía de 1.5 MeV mientras que los iones de Au tuvieron distintas energías, las cuales quedaron determinadas por las energía de implantación reales. Estas simulaciones se muestran en las siguientes figuras, mismas que ya fueron expuestas y explicadas en la sección 3.2.5.

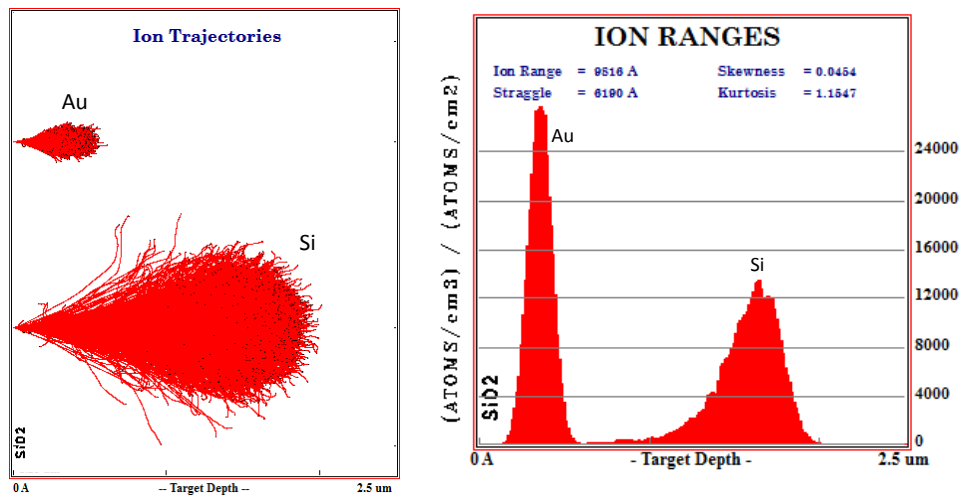


Figura 5.1 Simulación con SRIM de la implantación de iones de Au a 1.5 MeV y de Si a 1.5 MeV sobre SiO_2 .

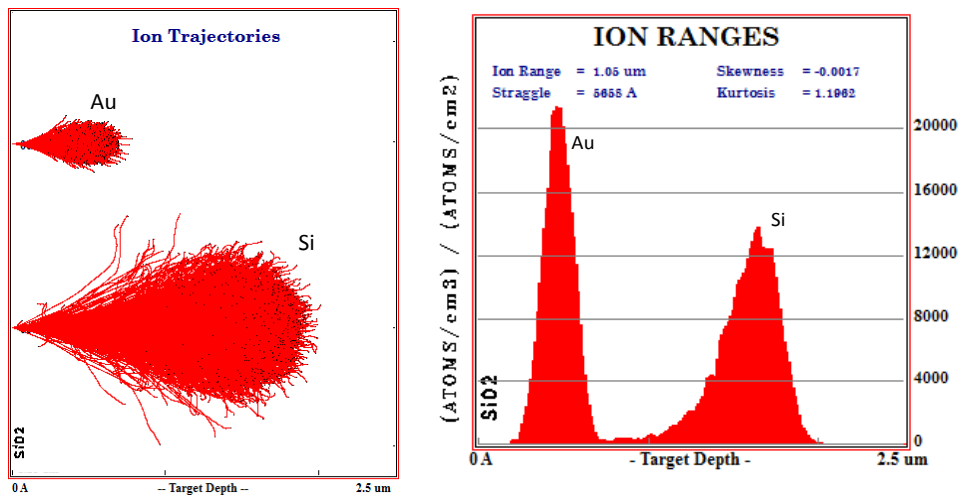


Figura 5.2 Simulación con SRIM de la implantación de iones de Au a 2.0 MeV y Si 1.5 MeV sobre SiO_2 .

De esta tabla podemos observar que la profundidad de implantación de los iones de Si varía muy poco, como era de esperarse, ya que la energía y el blanco fueron los mismos.

Por otro lado, para los iones de Au en los que sí se varió la energía, podemos observar que a mayor energía, mayor profundidad de implantación. Esto es debido a que a mayor energía, menor es el poder de frenado, y de la ecuación 3.13:

$$R_L(E_0) = \int_{E_0}^0 \left(-\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (5.1)$$

Vemos que mientras menor sea el poder de frenado, mayor es el alcance del ion, que es lo que arrojan los datos de la tabla 5.1 para los iones de Au. Esto mismo nos ayuda a entender por qué el rango de implantación crece cuando la energía aumenta, y lo podemos ver de la siguiente manera. Cuando el poder de frenado es pequeño significa que el ion incidente tiende a frenarse de manera más lenta, lo cual indica que hay mayor probabilidad de que el número de interacciones entre el ion y el blanco aumente, provocando que el rango de implantación también aumente.

Como se dijo anteriormente, la profundidad de implantación de los iones de Si se mantiene invariante mientras que la de los iones de Au aumenta conforme la energía se incrementa; esto nos indica que los picos de los perfiles de implantación de los iones de Si y Au se van acercando más, como se puede apreciar en las figuras 5.1 – 5.4; lo que indica que la distancia entre los iones de Au y los iones de Si va disminuyendo. Incluso podemos apreciar de las figuras 5.3 y 5.4 que hay una pequeña región en la que los ambos iones se encuentran mezclados.

A partir de los datos de la tabla 5.1 podemos graficar la distancia entre los picos de las distribuciones de Au y de Si, que simplemente corresponden a la profundidad de implantación. En la figura 5.5 se muestra dicha gráfica, en la cual se debe aclarar que para las distribuciones de Au se graficó profundidad de implantación contra energía de implantación, mientras que para las distribuciones de Si solo se consideró la profundidad de implantación, debido a que todos los iones de Si fueron implantados a 1.5 MeV. De otra manera, si se grafica considerando el eje X, se tendrían todos los puntos de Si sobre una línea vertical paralela al eje Y, lo que dificultaría observar la variación de la distancia entre los picos de las distribuciones.

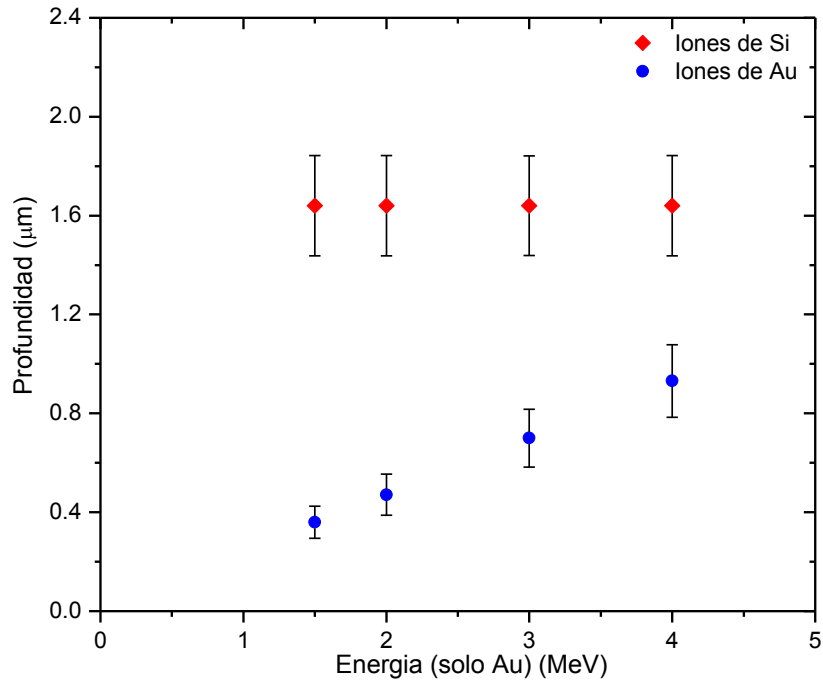


Figura 5.5 Gráfica de las profundidades entre los picos de las distribuciones de Au y de Si.

En la figura 5.5 observamos que la profundidad de implantación de los iones de Si es invariante, mientras que la profundidad de los iones de Au se va acercando a la del Si a medida que la energía de implantación de los iones de Au aumenta. Esto indica que en el sistema que se implantó con iones de Au a 4 MeV, la distancia entre iones de Si y Au es la más pequeña; incluso en la figura 5.4 a una profundidad de $1.3 \mu m$ aproximadamente, se presenta el traslape entre las distribuciones, lo que resulta en una pequeña zona con una gran mezcla de iones de Si y Au; por lo que en esta zona las distancias entre iones de Au y de Si es todavía mucho menor.

5.2 Implantación y RBS.

Para obtener la composición de las muestras, así como el perfil de concentración del oro implantado en la matriz de SiO_2 , se utilizó la técnica analítica de origen nuclear RBS. Con esta técnica de análisis también fue posible obtener la afluencia del Au y su distribución dentro del material en función de la profundidad.

Para analizar los datos de los espectros RBS arrojados por el Pelletron se empleó el software SIMNRA, *versión 6.06*. Con éste fue posible graficar los datos obtenidos del acelerador y posteriormente simular los espectros de retrodispersión de cada muestra

introduciendo los parámetros experimentales.

El primer paso en el análisis de los espectros RBS fue calibrar el sistema de detección, para lo cual se utilizó una muestra testigo de SiO_2 . Se identificaron los canales donde se presentó la retrodispersión en superficie del oxígeno y del silicio. Posteriormente se calculó la energía de retrodispersión de las partículas alfa después de interactuar con los átomos de silicio y de oxígeno. Esta energía se calcula utilizando las ecuaciones (3.14) y (3.15). Una vez que se tienen el número de canal y la energía de retrodispersión para cada elemento, se graficaron estos datos y se ajustó una recta. Los valores de la pendiente y la ordenada al origen de la recta obtenida representan la energía por canal y el offset de la calibración, respectivamente, los cuales son introducidos al software para obtener la calibración del sistema de detección.

Una vez que se cuenta con los datos de la calibración, es posible analizar la composición elemental de cada una de las muestras. Para ello es necesario introducir al programa SIMNRA los parámetros experimentales, como son la energía y el ángulo de incidencia de las partículas alfa, el ángulo de retrodispersión, además de la composición teórica de la muestra. Después de esto, el programa nos arroja una primera aproximación del espectro RBS; sin embargo, el primer resultado no siempre se aproxima al espectro experimental, por lo que es necesario variar la concentración teórica de la muestra. Para esto el software SIMNRA nos permite hacerlo empleando capas (donde una capa atómica es igual 1×10^{15} átomos/cm²) en las cuales variamos la concentración de cada elemento presente en la muestra. Sin embargo, cuando toda la muestra pose la misma composición (SiO_2 , GaAs, etc.), basta emplear una sola capa con la concentración adecuada de los elementos presentes y hacer que su espesor abarque toda la muestra.

Finalmente cuando ambos espectros coinciden, significa que hemos encontrado la composición real de la muestra y se da por finalizada la simulación. Por lo tanto, ahora es posible hacer un análisis sobre la composición de la muestra y obtener su perfil de concentración; utilizando estos mismos datos es posible obtener la afluencia de los elementos implantados, por lo que con ellos se calculó la afluencia del oro.

El software SIMNRA tiene la ventaja de permitirnos exportar los datos para luego emplearlos en algún software de análisis de datos. Nosotros utilizamos el software *Origin 8* para analizar los datos y graficar los espectros RBS de cada muestra. Los espectros RBS experimental y simulado de cada muestra se muestran a continuación.

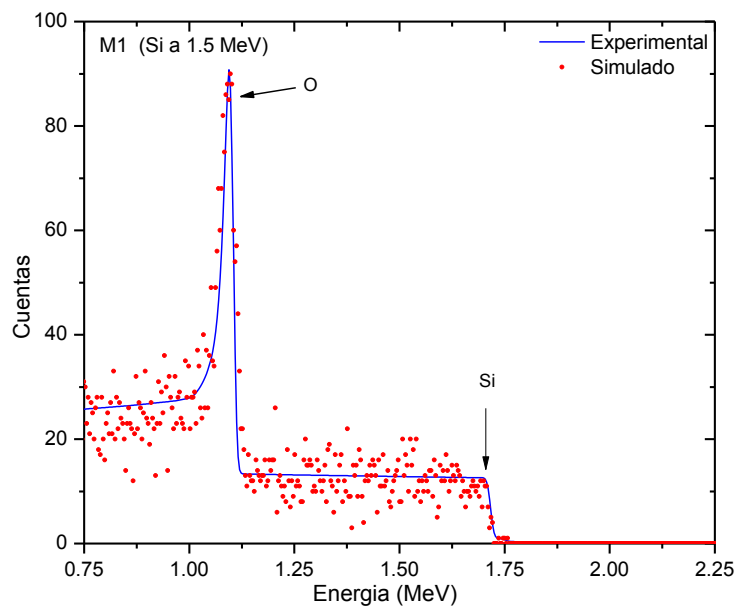


Figura 5.6 Espectro RBS experimental y simulado de la muestra testigo.

La figura 5.6 muestra el espectro RBS de la muestra testigo. En ella se observan los dos elementos primiciales (O y Si) presentes en la muestra de SiO_2 . El gran pico de oxígeno que se observa en todos los espectros RBS se debe a que la sección eficaz de este elemento se incrementa al utilizar como energía de incidencia una energía de resonancia del oxígeno (sección 3.3.2), que en es de 3.045 MeV; de esta manera el elemento incrementa su sensibilidad y se observa un pico.

