



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

CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES ÓPTICAS
DE NANOCÚMULOS ELONGADOS DE ORO Y
PLATA EMBEBIDOS EN SÍLICE

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS
E INGENIERÍA DE MATERIALES
P R E S E N T A
M. en C. VLADIMIR RODRÍGUEZ IGLESIAS

TUTORA: Dra. ALICIA MARÍA OLIVER Y GUTIÉRREZ



México, D. F.

2008

A Virginia Martina Iglesias García, Román Tasiano Rodríguez Pérez,

Ovidio Yordanis Peña Rodríguez y Keila Isaac Olivé.

“El futuro tiene muchos nombres. Para los débiles es lo inalcanzable. Para los temerosos, lo desconocido. Para los valientes es la oportunidad.”

Víctor Hugo

Agradecimientos

Esta tesis no hubiera sido posible sin la ayuda de muchas personas que me han apoyado a lo largo de estos años.

Quisiera agradecer a mi tutora, Dra. Alicia Oliver, por sus enseñanzas y paciencia.

A los miembros de mi comité tutorial Dr. Jesús Angel Arenas y Dr. Juan Carlos Alonso.

Le agradezco al Dr. Luís Rodríguez por su invaluable apoyo y enseñanzas que no solo fueron en lo científico.

A los doctores del grupo de investigación Juan Carlos Cheang, Alejandro Crespo, Jorge Reyes y Alejandra López.

A mis sinodales, los doctores José Ignacio Jiménez Mier y Terán, Jorge Rickards, Guillermo Santana, Mayo Villagrán, por la revisión de este trabajo, sus comentarios y correcciones sugeridas.

A los doctores José Manuel Hernández y Enrique Camarillo por su valiosa ayuda en el manejo de los espectrofotómetros.

A los doctores Günther Kellermann y Aldo Craievich por su valiosa ayuda para el análisis de las muestras por medio de GISAXS.

A los señores Karim López y Francisco Jaimes por su constante colaboración en el manejo del Pelletron y su gran ayuda en la implantación de las muestras.

Al M. en C. Juan Gabriel Morales por su ayuda en los tratamientos térmicos.

Al Sr. Luis Rendón Vázquez por su gran ayuda en el manejo del microscopio electrónico de transmisión.

Al M. en C. Hector Gabriel Silva por su gran y valiosísima ayuda en la preparación de las muestras para microscopía y por su amistad.

Al Dr. Carlos Torres Torres por su gran y valiosísima ayuda en las mediciones con el láser y por su amistad.

Al director del IIM, Dr. Ricardo Vera Graziano, excoordinador del Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales, por su apoyo en los momentos difíciles.

Al coordinador del Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales, Dr. Tatsuo Akachi Miyazaki por su apoyo; así como a sus secretarías Lilia y Gris por la ayuda y orientación que me brindaron en los interminables trámites del posgrado.

A Rodolfo Valenzuela, Jorge Luís Melo, Lázaro Rodríguez y Daniel López mis mejores profesores de por vida.

A mis compañeros de cubículo Manito, Hector y Mariana.

A mis amigos del Instituto de Física, Abdelab, Alejandro, Andrea, Cristina, David, Enrique, Lalo, Lupita y Moisés.

A mis amigos Amaury, Amparito, Caballero, Carlos, Cecilia, Edgar, Florencia, Isaac, Keila, Laura, Ovidio, Pedro, Vero G., Vero H. que compensaron la ausencia de la familia y estuvieron cerca cuando los necesité.

A mi querida abogada Lic. Teresita Alatorre y al Lic. Eduardo Ramírez, gracias.

A mi nueva familia Carolina, que ha sido la más afectada por las muchas horas dedicadas a este trabajo, por su apoyo incondicional. También a su papá Jaime y su hermano Alfonso que han estado al pendiente.

Por último quiero agradecer a la UNAM que me apoyó económicamente con una beca DGEP y me dio la oportunidad.

A todos ellos GRACIAS.