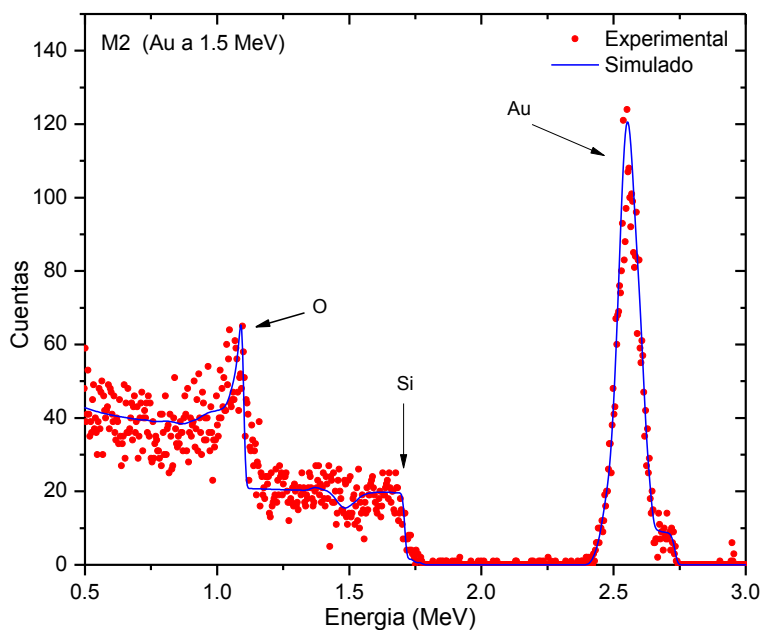


Figura 5.7 Espectro RBS experimental y simulado de la muestra M2 con energía de implantación de Au a 1.5 MeV.

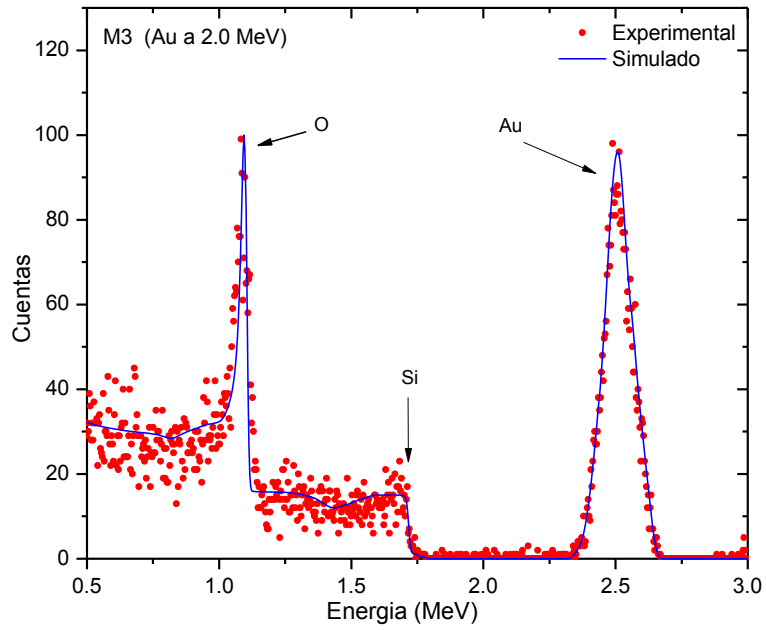


Figura 5.8 Espectro RBS experimental y simulado de la muestra M3 con energía de implantación de Au a 2.0 MeV.

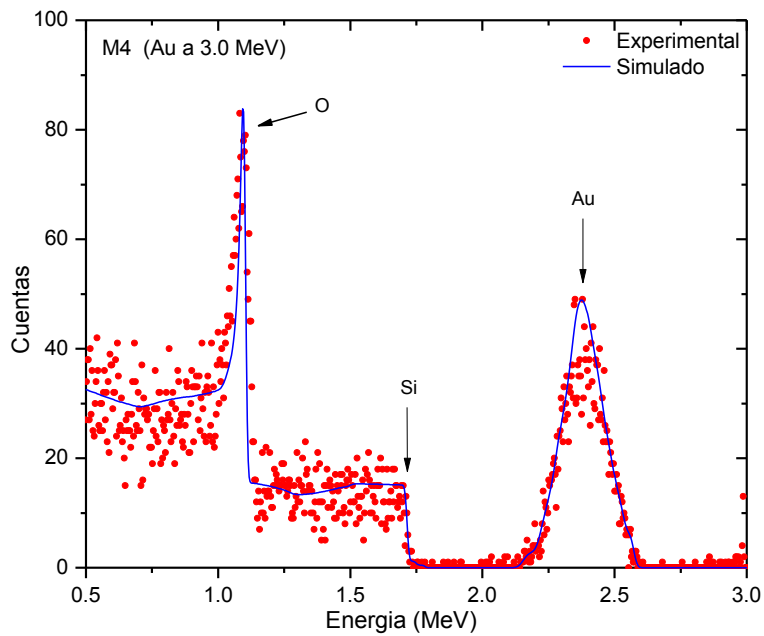


Figura 5.9 Espectro RBS experimental y simulado de la muestra M4 con energía de implantación de Au a 3.0 MeV.

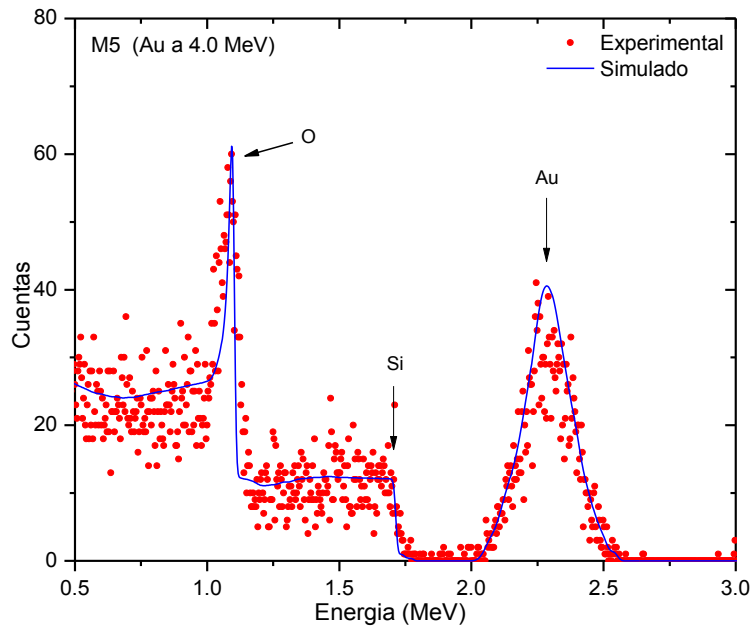


Figura 5.10 Espectro RBS experimental y simulado de la muestra M5 con energía de implantación de Au a 4.0 MeV.

En los espectros de las muestras M2-M5 (Figura 5.7 – Figura 5.10) podemos observar que además de los elementos que componen la matriz (O y Si), también se presenta una distribución a energías mayores. Este pico se origina como consecuencia de la retrodispersión de las partículas α debido a la presencia de las NPs de Au, y se localiza a energías de retrodispersión más altas, pues las partículas α pierden menos energía al interactuar con los átomos de Au de la muestra.

Los espectros que contienen Au se simularon de la misma manera que el espectro de la muestra testigo; es decir, se utilizaron las mismas condiciones experimentales en el programa SIMNRA. Para poder simular la parte del espectro debido al Au, la distribución correspondiente a este elemento se dividió en capas, todas con el mismo espesor. En cada capa se varió la concentración de Au hasta lograr que el espectro simulado tuviera la mayor semejanza con el espectro experimental. A partir de estas concentraciones fue posible obtener los perfiles de concentración del Au en cada muestra, así como la profundidad de la implantación.

La manera de obtener el perfil de concentración del Au fue la siguiente: dado que la distribución se simuló por medio de capas, en éstas se introdujeron determinadas concentraciones de Au hasta lograr que el espectro simulado y el experimental coincidieran. Dado que la concentración total está normalizada a 1, sólo bastó multiplicar la concentración de Au por 100 para obtener la concentración.

Por otro lado, para obtener la profundidad de implantación se empleó el espesor de las capas. Esto fue de la siguiente manera, la primera capa que separa la región de Au del resto del espectro, es la de mayor espesor y contiene únicamente SiO_2 , por lo tanto, las partículas α deben atravesar este espesor para encontrarse con las NPs de Au y luego retrodispersarse. Dado que el espesor de las capas se mide en $\text{átomos}/\text{cm}^2$, para determinar la profundidad se divide el espesor entre la densidad, en este caso del SiO_2 , lo que da como resultado la profundidad a la cual comienza la distribución de Au. Añadiendo este resultado al espesor de la siguiente capa (ya dividida entre la densidad del SiO_2), se obtiene la profundidad para esta última. Este mismo procedimiento se aplica sobre el resto de las capas hasta obtener la profundidad de todas.

Finalmente ya es posible obtener el perfil de concentración de Au de cada muestra en función de la profundidad, dichos resultados se muestran en las siguientes figuras.

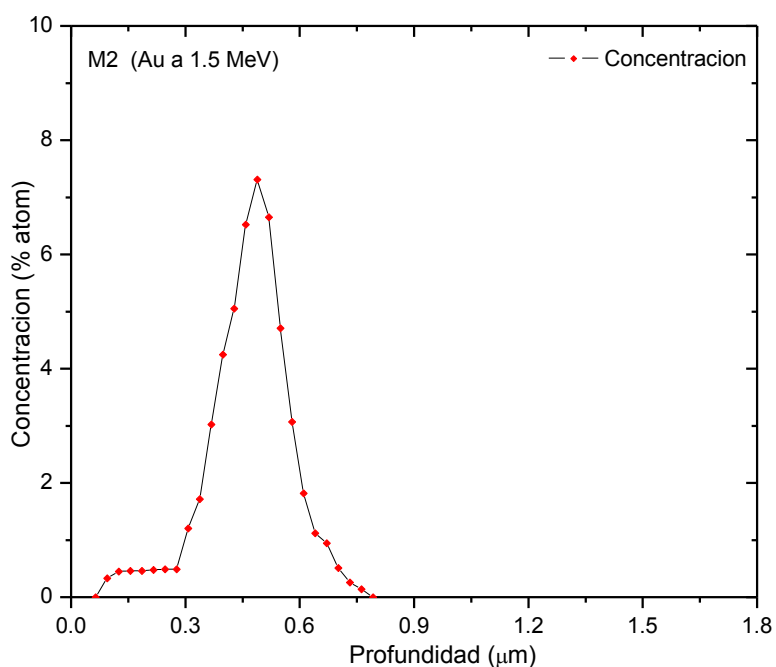


Figura 5.11 Perfil de concentración de Au en función de la profundidad de la muestra M2 con energía de implantación de 1.5 MeV.

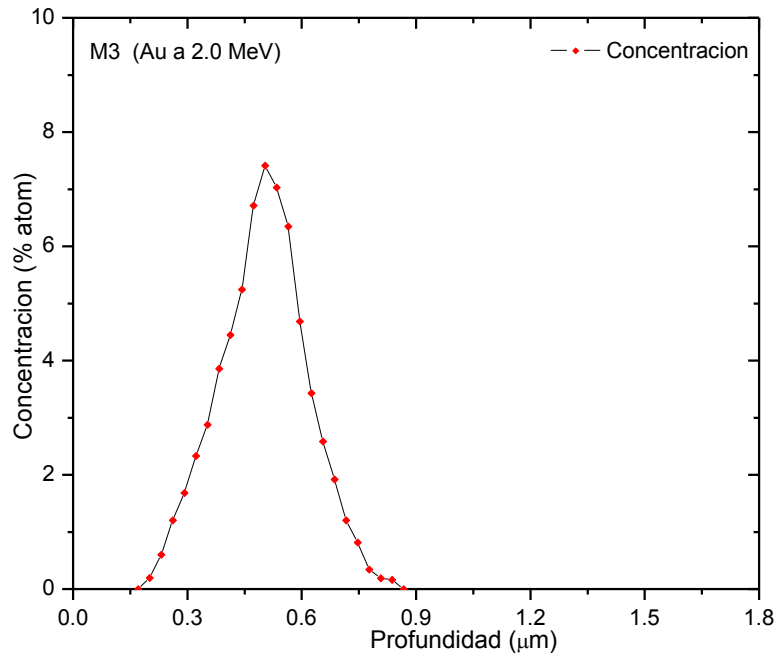


Figura 5.12 Perfil de concentración de Au en función de la profundidad de la muestra M3 con energía de implantación de 2.0 MeV.

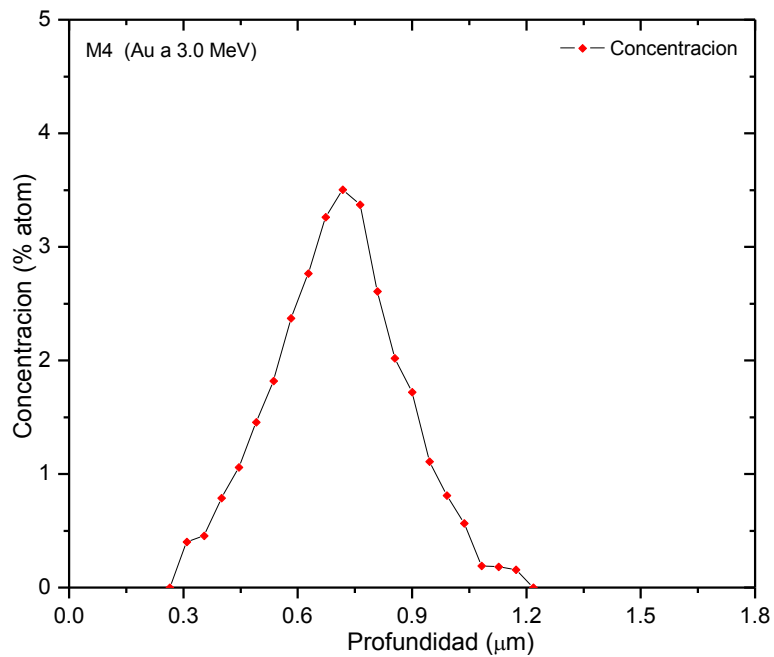


Figura 5.13 Perfil de concentración de Au en función de la profundidad de la muestra M4 con energía de implantación de 3.0 MeV.