INDICE

INTRODUCCIÓN	8
REFERENCIAS	13
CAPÍTULO 1: IMPLANTACIÓN, FORMACIÓN Y DEFORMACIÓN DE NANOCÚMULOS	16
1.1 IMPLANTACIÓN DE IONES.....	16
1.1.1 <i>Acelerador Pelletron</i>	18
1.2 EL DIÓXIDO DE SILICIO (SiO ₂)	19
1.2.1 <i>Estructura del SiO₂</i>	20
1.2.2 <i>Cambios en el índice de refracción</i>	21
1.3 FORMACIÓN DE LOS NANOCÚMULOS	21
1.3.1 <i>Coefficiente de difusión</i>	22
1.5 DEFORMACIÓN DE LOS NANOCÚMULOS	23
1.6 REFERENCIAS.....	25
CAPÍTULO 2: PROPIEDADES ÓPTICAS DE NANOCÚMULOS METÁLICOS	28
2.1 RESONANCIA DEL PLASMÓN DE SUPERFICIE	29
2.2 FUNCIÓN DIELECTRICA DE LOS NANOCÚMULOS	30
2.2.1 <i>Respuesta óptica de electrones libres</i>	31
2.2.2 <i>Transiciones interbanda y polarización del núcleo iónico</i>	32
2.2.3 <i>Efectos de tamaño sobre la función dieléctrica</i>	33
2.3 MODELOS TEÓRICOS PARA EL ESTUDIO DE LA ABSORCIÓN ÓPTICA	33
2.3.1 <i>Aproximación de la matriz de transición (T-Matrix)</i>	34
2.4 INFLUENCIA DE ALGUNOS PARÁMETROS EN LAS RESONANCIAS DEL PLASMÓN DE SUPERFICIE	37
2.4.1 <i>Efectos del tamaño (radio equivalente)</i>	38
2.4.2 <i>Efectos de la relación de radios (ϵ)</i>	43
2.4.3 <i>Efectos de inclinación del nanocúmulo (variación de β)</i>	48
2.4.4 <i>Efectos del índice de refracción de la matriz</i>	50
2.5 REFERENCIAS.....	52
CAPÍTULO 3: TÉCNICAS EXPERIMENTALES	55
3.1 RETRODISPERSIÓN DE RUTHERFORD	55
3.1.1 <i>Factor Cinemático de Dispersión</i>	56
3.1.2 <i>Sección Transversal de Dispersión</i>	56
3.1.3 <i>Poder de frenado</i>	57
3.1.4 <i>Descripción del experimento</i>	58
3.2 ABSORCIÓN ÓPTICA	58
3.2.1 <i>Densidad óptica</i>	59
3.2.2 <i>Descripción del experimento</i>	59
3.3 DISPERSIÓN DE RAYOS X DE PEQUEÑO ÁNGULO CON INCIDENCIA RASANTE.....	61
3.3.1 <i>Factor de forma</i>	64
3.3.2 <i>Función total de interferencia</i>	65
3.3.3 <i>Descripción del experimento</i>	67
3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	67
3.4.1 <i>Formación de la imagen en un TEM</i>	69
3.4.2 <i>Descripción del experimento</i>	70
3.5 FRANJAS DE INTERFERENCIA EN PELÍCULAS DELGADAS	70
3.5.1 <i>Descripción del experimento</i>	73
3.6 MEDICIONES DE $\chi^{(3)}$	73
3.6.1 <i>Dependencia entre el índice de refracción y la intensidad luminosa</i>	75
3.6.2 <i>Mecanismos físicos que dan origen a un índice de refracción no lineal</i>	76
3.6.3 <i>Descripción del experimento</i>	80
3.7 REFERENCIAS.....	83

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	88
4.1 NANOCÚMULOS ESFÉRICOS	88
4.1.1 <i>Implantación de iones</i>	88
4.1.2 <i>Retrodispersión de Rutherford</i>	89
4.1.3 <i>Absorción óptica</i>	92
4.1.4 <i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	94
4.1.5 <i>Dispersión de Rayos X de Pequeño Ángulo con Incidencia Rasante</i>	96
4.1.6 <i>Simulación de la densidad óptica</i>	98
4.2 NANOCÚMULOS DEFORMADOS	102
4.2.1 <i>Irradiación con iones</i>	102
4.2.2 <i>Retrodispersión de Rutherford</i>	103
4.2.3 <i>Absorción óptica</i>	103
4.2.4 <i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	107
4.2.5 <i>Dispersión de Rayos X de Pequeño Ángulo con Incidencia Rasante</i>	109
4.2.6 <i>Simulación de la densidad óptica</i>	113
4.2.7 <i>Mezclado de dos ondas</i>	116
4.3 CONTROL DE LA DEFORMACIÓN	118
4.3.1 <i>Método del recocido</i>	118
4.4 MECANISMOS DE DEFORMACIÓN	121
4.5 REFERENCIAS.....	124
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	125