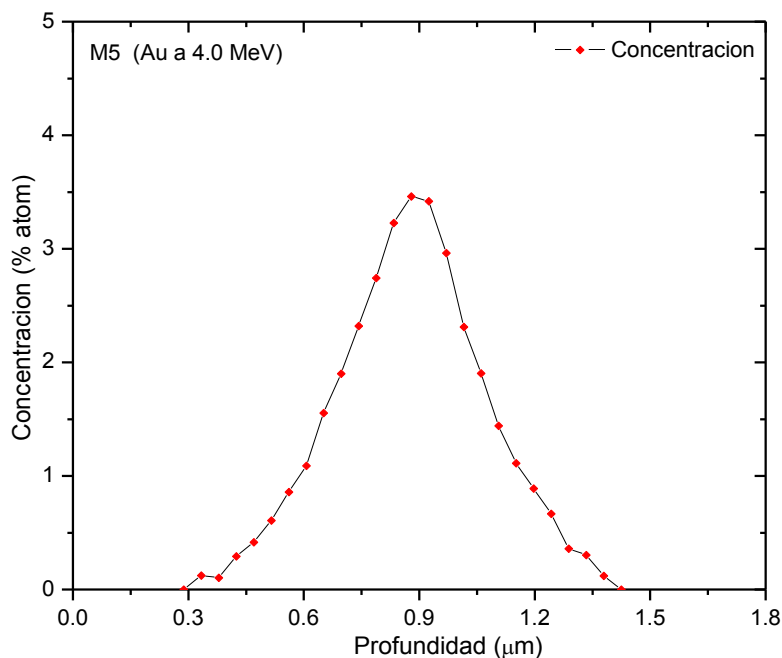


Figura 5.14 Perfil de concentración de Au en función de la profundidad de la muestra M5 con energía de implantación de 4.0 MeV.

Con los mismos datos empleados para obtener el perfil de concentración, se pudo medir la afluencia (ϕ) de Au en cada muestra. Esta se obtuvo de la siguiente manera: para cada capa se multiplica su densidad areal por la concentración de oro presente en esta; la suma de todas resulta el valor de la afluencia de Au para esa muestra. Este método es más directo, por llamarlo así, ya que no se tiene que recurrir a un sistema de medición de corriente que suele ser no tan efectivo cuando se trabaja con aislantes o semiconductores, como es este caso.

Posteriormente se empleó software *Origin 8* para analizar los datos y hacer un ajuste de curva al perfil de concentración. Se propuso una curva de distribución gaussiana o normal debido a la similitud que presenta esta con el perfil de concentración; para comprobar que efectivamente sigue una distribución normal se empleó la *prueba de bondad de ajuste χ^2* (también llamada chi cuadrada o Ji cuadrada y se describe en el apéndice B) que es realizada automáticamente por el software. Este ajuste nos permitió estimar la profundidad media así como la desviación estándar (σ) o dispersión, la cual nos dice cuánto tienden a alejarse los valores respecto del valor central, que en este caso sería el valor de máxima concentración.

Estos resultados se presentan en las siguientes figuras, donde además de presentar la curva ajustada para cada perfil de concentración, se anexa la región de los espectros RBS donde se encuentra implantado el Au. Resulta oportuno aclarar que en las figuras donde

se grafica *Número de cuentas vs Energía*, se tuvo que invertir el eje de las abscisas para poder compararlo directamente con la gráfica de *Concentración % vs Profundidad*, pues en los espectros RBS, una energía menor corresponde a una mayor profundidad; es decir, los átomos superficiales aparecen a energías mayores.

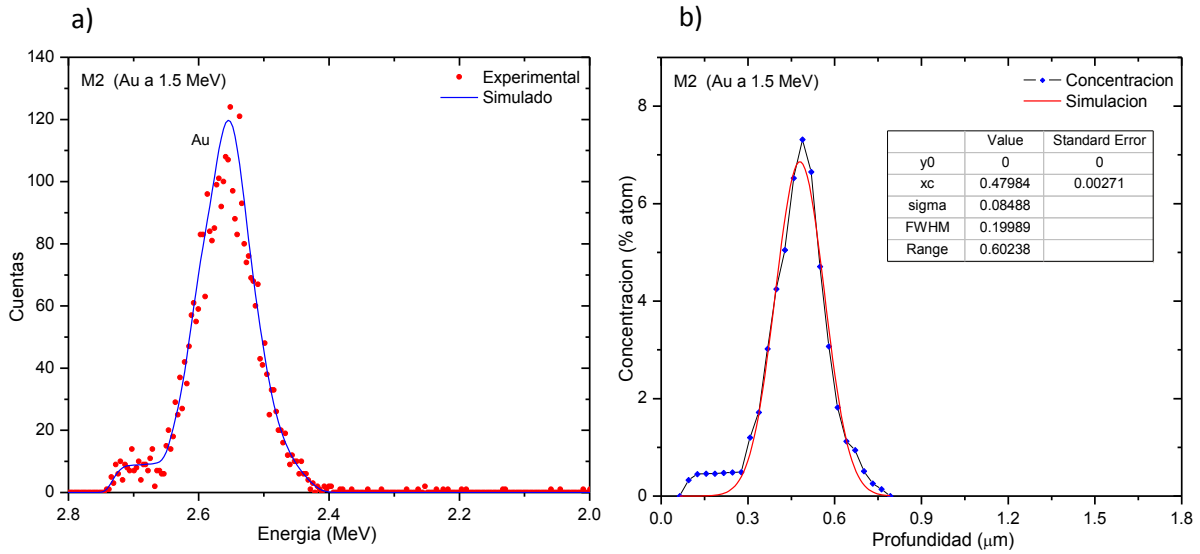


Figura 5.15 Comparación entre a) el espectro RBS y b) el perfil de concentración de la muestra M2 con energía de implantación de 1.5 MeV.

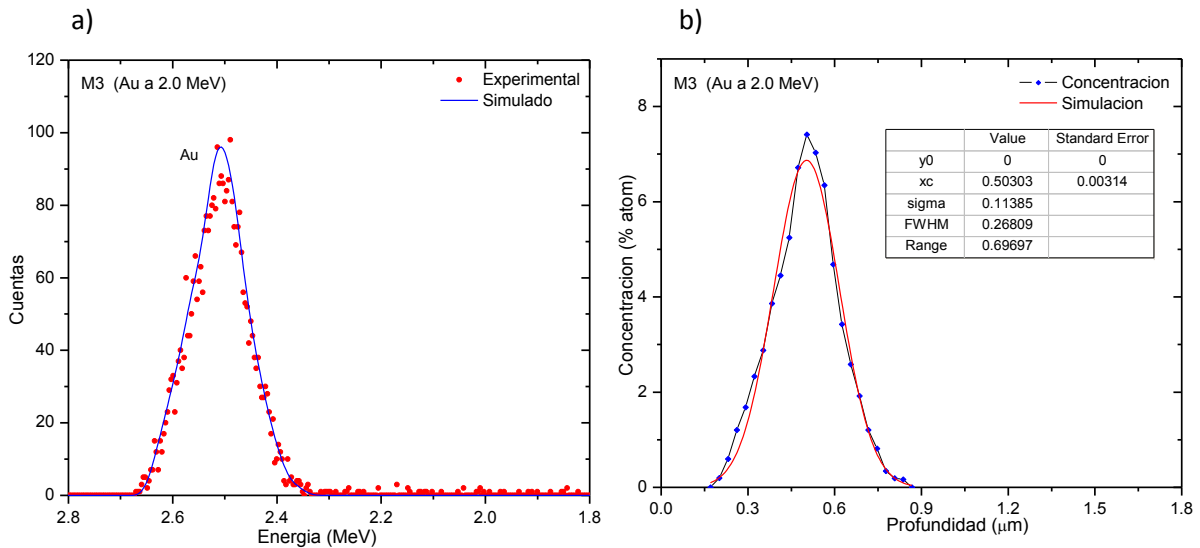


Figura 5.16 Comparación entre a) el espectro RBS y b) el perfil de concentración de la muestra M3 con energía de implantación de 2.0 MeV.

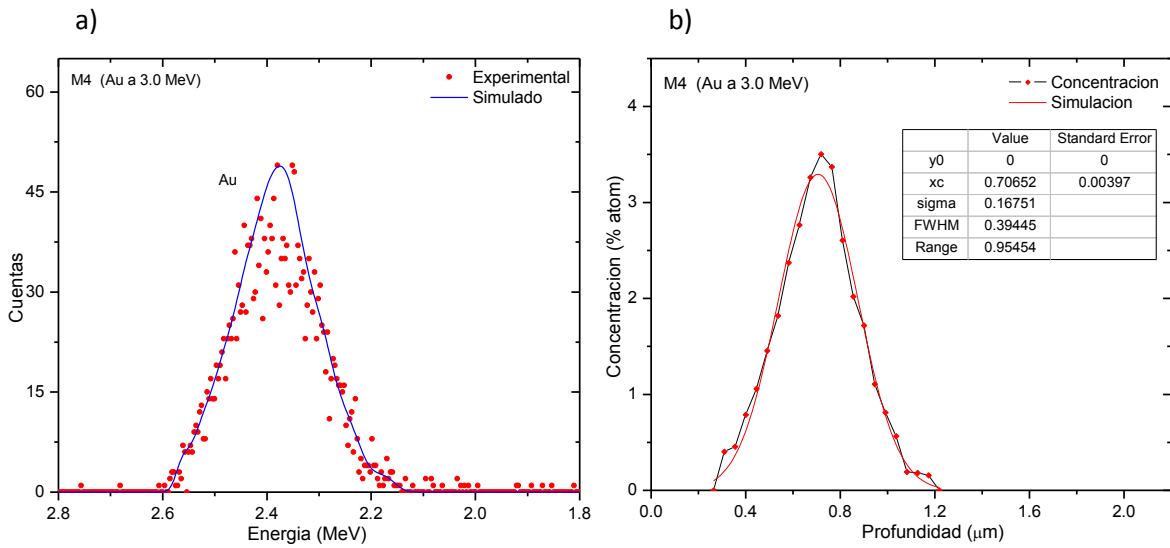


Figura 5.17 Comparación entre a) el espectro RBS y b) el perfil de concentración de la muestra M4 con energía de implantación de 3.0MeV.

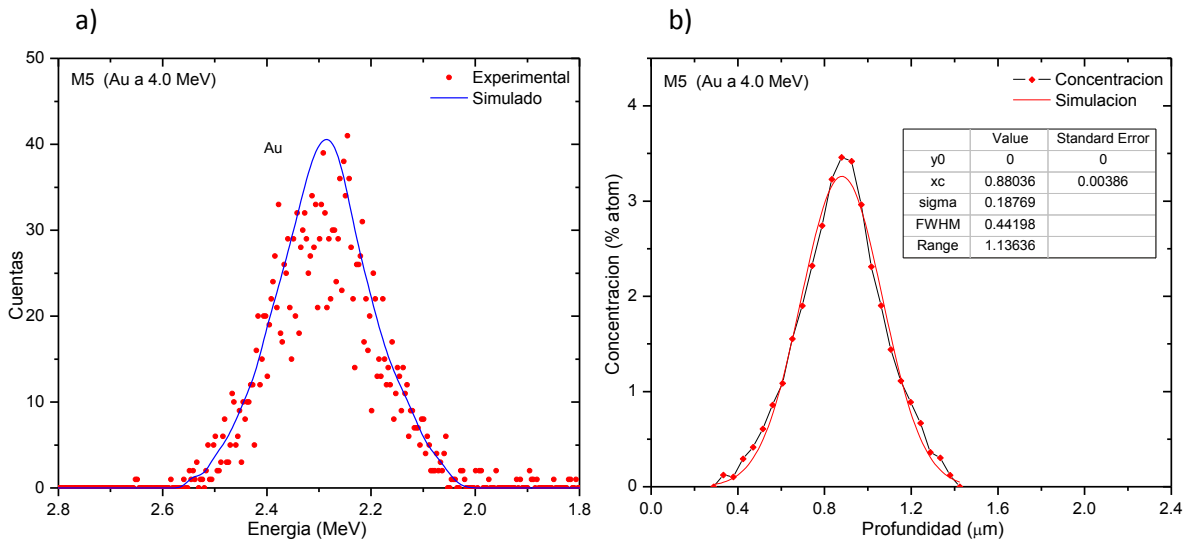


Figura 5.18 Comparación entre a) el espectro RBS y b) el perfil de concentración de la muestra M4 con energía de implantación de 4.0MeV.

Para observar mejor las características de los datos obtenidos de los perfil de concentración, en la tabla 5.2 se presentan la afluencia, la profundidad media, la dispersión y el rango de implantación medidos para cada muestra. En la misma tabla presentamos los datos nominales; es decir, la afluencia nominal registrada por el integrador de corriente del acelerador Pelletron, la profundidad media, la dispersión y el

rango de implantación obtenidos de las simulaciones son SRIM, los cuales ya fueron expuestos en la tabla 5.1 pero que son necesarios para observar las diferencias.

Tabla 5.2 Comparación entre los datos teóricos y los datos medidos a partir de los espectros RBS.

Energía [MeV]	Afluencia $\times 10^{16}$ [átomos/cm ²]		Profundidad Media [μm]		Dispersión σ [μm]		Rango de implantación [μm]	
	Nominal ϕ_T	Real ϕ_R	Nominal	Real	Nominal σ_T	Real σ_R	Nominal	Real
1.5	8.500	10.29	0.360	0.479	0.065	0.0879	0.44	0.6023
2.0	8.850	13.6	0.471	0.503	0.083	0.1139	0.57	0.6969
3.0	6.458	9.18	0.700	0.706	0.117	0.1675	0.72	0.9545
4.0	8.500	10.26	0.931	0.880	0.147	0.1876	0.98	1.1363

Comparando gráfica y estadísticamente, observamos claramente que la profundidad de implantación y el rango de implantación tienden a aumentar mientras mayor sea la energía, tal y como ya se había notado de los datos de la tabla 5.1. Sin embargo, en la tabla 5.2 notamos diferencias entre los valores nominales y reales de la profundidad y el rango de implantación. Estas diferencias se pueden entender debido a que los iones implantados no quedan en reposo absoluto luego de ser frenados, sino que al agotar completamente su energía dentro de la matriz estos pueden seguir moviéndose gracias a procesos de activación térmica generados por el proceso de frenado [1]. En este, una parte de la energía de los iones de implantación se convierte en calor y la otra parte se convierte en estrés y defectos de la matriz y en radiación electromagnética. De esta manera, estos factores contribuyen al movimiento de los iones previamente implantados y en consecuencia pueden afectar su distribución en profundidad.