Introducción

La nanociencia ha tenido un desarrollo explosivo en la última década. Este campo es multidisciplinario, abarca la física, la química y la ingeniería y va desde la ciencia básica hasta aplicaciones tecnológicas (siendo nanotecnología el vocablo comúnmente utilizado para estas últimas). El propósito de la nanociencia y la nanotecnología es poder entender, controlar y manipular objetos de tamaños nanométricos (1-100 nm). Por tanto estos nano-objetos son un intermedio entre los átomos y/o moléculas y los materiales en bulto. Sus propiedades han sido menos estudiadas que los extremos y son a menudo muy particulares, pudiendo variar dramáticamente con el tamaño. Esto abre la posibilidad de manipular sus propiedades, mediante el control de su proceso de formación.

Los nanocúmulos (NCs) (nanoclusters en inglés) ocupan un lugar muy importante dado que son los ladrillos de la nanociencia. Pueden describirse como agregados de átomos o moléculas de tamaños nanométricos conteniendo un número de partículas entre 10 y 10^6 [1,2].

En contraste con las moléculas los NCs no tienen un tamaño ni una composición fija y para un tamaño específico pueden tener varias morfologías. Los NCs pueden ser homogéneos, esto es, compuestos por un solo tipo de átomo o molécula o pueden ser heterogéneos. Pueden ser neutrales o estar cargados. Ellos pueden permanecer unidos por diferentes tipos de fuerzas: atracción fuerte entre iones de cargas opuestas como en cúmulos de NaCl, fuerzas de atracción de Van del Waals como en cúmulos de He y Ar, enlaces químicos covalentes como en cúmulos de Si o enlaces metálicos como en cúmulos de Na o Cu [2].

Es de esperar de los NCs entre 1 y 3 nm (que contienen de unos pocos cientos de partículas) que tengan propiedades fuertemente dependientes del tamaño (por ejemplo, geometría y estructura electrónica, energía de enlace, temperatura de fusión, etc.). Para los NCs mayores de 10 nm, con varios miles de partículas, la variación de sus propiedades tiene un comportamiento suave y tienden a las del bulto con el incremento del tamaño [2].

Los NCs son apropiados para varias aplicaciones y el número de estas aumenta rápidamente. Como ejemplo está su uso en catalizadores [3], donde se aprovecha el

muy favorable factor superficie/volumen de los mismos. Recientemente se han utilizado con fines biológicos, por ejemplo, NCs de oro incrustados con pequeños segmentos de ADN que forman la base de un ensayo sencillo para separar secuencias genéticas [2,4,5], para la administración eficiente de medicinas en lugares concretos del cuerpo, etc.

Las aplicaciones ópticas son las más antiguas. Materiales compuestos formados por cúmulos de metales de transición en matrices de vidrio exhiben propiedades ópticas peculiares que los han hecho famosos por muchos siglos. Los primeros vidrios con cúmulos metálicos fueron fabricados por los romanos en el siglo cuatro DC. La figura 2.1 muestra la copa de Licurgo que representa a la muerte de dicho rey. La copa está hecha de vidrio soda-lime con oro y plata a las concentraciones de 3×10^{-4} y 4×10^{-5} por ciento respectivamente, formando cúmulos. El color de la vasija cambia desde verde opaco a rojo fuerte cuando se coloca una fuente de luz en su interior. Las ventanas de las catedrales medievales de varios países europeos mostraban vidrieras de diversos colores, hechas de vidrios con agregados metálicos formando NCs.



Figura 1. Copa de Licurgo (Museo Británico, Londres).

Los primeros intentos de explicar la naturaleza de los colores inducidos en los vidrios por precipitados metálicos pequeños pueden ser atribuidos a Michael

Faraday [6]. Desde entonces se han estado realizando estudios sobre las propiedades ópticas de vidrios con NCs de metal.