Como hemos visto, la profundidad media nos indica el valor alrededor del cual se encuentra la mayor concentración de Au, mientras que el rango de implantación sólo nos dice el intervalo en el cual se encuentra limitada toda la concentración de Au; es por ello que se calculó la dispersión del perfil de concentración (σ_r), para saber cuál es el comportamiento de la concentración de Au alrededor de la profundidad media. De la tabla 5.2 observamos que la dispersión también aumenta conforme lo hace la energía; mientras más grande sea la dispersión menor concentración de oro habrá alrededor del valor de máxima concentración. En otras palabras, menor dispersión significa que el perfil de concentración es más estrecho y por tanto hay más cantidad de Au por volumen, lo que se relaciona con la densidad. Esta es la razón por la cual los espectros en las figura 5.15 - 5.17 con energías de 1.5 MeV y 2.0 MeV, respectivamente, al tener menor dispersión y menor rango de implantación, presentan un pico más alto y estrecho que las muestras con energías de 3.0 MeV y 4.0 MeV (Figuras 5-18 – 5.29, respectivamente).

Otra medición muy importante que se obtuvo del espectro RBS es la afluencia del Au para cada muestra. De la afluencia nominal (ϕ_N) observamos que la muestra de 3.0 MeV es la de menor valor, luego le siguen las muestras con 1.5 MeV y 4.0 MeV con el mismo valor, y por último está la muestra con 2.0 MeV, la cual tiene la mayor afluencia. Este mismo orden se obtiene a partir de la afluencia real (ϕ_R); sin embargo, estos últimos tienen valores entre un 17.3% y 34.9% por encima de los valores nominales. Para comprender estas diferencias recordemos que la sílice es un excelente aislante, lo que provoca que medir la afluencia por medio de la corriente de iones que está recibiendo la sílice sea más imprecisa, generando así un valor por debajo del obtenido por medio de RBS. De modo que podemos confiar más en los valores obtenidos con la técnica RBS, ya que como se vio en la sección 3.3.1, ésta trabaja directamente sobre la energía de las partículas α retrodispersadas por los átomos individuales del blanco.

5.3 Fotoluminiscencia (PL).

Como ya se describió en la sección de Desarrollo Experimental, la medida de PL para las muestras se registró con una cámara ICCD con ventanas de observación centradas en distintas longitudes de onda cubriendo todo el espectro visible, de modo que se obtuvo un espectro discontinuo.

Los datos obtenidos del experimento PL son guardados en un formato especial y posteriormente, con el mismo software de la cámara son convertidos a *.txt, para posteriormente ser analizados utilizando cualquier programa de análisis de datos. Nuevamente empleamos el software *Origin 8* para el análisis de los datos.

Obtuvimos un total de 6 espectros: el ruido de fondo y uno para cada muestra. La señal proveniente del ruido de fondo es restada de los espectros obtenidos de cada una de las muestras. Antes de continuar recordemos que el espectro de PL para cada muestra se obtuvo por medio de ventanas con ancho de 170 nm; por lo que la etiqueta ventana en 380 nm se refiere a que la cámara ICCD estuvo centrada en 380 nm y su rango de observación fue de 295nm a 465nm (un total de 170 nm), para la ventana en 515 nm su rango de observación fue de 430 nm a 600 nm, para la ventana en 660 nm fue de 575 nm a 745 nm, para la ventana en 795 nm fue de 710nm a 880 nm, y por último, para la ventana en 930 nm fue de 845 nm a 1015 nm. Aclarado esto, a continuación se presentan los espectros de PL de cada muestra ya con la sustracción del ruido de fondo.

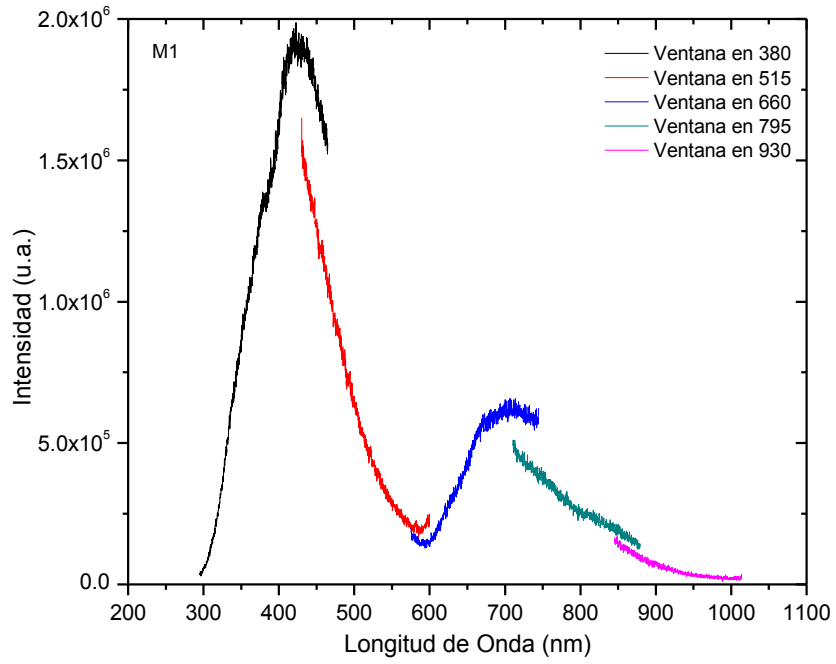


Figura 5.19 Espectro de PL medido para la muestra testigo (M1). Se presentan 5 secciones correspondientes a las ventanas de medición de la cámara ICCD.

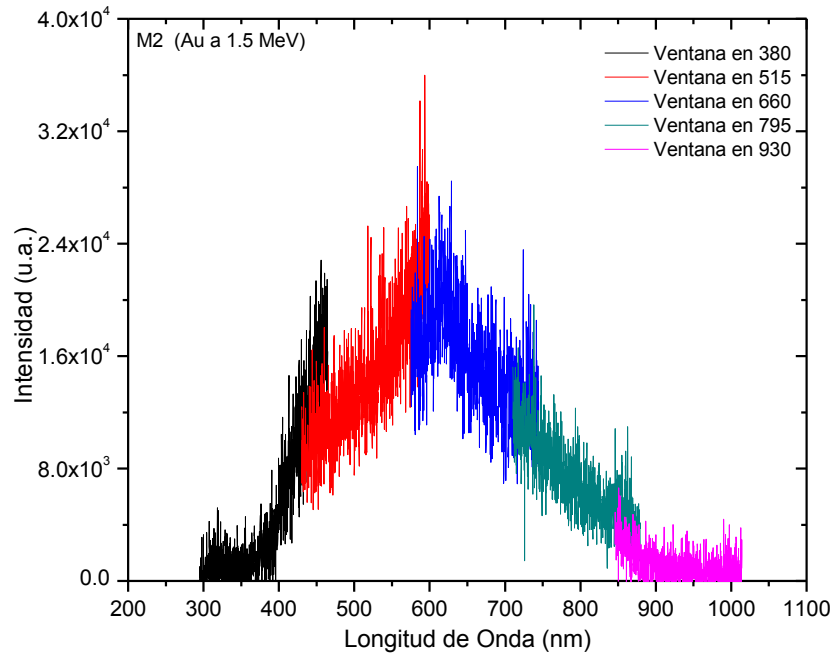


Figura 5.20 Espectro de PL medido para la muestra M2 (Au a 1.5 MeV). Se presentan 5 secciones correspondientes a las ventanas de medición de la cámara ICCD.

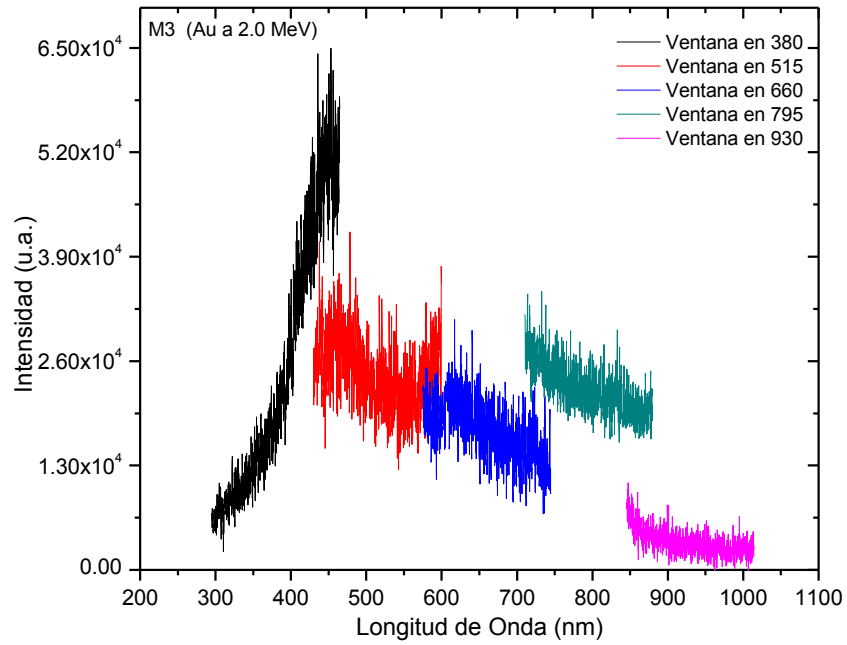


Figura 5.21 Espectro de PL medido para la muestra M3 (Au a 2.0 MeV). Se presentan 5 secciones correspondientes a las ventanas de medición de la cámara ICCD.

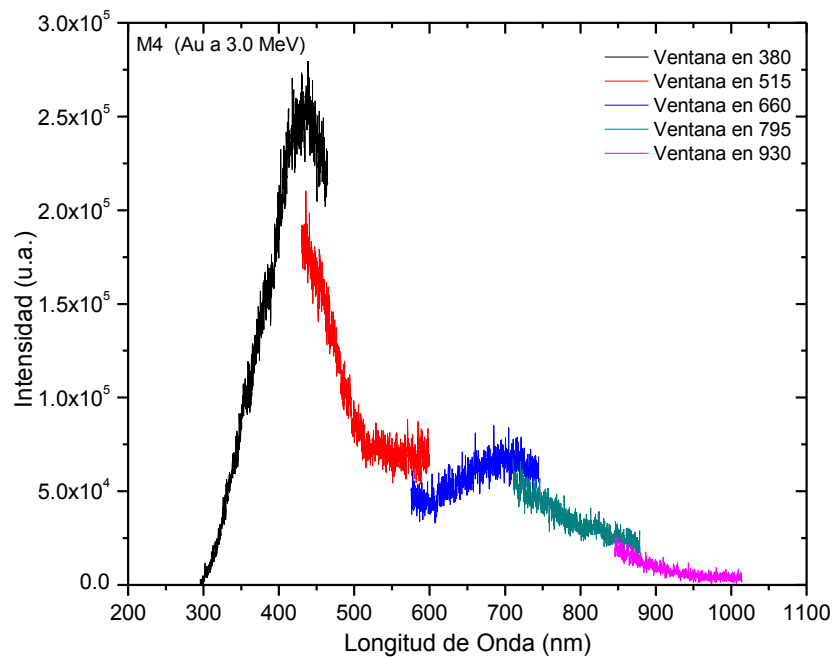


Figura 5.22 Espectro de PL medido para la muestra M4 (Au a 3.0 MeV). Se presentan 5 secciones correspondientes a las ventanas de medición de la cámara ICCD.

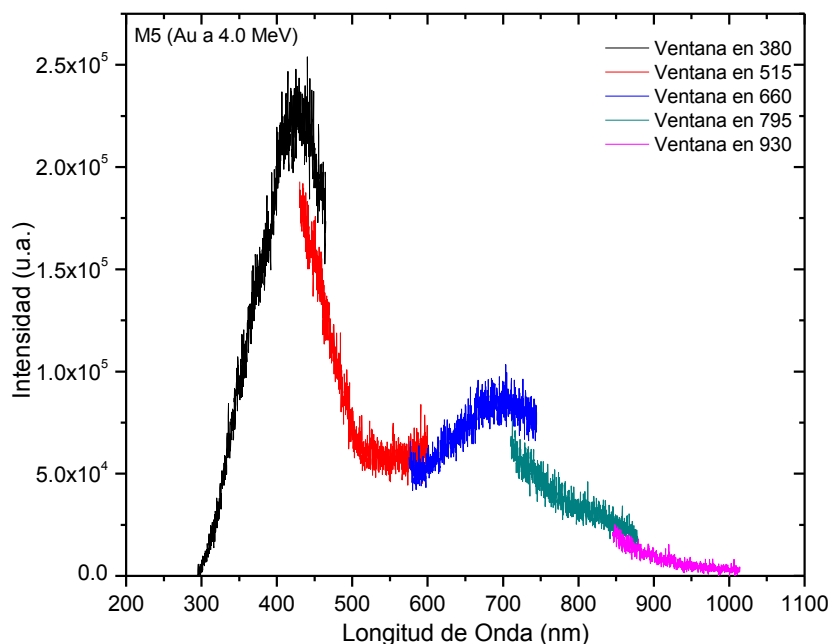


Figura 5.23 Espectro de PL medido para la muestra M5 (Au a 4.0 MeV). Se presentan 5 secciones correspondientes a las ventanas de medición de la cámara ICCD.

Las figuras 5.19 a 5.23 muestran los espectros de PL por secciones o ventanas, tal como se obtienen directamente de la cámara ICCD. El proceso de análisis para unir estas ventanas se explica a continuación. La ventana en 380 nm se dejó intacta, con lo cual se prosiguió a ajustar sólo el resto de las ventanas. Para ello, primero se realizó una traslación puramente vertical de la ventana de 515 nm hasta lograr que empalmara lo mejor posible con la ventana de 380 nm. De igual manera con la ventana de 660 nm, se realizó una traslación vertical hasta lograr una buena superposición con la ventana de 515 nm, ya ajustada previamente con la de 380 nm, así sucesivamente hasta la ventana de 930 nm, de modo que el resultado final fue un espectro continuo.

Con el proceso anterior lo que resulta es un espectro continuo pero con uno de sus extremos flotando en medio de la gráfica, por lo que el siguiente paso fue suavizar el espectro de modo moderado, tal que no se perdiera su información original. Posteriormente, se generó una *línea base* que estuvo comprendida entre los valores extremos del espectro; esta línea base estuvo compuesta por 10 parejas de puntos, por lo que luego se interpolaron hasta obtener la misma cantidad de parejas de puntos que el espectro suavizado. Habiendo hecho esto, se obtuvo la diferencia entre los valores “Y” del espectro suavizado y de la interpolación, es decir, la diferencia entre la intensidad del espectro suavizado y de la interpolación. El resultado final fue un espectro de PL con línea base ajustada al eje x.

El siguiente paso fue aplicar la corrección espectral. Para esto, se multiplicaron los datos resultantes por los datos de corrección; que son como los datos de calibración del detector. Sin embargo, por dificultades técnicas sólo se pudo obtener los datos de corrección espectral hasta una longitud de onda de 650nm. Por lo que después de este valor, el espectro no es del todo confiable. Una vez que se aplicó la corrección a cada espectro, estos se normalizaron tomando como referencia el valor de máxima intensidad del espectro que contiene únicamente Si, lo que nos permite observar mejor los cambios en la PL de cada muestra. A continuación se presentan los espectros obtenidos después de todo el proceso anterior.

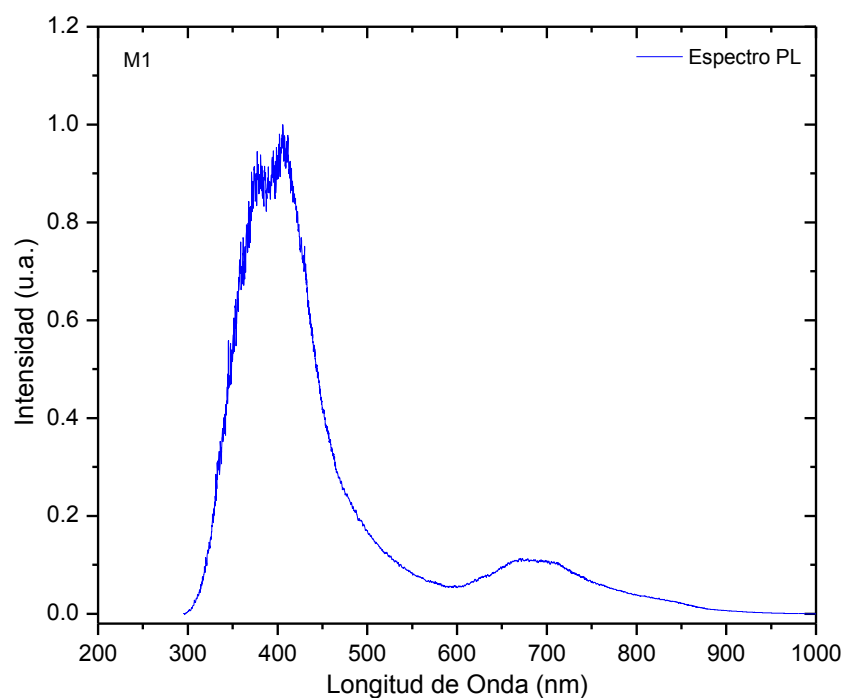


Figura 5.24 Espectro final de la PL de la muestra testigo (M1) después del análisis.

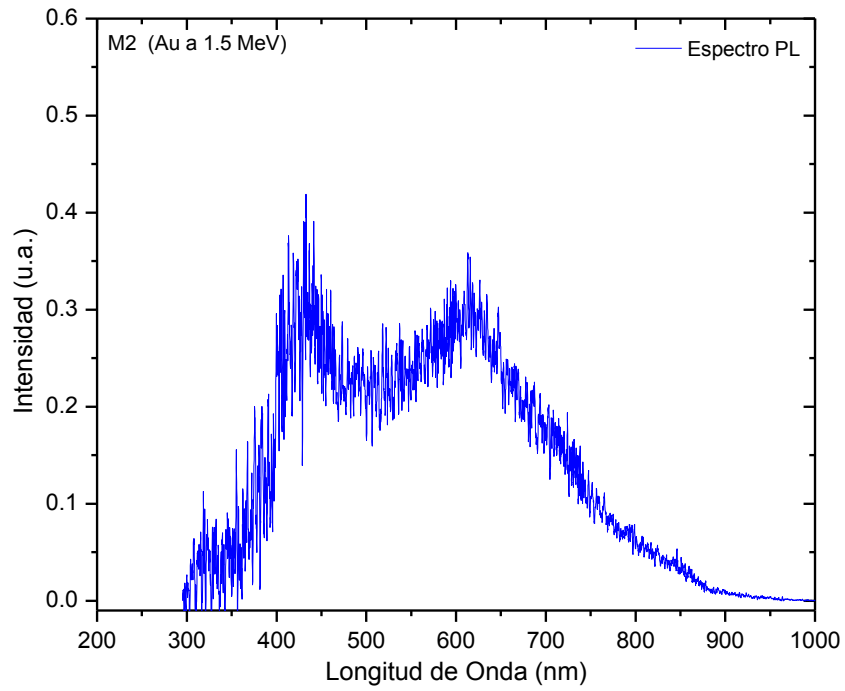


Figura 5.25 Espectro final de la PL de la muestra M2 (Au a 1.5 MeV) después del análisis.

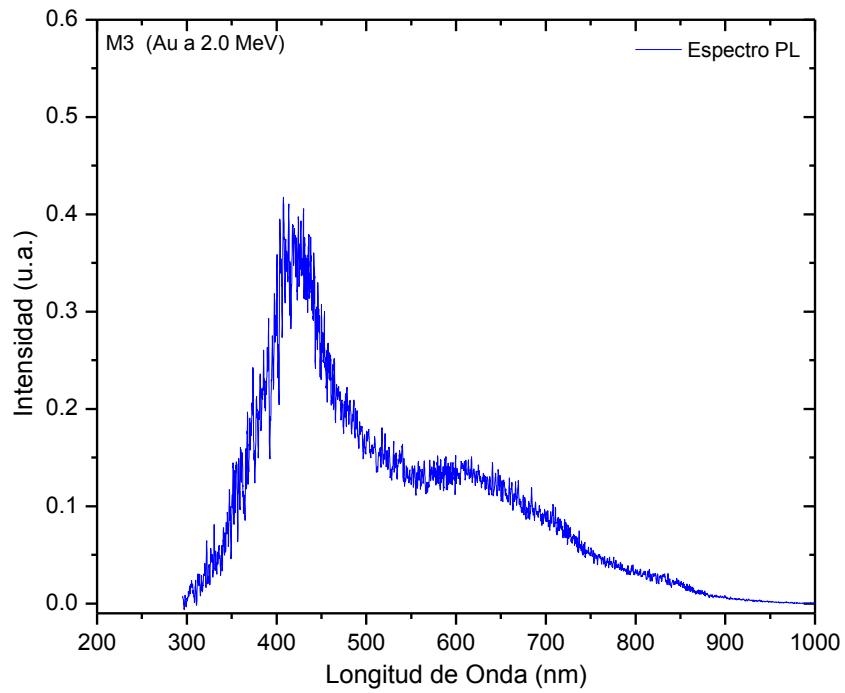


Figura 5.26 Espectro final de la PL de la muestra M3 (Au a 2.0 MeV) después del análisis.

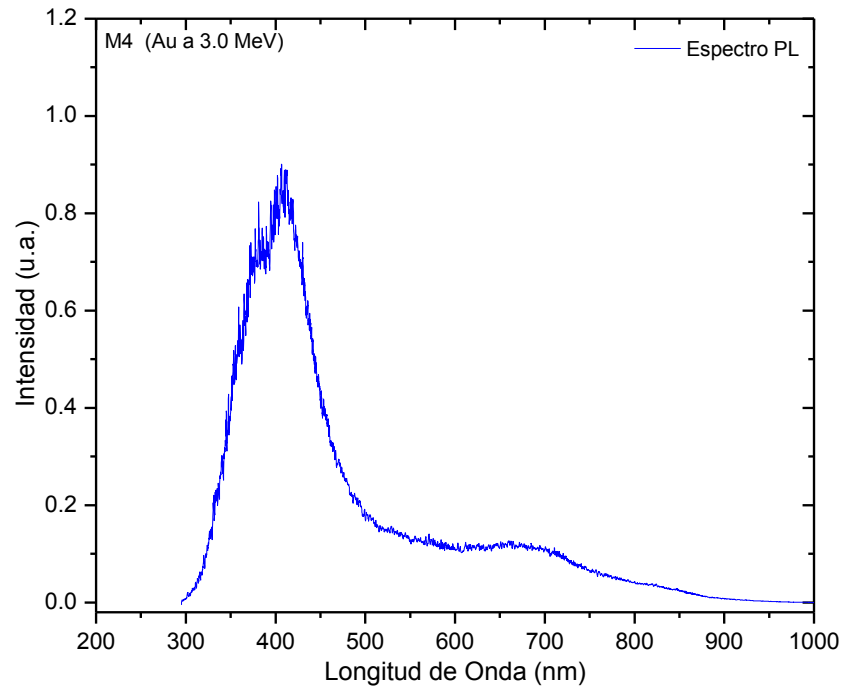


Figura 5.27 Espectro final de la PL de la muestra M4 (Au a 3.0 MeV) después del análisis.

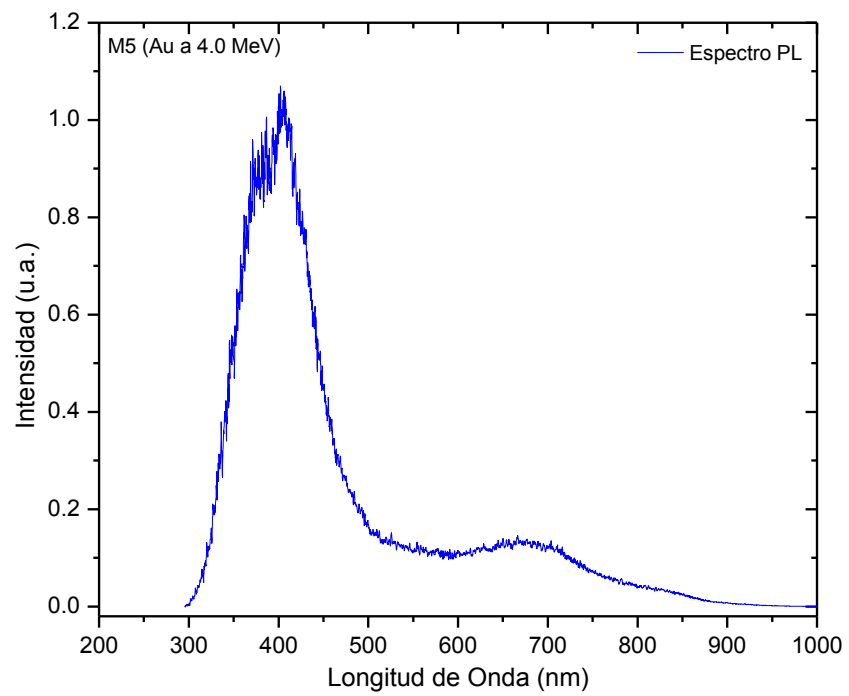


Figura 5.28 Espectro final de la PL de la muestra M5 (Au a 4.0 MeV) después del análisis.

En todos los espectros podemos apreciar un pico principal y uno secundario muy cercano a los 600 nm; sin embargo, como se dijo anteriormente, este pequeño borde no debemos considerarlo, ya que en estos valores no se obtuvieron datos para la corrección espectral. De modo que este borde quedó excluido y queda pendiente para futuros trabajos. Por lo que contar con la corrección espectral de todas las longitudes de onda es muy importante.

Por otro lado, con las gráficas ya ajustadas proseguimos a obtener los valores de las longitudes de onda para cada pico. Esto nos permitió conocer la variación de la longitud de onda de las QDs-Si cuando se acoplan con las NPs de Au. A partir de estos resultados podremos ver si existe un corrimiento hacia el rojo, hacia el UV o si la PL queda intacta. Los datos obtenidos para cada muestra se muestran en la tabla 5.3.

Muestra	Energía Au [MeV]	λ [nm]	Dispersión (σ) [nm]	FWHM	Intensidad [u. a.]
M1	--	405.9	43.45	102.31	1
M2	1.5	435.2	48.19	113.49	0.33
M3	2.0	425.1	47.54	97.05	0.36
M4	3.0	406.7	43.73	102.99	0.86
M5	4.0	402.7	42.58	100.28	1.05

La diferencia entre las longitudes de onda de máxima PL de la muestra M1 y las demás muestras (M2, M3, M4 y M5) son 6.7%, 4.5%, 0.2% y 0.8%, respectivamente. Observamos que hay una diferencia menor al 1% entre el valor de la muestra testigo y las muestras M4 y M5, las de mayor energía, y si miramos sus gráficas (figuras 5.27 y 5.28), podemos notar fácilmente que el pico de emisión está mejor definido que en las otras muestras, en general podríamos decir que todo el espectro está mejor definido, además de que la intensidad de la PL en estos dos espectros es muy cercana.

Por otro lado, para los espectros de las muestras M2 y M3, la intensidad es también del mismo orden. Aquí podemos notar que la intensidad de éstas es mucho menor que la del resto de las muestras, aproximadamente la mitad; apoyando fuertemente la idea de que la energía de implantación es un factor muy importante en la PL de los QDs-Si acoplados con las NPs metálicas, ya que como vimos en la sección 5.2, menor energía implica menor alcance de las NPS de Au, y por tanto mayor es la distancia de separación entre estas y los QDs-Si [2].