En la actualidad la óptica no lineal ha dado una motivación adicional al desarrollo de métodos de preparación y caracterización de este tipo de NCs y las investigaciones de los mismos están dirigidas hacia unos de los más grandes retos de la óptica, que es el desarrollo de sistemas computadores basados en dispositivos de conmutación fotónicos reemplazando los actuales sistemas electrónicos. Aquí se usarían los fotones en vez de los electrones para adquirir, almacenar, procesar y transmitir información. Esto traería como consecuencia menores tiempos de respuesta y menor consumo de energía [2,6-8].

La conmutación totalmente óptica se logra a través del índice de refracción del material del dispositivo el cual es dependiente de la intensidad fotónica. La susceptibilidad eléctrica no lineal de tercer orden $\chi^{(3)}$ domina estos cambios en el índice de refracción. Los vidrios que contienen NCs diluidos de metales de transición están entre los materiales más promisorios con estas propiedades ópticas no lineales. El vidrio se espera que se convierta en un material clave para aplicaciones fotónicas, debido a su bajo costo y fácil procesamiento, alta durabilidad y resistencia, alta transparencia y con la posibilidad de aumentar las características ópticas deseadas [6].

Por todo lo anterior, las actuales investigaciones se han dedicado a estudiar los nuevos NCs metálicos en matrices de vidrio, además de los métodos de preparación entre los que se encuentran los basados en implantación de iones, evaporación de gas, fundido de vidrios, técnicas de deposición de rociado (sputtering), electrodeposición y métodos químicos como el sol-gel.

Las propiedades no lineales dependen fuertemente de varios factores: la naturaleza y la composición química de los cúmulos introducidos en la matriz, el tamaño y la forma de los cúmulos, la concentración y su gradiente a lo largo de la muestra, la interacción de los cúmulos con la matriz, la naturaleza y mecanismo del proceso físico que conlleva a la no linealidad. Estos factores están fuertemente influenciados por el proceso de fabricación usado en el crecimiento de las muestras [6,9-12].

Se han obtenido altos valores de susceptibilidad en estudios recientes de vidrios dopados con NCs metálicos esféricos [6,9]. Estos valores pueden ser aumentados si se obtuvieran NCs en forma de esferoides uniformemente orientados [6]. Contar con materiales con altas susceptibilidades eléctricas de tercer orden permitiría la miniaturización de los dispositivos ópticos, que es algo fundamental para el desarrollo de la fotónica.

Por otro lado las propiedades ópticas de los NCs metálicos están fuertemente determinadas por la llamada resonancia del plasmón de superficie (RPS). Dicha RPS también depende del tamaño, forma y entorno del NC. Manipular dicho plasmón es muy importante para las aplicaciones tecnológicas.

El objetivo principal de esta tesis es la obtención y estudio de materiales que contengan NCs de oro y plata a los que se les puedan alterar sus propiedades ópticas a través de variaciones controladas de su forma.

Para el cumplimiento del objetivo principal se propusieron los siguientes objetivos específicos:

- Estudio de las variaciones en el RPS provocadas por modificaciones de los diferentes parámetros geométricos de los NCs.
- Obtener NCs esféricos de oro y plata embebidos en una matriz de sílice de alta pureza, sintetizados por medio de la implantación de iones con energías del orden de millones de electrón volts (MeV) y la aplicación de tratamientos térmicos bajo determinadas atmósferas.
- Modificar la forma de los NCs mediante la irradiación con iones de silicio de alta energía (8-10 MeV) y en algunos casos aplicando un posterior tratamiento térmico o recocido.
- Caracterizar, por medio de diversas técnicas, a las muestras con NCs esféricos y a las que contienen NCs deformados por irradiación con iones de silicio.
- Realizar un estudio preliminar de los mecanismos de deformación de los NCs irradiados con iones de silicio.

La hipótesis del trabajo es:

- Los NCs de oro o plata embebidos en una matriz de sílice se alargan al ser irradiados con iones de alta energía y se orientan en la dirección del haz de iones.