Si bien, el caso más curioso se presenta en la muestra M2. En ésta parece haber

dos picos, y esto se debe a que el borde presente en los 600 nm tiene una intensidad por arriba de 0.2 u. a., que a diferencia de las otras muestras, es menor a 0.15 u. a.; por lo que cabe pensar que a pesar de usar la corrección espectral en estas longitudes de onda, podría haber realmente un pequeño borde como parte de la PL. Sin embargo, observemos que el espectro es muy ruidoso, por lo que también se podría pensar que hubo algún fenómeno externo que influyó durante la medición; por ejemplo, que se estuviera registrando luz de otras fuentes del laboratorio. Dejamos pues esta muestra como un caso especial que debe ser revisado con más cuidado por otros trabajos más detallados.

Por otro lado, volviendo al pico principal, este se encuentra en 435.2nm; la intensidad de éste es la más débil en comparación con las demás muestras, en particular con la muestra testigo M1 (sin NPs de Au), con lo cual estamos teniendo una pérdida muy desfavorable. Aunque por otro lado estamos teniendo un corrimiento de la PL hacia el rojo. Esto mismo ocurre con la muestra M3 (Au a 2.0 MeV), el pico de emisión se da en 425.1nm, además de que la intensidad de la PL es ligeramente mayor a la de M2 pero es mucho menor a la de M1, lo que también significa que hay pérdidas en la PL.

Para las muestras M4 y M5 (Au a 3.0 y 4.0 MeV, respectivamente) lo longitud de onda de emisión es aproximadamente igual a la de la muestra testigo, por lo que no hay mucho cambio en este parámetro. Lo importante de estos resultados es que a una energía de 4.0 MeV la PL es ligeramente mayor por un 5% a la de la muestra testigo, que resulta ser muy poco, por lo que no debemos descartar la idea de que podrían ser iguales. Sin embargo, esto nos lleva a pensar que a partir de esta energía en adelante podríamos observar una amplificación mayor en la PL para futuros trabajos.

Los resultados obtenidos dan muestra de que efectivamente la distancia entre QDs-Si y NPs metálicas es un factor importante en la PL de los puntos cuánticos; además de sugerir nuevas ideas y estudios de este tema. Es por ello que este trabajo debe tener continuación de modo que se pueda comprender mejor el proceso de la PL.

5.4 Plasmón de Resonancia.

El experimento realizado para medir o localizar la frecuencia de resonancia del plasmón de superficie (SPR) no hace más que medir la extinción del haz a través de la muestra para un amplio rango de longitud de onda. De modo que se realizó la conversión a absorción óptica y posteriormente se graficó en función de la longitud de onda.

Para convertir los resultados de extinción óptica a absorción óptica se empleó la ecuación definida en la sección 3.5.3:

$$\rho_{opt} = \log\left(\frac{I_{inc}}{I_{ext}}\right) \quad (5.2)$$

donde I_{inc} es la intensidad del haz incidente sobre la muestra y I_{ext} es la intensidad del haz luego de atravesar la muestra.

Haciendo un análisis rápido con ayuda del procedimiento experimental llevado a cabo para la medición de la frecuencia de resonancia del plasmón, debemos esperar que cuando se llegue a la frecuencia del plasmón, la intensidad del haz transmitido (I_{ext}) será mínima, por lo que la absorción óptica será máxima, generando el plasmón de resonancia. Esto lo podemos intuir al conocer que el sistema de medición compara la intensidad y longitud de onda de la luz que atraviesa la muestra a medir con la muestra testigo (M1). Los espectros obtenidos de cada muestra se muestran la figura siguiente, esto para distinguir mejor las diferencias entre cada espectro.

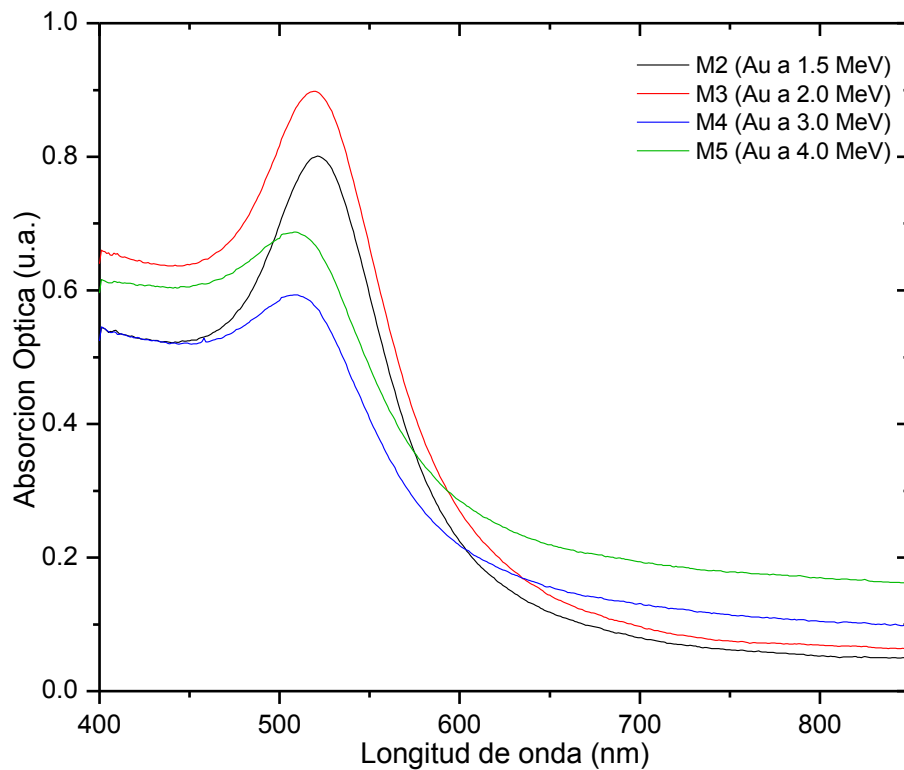


Figura 5.29 Espectro de absorción de todas las muestras, M2 – M5.

En todos los espectros se observa un máximo en la absorción cerca de los 500 nm. Como se dijo anteriormente, la posición de este máximo corresponde a la longitud de onda donde la intensidad del haz transmitido es mínima; esto debido a la máxima absorción por parte de las NPs de Au presentes en la sílice. Físicamente tenemos que la longitud de onda del haz incidente, o mejor dicho la frecuencia, coincide con la frecuencia de resonancia del plasma de los electrones libres de las NPs de Au, lo que da origen a la resonancia del plasmón de superficie (SPR). Lo más importante de los SPR es la posición y la intensidad de cada uno, lo cual nos dará información relevante. La siguiente tabla muestra la posición del pico de SPR para cada muestra.

Tabla 5.4 Valores de las longitudes de onda donde se presenta el SPR para cada muestra.			
Muestra	Energía Au [MeV]	Posición del Pico del SPR [nm]	Absorción Óptica
M2	1.5	521	0.8011
M3	2.0	519	0.8981
M4	3.0	509	0.5934
M5	4.0	509	0.6873

Como se puede observar, los espectros de las muestras con menor energía de implantación (M2 y M3) muestran el SPR a longitudes de onda mayor a diferencia de las muestras con mayor energía (M4 y M5). Además, de la figura 5.29, se observa que el SPR está mejor definido en el espectro de la muestra M2, la cual corresponde a NPs de Au implantadas a 1.5 MeV. Caso contrario ocurre con la muestra M5 (Au de 4 MeV) en la cual la resonancia del plasmón de superficie es muy débil.

Como se mencionó en la parte teórica (sección 3.5.7), es posible hacer una estimación del radio medio de las NPs a partir de la resonancia del plasmón de superficie, utilizando la ecuación:

$$R = \frac{v_f}{\Delta FWHM} \quad (5.3)$$

donde v_f es la velocidad de Fermi, que para el Au tiene un valor de 1.39×10^6 m/s [3]. Por otro lado, podemos estar seguros de que las NPs son menores a 40 nm, ya que los espectros muestran un solo pico de resonancia, tal como se ha publicado en algunos artículos y que corresponde a la respuesta dipolar de las NPs [1,4-6]. En estos trabajos se explica que cuando se tienen NPs homogéneas menores a este tamaño ($\sim < 40$ nm), éstas sienten un campo constante pero dependiente del tiempo. Se describe que las NPs

absorben energía por (i) excitaciones colectivas de los electrones libres, las cuales están determinadas por la forma de la NP y por variaciones de su función dieléctrica y que dan lugar al SPR; (ii) transiciones electrónicas interbanda, que van de las bandas ocupadas a las vacías, y (iii) dispersiones superficiales de los electrones libres, cuando su camino libre medio es comparable a la dimensión de la partícula. De este modo, para NPs esféricas pequeñas, el desplazamiento de las cargas es homogéneo, resultando en una distribución dipolar en la superficie, lo que origina una sola resonancia que depende únicamente de la forma de la NP y su densidad electrónica.

Volviendo a la ecuación 5.3, notamos que para emplearla es necesario determinar el FWHM del pico de la SPR del espectro de absorción. Sin embargo, el inicio y el final de un pico que se encuentra sobre un fondo grande es una tarea muy difícil, sobre todo cuando el pico es muy débil. Para obtener el FWHM de los picos se recurrió al método de substracción de fondo de Shirley [7], de modo que se obtuvo un pico más definido sin ruido y entonces se calculó el FWHM.

Un punto muy importante que se debe tener en cuenta es que la intensidad de la absorción óptica del cúmulo es proporcional a su radio al cubo (debido al volumen de la NP), por lo que la ecuación (5.3) no mide el radio medio de la distribución de tamaños, sino que da un radio promedio ponderado donde pesan más los cúmulos de mayor tamaño. Es por ello que no habrá de sorprenderse si al medir con otra técnica los tamaños de las NPs, éstos no coinciden con el obtenido en este trabajo. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

Muestra	Energía Au [MeV]	FWHM(Shirley) $\times 10^{14}$ [Hz]	Radio [nm]	Posición del pico [nm]
M2	1.5	4.848	2.87	521
M3	2.0	5.074	2.74	519
M4	3.0	5.287	2.63	509
M5	4.0	5.496	2.53	509

De los datos obtenidos en la tabla 5.5, podemos notar que hay una disminución en el radio de las NPs a medida que la energía de implantación crece, esto se puede explicar con base a los perfiles de concentración.

Por otro lado, un resultado muy importante es el ligero corrimiento hacia el rojo

cuando el radio crece, lo cual también se ha reportado en otros trabajos [3, 8-12]. En particular, se ha encontrado que hay un corrimiento hacia el rojo del orden de 15 a 20 nm del plasmón de resonancia de NPs de Au cuando el radio de éstas crece en un orden de 5 a 50 nm [10].

El radio de las partículas juega un papel importante en la interpretación de los resultados; sin embargo, es muy conveniente confirmar este valor con alguna técnica más directa como TEM (de sus siglas en inglés Transmission Electron Microscopy). Pese a ello debemos estar de acuerdo que el ancho a la semialtura de la banda del plasmón es una medida directa del tamaño medio de los cúmulos; por lo tanto los resultados deben respetar en gran medida la tendencia real del tamaño de las NPs en las muestras. Fuera de que el valor de los radios coincida perfectamente con el valor real, lo importante radica en el fenómeno de corrimiento hacia el rojo mientras hay un decrecimiento del radio, sin importar sus valores.

De igual manera, se ha reportado que la temperatura de tratamiento térmico y afluencia son factores importantes que intervienen en las propiedades ópticas así como en el tamaño de NPs metálicas [1,13], además debemos tener en cuenta los defectos presentes en las muestras, de las cuales no se sabe mucho pero se ha encontrado que afectan fuertemente a las propiedades ópticas.

De modo que para tener una mejor interpretación de los espectros del SPR y de los resultados sobre el tamaño de las NPs, es necesario hacer diversas mediciones con otros métodos más directos.

Referencias.

1. Ovidio Peña, "Estudio de las Propiedades Ópticas de la Sílica de Alta Pureza Implantada con Iones de Cobre", Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias e Ingeniería de Materiales, IIM, UNAM, México D.F. (2007).
2. O. Kulakovich, N. Strekal, A. Yaroshevich, S. Maskevich, S. Gaponenko, I. Nabiev, U. Woggon and M. Artemyev, "Enhanced Luminescence of CdSe Quantum Dots on Gold Colloids", *Nano Letters* **2** (2002) 1449.
3. G. W. Arnold, "Near-surface nucleation and crystallization of an ion-implanted lithia-alumina-silica glass", *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 4466.
4. Xianmao Lu, Matthew Rycenga, Sara E. Skrabalak, Benjamin Wiley, and Younan Xia, "Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles", *Annual Review of Physical Chemistry* **60** (2009) 167-192.
5. Michael I. Mishchenko, Larry D. Travis and Andrew A. Lacis, "Scattering, Absorption, and emission of Light by Small Particles", NASA Goddard Institute for Space Studies, New York, Cambridge University Press (2005).
6. Roberto Carlos Fernández, "Espectroscopía No Lineal en Nanocompositos Isotrópicos y Anisotrópicos de Au y Ag", Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias (Física), IF, UNAM, México D.F. (2010).
7. D. A. Shirley, "High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold", *Phys. Rev. B*, **5** (1972) 4709.
8. A. L. Stepanov and D. E. Hole, "Laser annealing of metal-dielectrics nanocomposites formed by ion implantation", *Phil. Mag, Lett.* **82** (2002) 149-155.
9. M. G. Blaber, M. D. Arnold, N. Harris, M. J. Ford, and M. B. Cortie, "Plasmon Absorption in Nanospheres : A Comparison of Sodium, Potassium, Aluminium, Silver and Gold", *Phys. B, Condensed Matter* **394** (2007) 184.
10. Christopher Corti, Richard Holliday, "Gold: Science and Applications", CRC Press: Taylor & Francis Group, New York, U.S.A. (2010).
11. William T. Doyle, "Optical Properties of a Suspension of Metal Spheres", *Phys. Rev. B*, **39** (1989) 9852-9858.
12. Hans-Eckhardt Schaefer, "Nanoscience: The Science of the Small in Physics, Engineering, Chemistry, Biology and Medicine", Springer-Verlag, Berlin, Germany (2010).
13. Jannier Roiz, "Formación de Nanocúmulos por Implantación de Metales Nobles en Sílica", Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias e Ingeniería de Materiales, IIM, UNAM, México D.F. (2004).

6. Conclusiones

Se lograron obtener nanocúmulos de Au y Si embebidos en una matriz de sílice por medio de implantación iónica y tratamientos térmicos. Posteriormente, con el análisis RBS se pudo determinar la concentración de especies de Au en función de la profundidad de implantación y la afluencia real en cada muestra. A partir de estos resultados, la primera conclusión que se presenta es que a mayor energía de implantación mayor es la profundidad media de las NPs, además de que éstas se dispersan en un intervalo más ancho, generando un rango de concentración mayor.

Por otro lado, las afluencias obtenidas por RBS difirieron entre 17.3% y 34.9% de los valores nominales, los cuales fueron obtenidos a partir de medir la corriente de los iones que recibieron las muestras durante la implantación. Esta diferencia fue debido a que la matriz de SiO₂ sobre la que se implantó el Au es un excelente aislante, por lo que medir la afluencia a partir de la corriente de iones presenta pérdidas. De este modo se concluye que el RBS es una técnica más efectiva debido a que no presenta el problema anterior, entre otros.

De los estudios de fotoluminiscencia (PL) realizados con un láser pulsado de longitud de onda de 248 nm, se encontró sólo un pico de emisión de PL en cada muestra; sin embargo, cerca de los 600 nm se observó un pequeño borde del cual no se puede decir mucho debido a no hubo corrección espectral en esta zona.

Comparando los espectros de PL con los perfiles de concentración, se observó que las muestras con menor energía de implantación (M2 y M3 a 1.5 MeV y 2.0 MeV, respectivamente) presentan una intensidad en la PL mucho menor que la muestra testigo (M1), aproximadamente la mitad de esta última. En cambio, la muestra M3 (a 3.0 MeV) presentó un valor de PL mayor al de estas dos y cercano al de M1, mientras que en M4 (a 4.0 MeV) se encontró que su PL es ligeramente mayor por un 5% que la de M1; lo que nos garantiza que al menos podrían tener la misma PL y además que, a energías de implantación mayores, podría observarse una amplificación mayor en la PL del sistema de QDs-Si acoplados con NPs-Au. Dado que las nanopartículas con mayor energía de implantación penetran a mayor distancia, significa que la distancia entre los QDs-Si y las NPs-Au podría estar favoreciendo el enriquecimiento de la PL en muestra M4. De estos resultados se concluye que efectivamente la distancia entre NPs-Au y QDs-Si es un factor muy importante en la PL.

Por último se realizó un análisis de absorción para poder obtener el espectro de

resonancia del plasmón de superficie (SPR) en cada muestra. Los resultados muestran que a menor energía de implantación el pico del SPR está mejor definido, en este caso en la muestra implantada a 1.5 MeV. La posición de los picos del SPR para cada muestra se encontró a 521 nm, 519 nm, 509 nm y 509 nm para las muestras con Au a 1.5 MeV, 2.0 MeV, 3.0 MeV y 4.0 MeV, respectivamente.

Para comprender mejor este resultado y su relación con el efecto de tamaño de las NPs, se estimó el radio de éstas haciendo uso del FWHM del espectro del SPR, el cual se obtuvo empleando el método de substracción de fondo de Shirley. El resultado de la estimación de las radios usando la aproximación de G. W. Arnold fue de 2.87 nm, 2.74 nm, 2.63 nm y 2.53 nm, en orden creciente de la energía de implantación (1.5, 2.0, 3.0 y 4.0 MeV). De donde encontramos que las NPs de mayor tamaño son las que se implantaron a menor energía, por lo que nuevamente concluimos que la energía es un factor importante en la distribución de las NPs en la muestra, ya que tiende a distanciarlas o acercarlas.

Muestras con mayor energía de implantación de Au presentan un mejor acoplamiento de Au-Si. Éste acoplamiento genera un corrimiento de la longitud de emisión de la PL, lo que permitiría manipular la longitud de onda de emisión si se logra conocer el proceso que hay detrás.

Por último, dado que en los espectros de absorción se hizo presente sólo un pico de resonancia que es característico de NPs menores a 40 nm, tal como se ha reportado en otros trabajos, podemos estar seguros de que las NPs obtenidas en este trabajo están por debajo de ese tamaño. Sin embargo es necesario hacer un estudio más exhaustivo del tamaño de los nanocúmulos para corroborar los resultados aquí obtenidos.

Para terminar, durante la realización de este trabajo se han identificado algunos puntos que sería conveniente profundizar para lograr comprender mejor los fenómenos que influyen en la formación de las NPs de Au en sílice por medio de la implantación de iones de alta energía, así como en las propiedades ópticas de éstas. Dentro de estas destacamos:

- Estudio de la difusión de las NPs de Au dentro de la sílice.
- Uso de métodos alternativos para la medición de nanopartículas metálicas dentro de la sílice.

- Estudio de la interacción de los defectos intersticiales y del oxígeno con los nanocúmulos metálicos.
- Estudio de la fotoluminiscencia cuando se varia la temperatura del entorno.

❖ Apéndice A. Sección Transversal de Rutherford.

En la sección 3.3 se describió la espectroscopía RBS y los principales conceptos que intervienen en la comprensión de esta técnica, entre ellos la sección transversal. En este apéndice se desarrolla la manera de obtener la sección transversal (o eficaz) y la transformación para obtenerlo en el sistema del laboratorio.

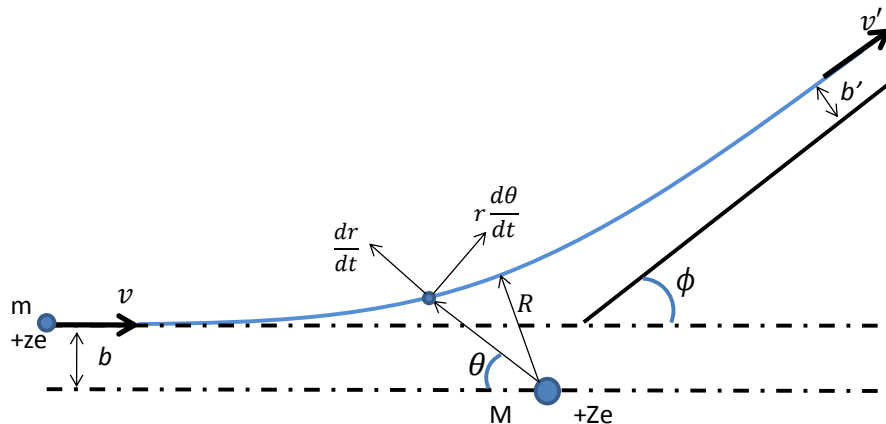


Figura A.1. Esquema que muestra la dispersión de un cuerpo de masa m y carga ze al interactuar con un blanco de masa M y carga Ze .

Un análisis sencillo para obtener la sección transversal es el siguiente. Consideremos una dispersión elástica de partículas cargadas en la cual la única interacción fundamental es la coulombiana. El ser una dispersión elástica garantiza que durante todo el proceso no hay cambios en los estados de las partículas; es decir, la energía y el momento lineal se conservan. Por último, que la interacción sea puramente coulombiana define el potencial entre las partículas $V(r)$ como un potencial central, o que la fuerza $F(r)$ sea un campo de fuerzas central [1].

Teniendo en cuenta que, generalmente, el proyectil es más pequeño que el blanco, entonces, el proyectil está sumergido en el potencial $V(r)$ generado por el blanco. De la figura A.1, un proyectil de masa m y carga ze pasa cerca del núcleo blanco de masa M y carga Ze .

Haremos el tratamiento clásico que fija el sistema de coordenadas sobre el núcleo blanco, lo cual se reduce al problema de una partícula de masa reducida en un campo central. Con esto, la fuerza $F(r)$ queda como [1]:

$$\vec{F} = \frac{Zze^2}{r^2} \frac{\vec{r}}{r} \quad (A1)$$

donde r es el vector del núcleo blanco al proyectil. Por otro lado, dado que tenemos la colisión de dos partículas, es conveniente trabajar con la masa reducida, definida como:

$$\mu = \frac{Mm}{M + m} \quad (A2)$$

Cuando el proyectil está muy lejos del blanco, la fuerza de Coulomb sobre él “desaparece” haciendo que se acerque al blanco a lo largo de una línea recta con velocidad constante v . Posterior a la dispersión, la partícula se mueve fuera de la línea recta inicial para seguir otra trayectoria con una velocidad v' . Sin embargo, empleando coordenadas polares, la posición del proyectil siempre está determinada por la coordenada radial r y el ángulo polar θ que son medidos respecto a un eje paralelo a la dirección de movimiento inicial. De esta manera, para cualquier punto de la trayectoria del proyectil, la velocidad queda compuesta por una componente radial de magnitud dr/dt y una componente angular de magnitud $r d\theta/dt$, tal como se muestra en la figura A1 [2].

Observamos que la fuerza siempre actúa sobre la partícula en la dirección radial, consecuentemente su momento angular es constante.

$$\mu r^2 \frac{d\theta}{dt} = L \quad (A3)$$

De tal manera que por conservación de momento tenemos que el momento angular inicial es igual al momento angular final

$$\mu v b = \mu' v' b' = L \quad (A4)$$

Por otro lado, la energía también debe conservarse; es decir, la energía del proyectil al inicio debe ser igual a la energía al final de la dispersión; de tal manera que:

$$\frac{1}{2} \mu v^2 = \frac{1}{2} \mu v'^2 \quad (A5)$$

De las ecuaciones (A4) y (A5), podemos ver que $v = v'$ y $b = b'$. Ahora, aplicando la segunda ley de Newton para la componente radial tenemos que [2]:

$$\frac{Zze^2}{r^2} = \mu \left[\frac{d^2r}{dt^2} - r \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2 \right] \quad (A6)$$

En la ecuación (A6) el término de la derecha es la fuerza de Coulomb. En el otro lado de la ecuación, el primer término es la aceleración radial originada por el cambio que hay en r mientras que el segundo término (también dirigida radialmente) es la aceleración centrífuga. Debe tenerse cuidado con ésta última, no debe pensarse que es originada por la repulsión Coulombiana, sino debido a la cinemática del movimiento del proyectil. La ecuación (A6) es una ecuación diferencial de segundo grado, así que para resolverla de manera sencilla se hace la transformación de coordenadas de (r, θ) a las coordenadas (u, θ) [3], donde

$$r = \frac{1}{u} \quad (A7)$$

Con lo cual:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{dr}{d\theta} \frac{d\theta}{dt} = \frac{dr}{du} \frac{du}{d\theta} \frac{d\theta}{dt}$$

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{1}{u^2} \frac{du}{d\theta} \frac{Lu^2}{\mu} = -\frac{L}{\mu} \frac{du}{d\theta}$$

$$\frac{d^2r}{dt^2} = \frac{d}{d\theta} \left[\frac{dr}{dt} \right] \frac{d\theta}{dt} = -\frac{L}{\mu} \frac{d^2u}{d\theta^2} \frac{Lu^2}{\mu}$$

$$\frac{d^2r}{dt^2} = -\frac{L^2 u^2}{\mu^2} \frac{d^2u}{d\theta^2} \quad (A8)$$

Sustituyendo el resultado (A8) en la ecuación (A6) tenemos:

$$-\frac{L^2 u^2}{\mu^2} \frac{d^2u}{d\theta^2} - \frac{1}{u} \left(\frac{Lu^2}{\mu} \right)^2 = \frac{Zze^2 u^2}{\mu}$$

$$\frac{d^2u}{d\theta^2} + u = \frac{Zze^2 \mu}{L^2}$$

$$\frac{d^2u}{d\theta^2} + u = -\frac{Zze^2 \mu}{\mu^2 v^2 b^2}$$

Lo cual resulta en la siguiente ecuación:

$$\frac{d^2u}{d\theta^2} + u = -\frac{Zze^2}{2E_0b^2} \quad (A9)$$

con $E_0 = \frac{1}{2}\mu v^2$

La solución general de esta ecuación es de la forma

$$u = A \cos(\theta) + B \sin(\theta) - \frac{Zze^2}{2E_0b^2} \quad (A10)$$

En la cual debemos determinar las dos constantes arbitrarias A y B. Para esto aplicamos las condiciones iniciales: $\theta \rightarrow 0$ cuando $r \rightarrow \infty$, y $dr/dt \rightarrow -v$ cuando $r \rightarrow \infty$ [3]. Por consiguiente:

$$u = \frac{1}{r} = 0 = A \cos(0) + B \sin(0) - \frac{Zze^2}{2E_0b^2} \quad (A11)$$

es decir,

$$A = \frac{Zze^2}{2E_0b^2}$$

Por otro lado

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{L}{\mu} \frac{du}{d\theta} = -v = -\frac{L}{\mu} (-A \sin(0) + B \cos(0))$$

Lo cual implica que

$$B = \frac{\mu v}{L} = \frac{\mu v}{\mu v b} = \frac{1}{b}$$

Por tanto, la solución particular de la correspondiente ecuación diferencial del problema en cuestión es:

$$u = \frac{Zze^2}{2E_0b^2} \cos(\theta) + \frac{1}{b} \sin(\theta) - \frac{Zze^2}{2E_0b^2} \quad (A12)$$

Simplificando

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{b} \sin(\theta) + \frac{Zze^2}{2E_0 b^2} (\cos(\theta) - 1) \quad (A13)$$

Esta ecuación tiene como gráfica una hipérbola en coordenadas polares. De donde podemos ver que la trayectoria de la partícula moviéndose bajo la influencia de la fuerza de Coulomb, que es repulsiva y de cuadrado inverso, es una de las secciones cónicas [3].