Referencias

1. W. Castleman, K. H. Bowen, "Clusters: Structure, Energetics, and Dynamics of Intermediate States of Matter", *Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 12911-12944.
2. F. Baletto, R. Ferrando, "Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects", *Reviews of Modern Physics*, 77 (2005) 371-423.
3. C. R. Henry, "Surface studies of supported model catalysts", *Surface Science Reports*, 31 (1998) 231-325.
4. A. P. Alivisatos, 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 for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials", *Nature*, 382 (1996) 607-609.
6. F. Gonella and P. Mazzoldi, Metal nanocluster composite glasses, In H.S. NALWA (Ed), *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Vol. 4, Academic Press, S. Diego, 2000, pp. 81-158.
7. S. Roorda, T. van Dillen, A. Polman, C. Graf, A. van Blaaderen, B. J. Kooi, "Aligned Gold Nanorods in Silica Made by Ion Irradiation of Core-Shell Colloidal Particles", *Advanced Materials*, 16 (2004) 235-237.
8. J. C. Cheang-Wong, A. Oliver, J. Roiz, L. Rodríguez-Fernández, J. M. Hernandez, A. Crespo-Sosa, "Relationship between the Ag depth profiles and nanoparticle formation in Ag-implanted silica", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13 (2001) 10207-10219.

9. A. Podlipensky, J. Lange, G. Seifert, H. Graener, I. Cravetchi, “Second-harmonic generation from ellipsoidal silver nanoparticles embedded in silica glass”, *Optics Letters*, 28 (2003) 716-718.
10. W. Nie, “Optical Nonlinearity: Phenomena, applications, and materials”, *Advance Materials*, 5 (1993) 520-545.
11. J. J. Penninkhof, T. van Dillen, S. Roorda, C. Graf, A. van Blaaderen, A. M. Vredenberg, A. Polman, “Anisotropic deformation of metallo-dielectric core-shell colloids under MeV ion irradiation”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 242 (2006) 523-529.
12. E. Cattaruzza, F. Gonella, Metal Nanoclusters by Ion Implantation, In H. S. NALWA (Ed), *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 5, American Scientific Publishers, 2004, pp. 369-385.

CAPÍTULO 1: IMPLANTACIÓN, FORMACIÓN, DEFORMACIÓN DE NANOCÚMULOS . 16

1.1 IMPLANTACIÓN DE IONES	16
1.1.1 Acelerador Pelletron	18
1.2 EL DIÓXIDO DE SILICIO (SiO ₂)	19
1.2.1 Estructura del SiO ₂	20
1.2.2 Cambios en el índice de refracción.....	21
1.3 FORMACIÓN DE LOS NANOCÚMULOS	21
1.3.1 Coeficiente de difusión	22
1.5 DEFORMACIÓN DE LOS NANOCÚMULOS	23
1.6 REFERENCIAS	25

Capítulo 1: Implantación, formación y deformación de nanocúmulos

1.1 Implantación de iones

La implantación de iones es un método utilizado para introducir átomos a la fuerza en el interior de una matriz. Entre las principales ventajas de la implantación de iones se encuentran: la posibilidad de dopar un material fuera del equilibrio termodinámico, de trabajar a bajas temperaturas, de superar el límite de solubilidad de un elemento impureza en casi cualquier matriz sólida y la posibilidad de manufacturar estructuras a lo largo de patrones preestablecidos [1]. Siendo esto último muy importante para aplicaciones tecnológicas.

Cuando se implanta a energías mayores a 1 MeV existe una ventaja adicional, la gran mayoría de los iones penetran dentro de la matriz y no quedan en la superficie. De esta manera los nanocúmulos están protegidos del medio ambiente por la propia matriz. Además, es una técnica muy limpia pues sólo los iones deseados se depositan en el interior de la matriz. En algunos casos algunas impurezas pueden depositarse cerca de la superficie (del orden de unos cuantos nanómetros), pero son fáciles de eliminar por métodos mecánicos o químicos sin afectar a las partículas implantadas.