Por otro lado, la trayectoria de una partícula moviéndose bajo una fuerza atractiva de cuadrado inverso (por ejemplo, un satélite en el campo gravitacional de la Tierra) puede ser obtenida de la derivación anterior simplemente invirtiendo el signo del lado izquierdo de la ecuación (A6) y así la trayectoria llegará a ser una de las secciones cónicas.

De la ecuación (A13), podemos evaluar el ángulo de dispersión cuando $r \rightarrow \infty$, entonces

$$0 = \frac{1}{b} \sin(\theta') + \frac{Zze^2}{2E_0 b^2} (\cos(\theta') - 1) \quad (A14)$$

Una solución de esta ecuación es cuando $\theta' = 0$. Este es el ángulo polar para r muy grande antes de la dispersión. Sin embargo, la solución interesante es:

$$\frac{2E_0 b}{Zze^2} = \frac{1 - \cos(\theta')}{\sin(\theta')} = \tan(\theta') \quad (A15)$$

La cual da el ángulo de dispersión para r grande después de la dispersión. Es evidente de la figura A.1 que:

$$\phi = \pi - \theta'$$

Lo cual implica que

$$\cot\left(\frac{\phi}{2}\right) = \frac{2E_0 b}{Zze^2} \quad (A16)$$

De donde podemos despejar el parámetro de impacto [3],

$$b = \frac{Zze^2}{2E_0} \cot\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad (A17)$$

Por otro lado, con ayuda de la ecuación (A16), es posible obtener una relación entre el ángulo de dispersión y la sección eficaz diferencial.

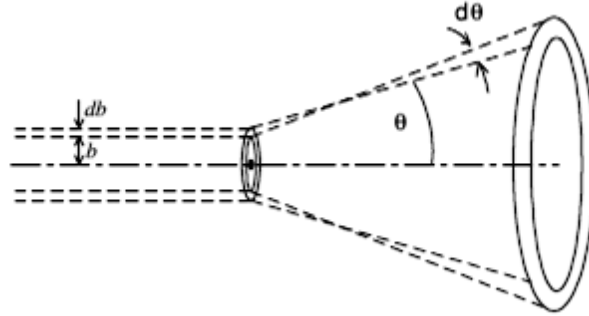


Figura A.2 Esquema que muestra la dispersión de un cuerpo de masa m y carga ze al interactuar con un blanco de masa M y carga Ze .

Consideremos la figura A.2, donde un haz de partículas con densidad ρ incide sobre un blanco puntual. Todas aquellas partículas que incidan con un parámetro de impacto b serán dispersadas a un ángulo $\theta(b)$; pero si tienen un parámetro de impacto $b + db$, entonces sufrirán una dispersión a un ángulo $\theta(b + db)$. Es decir, todas aquellas partículas que tengan un parámetro de impacto dentro del intervalo $[b, b + db]$ serán dispersadas a un ángulo dentro del intervalo $[\theta(b), \theta(b + db)]$ [2].

De este modo, podemos determinar el número total de proyectiles que arriban con parámetro de impacto entre b y $b + db$, para ello basta multiplicar el flujo total ρ por la sección de anillo diferencial generado por el intervalo de los parámetros de impacto; es decir,

$$2\pi\rho b db \quad (A18)$$

Por otro lado, definimos $\sigma(\theta)$ como la probabilidad de que las partículas sean dispersadas a un ángulo θ . Luego, el intervalo de ángulos de dispersión generan una sección de ángulo sólido diferencial dada por:

$$d\Omega = 2\pi \sin(\theta) d\theta \quad (A19)$$

De modo que el número de partículas que atraviesan $d\Omega$ por unidad de tiempo es

$$\sigma(\theta) 2\pi \rho \sin(\theta) d\theta \quad (A20)$$

Por último, debido a que el número de partículas debe conservarse

$$2\pi\rho b db = \sigma(\theta)2\pi\rho\sin(\theta)d\theta \quad (A21)$$

De donde podemos despejar $\sigma(\theta)$

$$\sigma(\theta) = \frac{b}{\sin(\theta)} \left| \frac{db}{d\theta} \right| \quad (A22)$$

Sustituyendo (A17) en (A21) obtenemos:

$$\sigma_{Ruth}(\theta) = \left(\frac{Zze^2}{4E_0} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} \quad (A23)$$

que es conocida como la sección de dispersión de Rutherford en el sistema relativo [2].

Hasta aquí hemos discutido la colisión de las partículas fijando el centro de coordenadas sobre una de ellas, en particular, sobre el blanco. Sin embargo, para el caso experimental es conveniente trabajar en el sistema de referencia del laboratorio. Para ello debe hacerse uso de una transformación de coordenadas del sistema relativo al del laboratorio de la siguiente manera. Supongamos que las dos partículas de masa M y m tienen coordenadas r_1 y r_2 e interactúan a través de un potencial central, como se muestra en la figura A.3 [3].

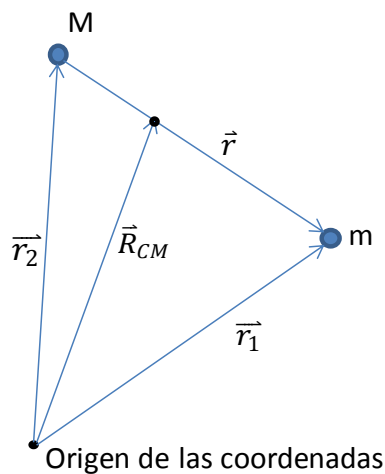


Figura A.3 Sistema de coordenadas visto desde el sistema de laboratorio.

donde

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad (A24)$$

y denota la coordenada de M respecto a m . El vector de posición del centro de masa del sistema es

$$\vec{R}_{CM} = \frac{m\vec{r}_1 + M\vec{r}_2}{m + M} \quad (A25)$$

Para comprender la transformación de coordenadas entre el sistema del laboratorio y el sistema del centro de masas, regresemos al esquema de dispersión con un blanco fijo.

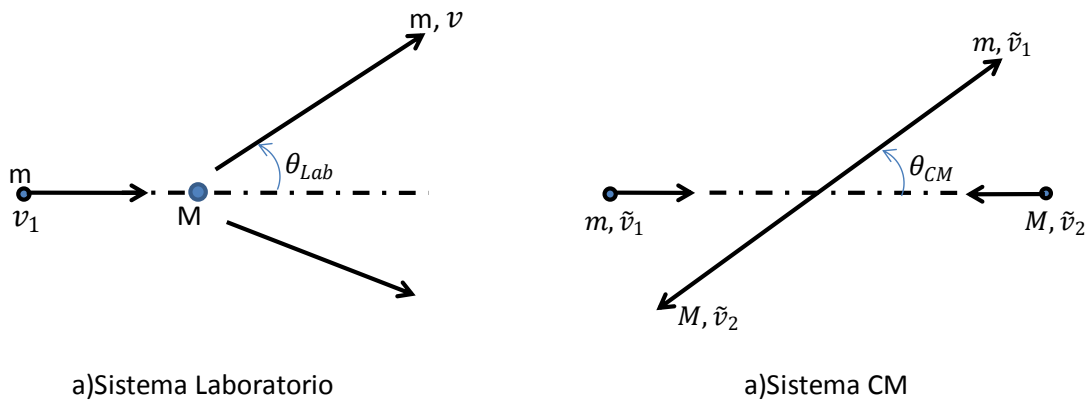


Figura A.4 En a) se muestra el proceso de colisión cuando el origen de coordenadas está en el laboratorio mientras que en b) se muestra cuando está sobre el centro de masa de las partículas.

Supongamos que el blanco de masa M está en reposo en el sistema del laboratorio, y el proyectil de masa m incide a lo largo del eje Z con una velocidad v_1 . El ángulo de dispersión del proyectil en el sistema del laboratorio está dado por θ_{Lab} y su velocidad, posterior a la dispersión, es v . Para este caso, el centro de masas se mueve a lo largo del eje z con velocidad v_{CM} ,

$$v_{CM} = \dot{R}_{CM} = \frac{mv_1}{M + m} \quad (A26)$$

Por otro lado, en el sistema del centro de masa (figura A.4b), las dos partículas se mueven una hacia la otra a lo largo del eje z con las siguientes ecuaciones:

$$\tilde{v}_1 = v_1 - v_{CM} = \frac{Mv_1}{M+m} \quad (A27)$$

$$\tilde{v}_2 = v_{CM} = \frac{mv_1}{M+m} \quad (A28)$$

Donde v_1 y v_2 son las velocidades del proyectil y del blanco respectivamente. Es fácil ver de la figura A.4 (b), que el momento de las dos partículas es en dirección opuesta.

En el sistema del centro de masa, θ_{CM} representa el ángulo de dispersión del proyectil. Para obtener la relación entre el ángulo θ_{Lab} y θ_{CM} , debemos usar el hecho de que las velocidades en el sistema del laboratorio y en el sistema de centro de masas están relacionadas a través de la velocidad del centro de masa. En particular, posterior a la colisión, las componentes z de las velocidades de la partícula de masa m se relacionan de la siguiente manera

$$\begin{aligned} v \cos(\theta_{Lab}) - v_{CM} &= \tilde{v}_1 \cos(\theta_{CM}) \\ v \cos(\theta_{Lab}) &= \tilde{v}_1 \cos(\theta_{CM}) + v_{CM} \end{aligned} \quad (A29)$$

Mientras que, los componentes de las velocidades perpendiculares al eje z se relacionan a través de

$$v \sin(\theta_{Lab}) = \tilde{v}_1 \sin(\theta_{CM}) \quad (A30)$$

Combinando las ecuaciones (A29) y (A30) obtenemos el siguiente resultado [2],

$$\begin{aligned} \tan(\theta_{Lab}) &= \frac{\sin(\theta_{CM})}{\cos(\theta_{CM}) + v_{CM}/\tilde{v}_1} \\ \tan(\theta_{Lab}) &= \frac{\sin(\theta_{CM})}{\cos(\theta_{CM}) + m/M} \end{aligned} \quad (A31)$$

Que es la ecuación de transformación no-relativista de los ángulos entre el sistema del laboratorio y del centro de masa. Antes de continuar, debemos hacer notar que el resultado de la ecuación (A31) es únicamente válido para dispersiones elásticas. De esta manera, para obtener la sección eficaz diferencial en el sistema del laboratorio, usamos la ecuación (A31) sobre la sección eficaz obtenida en el sistema relativo (ecuación (A23))

$$\frac{d\sigma_{Rut}}{d\Omega}(\theta_{Lab}) = \left(\frac{Zze^2}{4E_0}\right)^2 \frac{4}{\sin(\theta_{Lab})^4} \frac{\left\{ \left[1 - \left(\frac{m}{M} \right) \sin(\theta_{CM}) \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} + \cos(\theta_{CM})}{\left[1 - \left(\frac{m}{M} \right) \sin(\theta_{CM}) \right]^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (A32)$$

donde z y m son el número atómico y la masa del proyectil, respectivamente. Z y M son el número atómico y la masa del núcleo blanco, respectivamente. E_0 es la energía del proyectil antes de la dispersión [2,3].

❖ Apéndice B. Prueba de Bondad de Ajuste χ^2 .

Cuando se tiene una distribución de datos lo primero que se busca es alguna indicación sobre el comportamiento de esta distribución, esto nos lleva a suponer una distribución teórica (también llamada “modelo” o “distribución esperada”) a la distribución de datos obtenida. De modo que ahora el problema consiste en probar que efectivamente los datos siguen la distribución teórica. Para esto existen varios procedimientos que permiten realizar pruebas de bondad de ajuste y el más conocido es *la prueba de bondad de ajuste χ^2* (Chi-cuadrada o Ji-cuadrada) [4].

El procedimiento de prueba de la Chi-cuadrada es un método analítico; primero se propone la hipótesis nula H_0 , de que la distribución de donde proviene la muestra se comporta según un modelo teórico específico (por ejemplo la exponencial, la normal, etc.) y al mismo tiempo se tiene una hipótesis alterna H_1 que, en general, supone que no sigue el modelo propuesto.

Para realizar la prueba de la Chi-cuadrada se requiere una muestra aleatoria de tamaño n de la variable aleatoria x . Estas n observaciones se arreglan en histogramas de frecuencias, teniendo k intervalos de clase (donde $k = \sqrt{n}$). Sea O_i la frecuencia observada en el i -ésimo intervalo de clase. Luego, de la distribución de probabilidad hipotética, se calcula la frecuencia esperada en el i -ésimo intervalo de clase, identificada como E_i . La estadística de prueba es la siguiente [5]:

$$\chi_0^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(O_i - E_i)^2}{E_i} \quad (B1)$$

Observemos que este valor será la suma de k números no negativos. El numerador de cada término es la diferencia entre la frecuencia observada y la frecuencia esperada. Por tanto, cuanto más cerca estén entre sí ambos valores más pequeño será el numerador, y viceversa. El denominador permite relativizar el tamaño del numerador.

Las ideas anteriores sugieren que, cuanto menor sean el valor del estadístico χ_0^2 , más coherentes serán las observaciones obtenidas con los valores esperados. Por el contrario, valores grandes de este estadístico indicarán falta de concordancia entre las observaciones y lo esperado. En este tipo de contraste se suele rechazar la hipótesis nula (los valores observados son coherentes con los esperados) cuando el estadístico es mayor que un determinado valor crítico. Este último valor se obtiene de tablas numéricas [5].

Referencias.

1. Jorge Rickards Campbell, "La Física de las Radiaciones en Materia", Dirección General de Divulgación de la Ciencia, UNAM, México D.F. (2001).
2. Das, T. Ferbel, "Introduction to Nuclear and Particle Physics", World Scientific Publishing, Singapore (2003).
3. Robert Martin Eisberg, "Fundamentals of Modern Physics", Jhon Wiley & Sons, Inc., New York, U. S. A. (1963).
4. Murray R. Spiegel, "Teoría y Problemas de Probabilidad y Estadística", McGraw-Hill, México D.F. (1977).
5. Juan Francisco Monge, IvarsÁngel A. Juan Pérez, "Estadística No Paramétrica: Prueba Chi-Cuadrado χ^2 ", The University of North Carolina at Chapel Hill.