Los iones con alta energía que inciden sobre materiales sólidos, como consecuencia de una sucesión de procesos estocásticos de colisiones, penetran y quedan implantados a cierta profundidad. A altas energías dominan los procesos debidos a colisiones con los electrones, mientras que los debidos a colisiones a nivel nuclear dominan para bajas energías (figura 1.1). A su paso por el material, los iones pierden rápidamente a varios de los electrones que acompañan al núcleo, quedando una partícula fuertemente cargada. Esta partícula interacciona electrodinámicamente con las nubes electrónicas y con los núcleos del material. Estadísticamente las interacciones con los electrones son mucho más frecuentes que con los núcleos. La energía del ión incidente se va transfiriendo al material principalmente a través de ionización y excitación de los electrones de la matriz. Esta pérdida de energía del ión ocurre de forma gradual, debido a la pequeña masa de los electrones comparada con la de los iones [2,3].

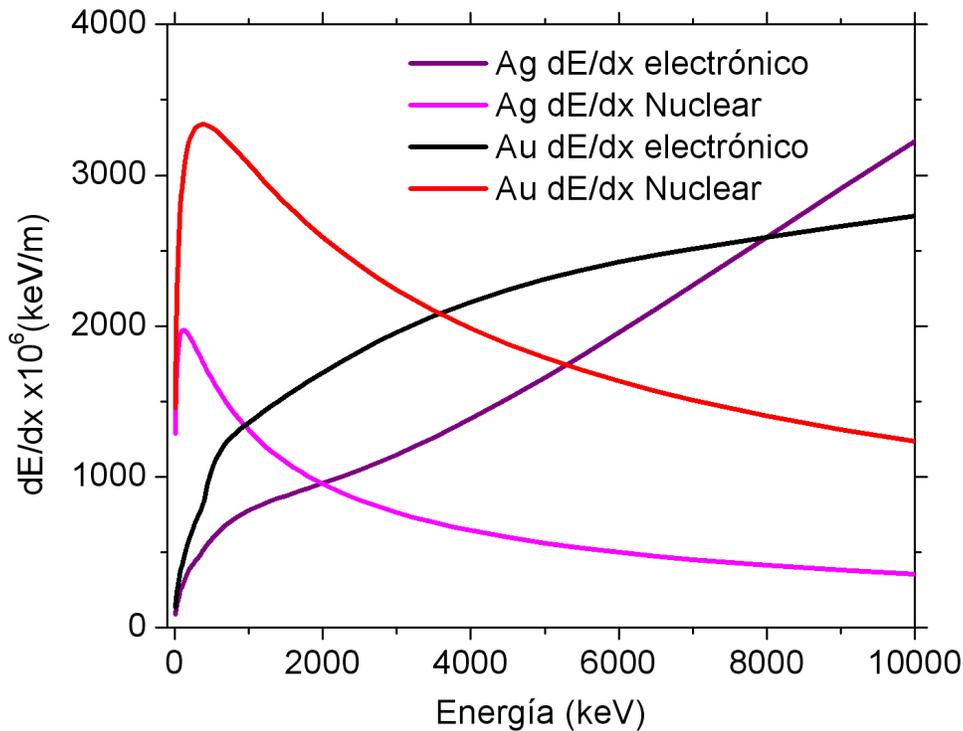


Figura 1.1. Frenamiento electrónico y nuclear en función de la energía para iones de oro y plata que inciden sobre un blanco de sílice (tomado de la referencia 4)

Cuando el ión tiene una velocidad menor las colisiones nucleares comienzan a ser más relevantes tal como puede verse en la figura 1.1. Así estos procesos dominan cuando el ión se encuentra cercano a la región donde va a quedar implantado. Aquí el proyectil pierde más energía por colisión debido a que ahora las masas nucleares son comparables y estas colisiones producen mayor cantidad de desplazamientos de átomos en la matriz. De esta manera, el daño que se produzca en esta región será mayor, pues habrá gran cantidad de enlaces rotos y cambios de composición local. Estos defectos puntuales que se crean son de gran interés, por una parte, porque introducen niveles permitidos dentro de la banda prohibida del SiO_2 , degradando sus propiedades ópticas, y por otra parte porque juegan un papel fundamental como centros de nucleación y contribuyen a la formación de nanocúmulos (NCs) durante los tratamientos térmicos [5].

1.1.1 Acelerador Pelletron

La implantación de iones se realizó utilizando el acelerador Pelletron de 3 MV del Instituto de Física de la UNAM. Este acelerador es electrostático de tipo tandem construido por la National Electrostatic Corp. modelo 9SDH-2. (Figura 1.2)

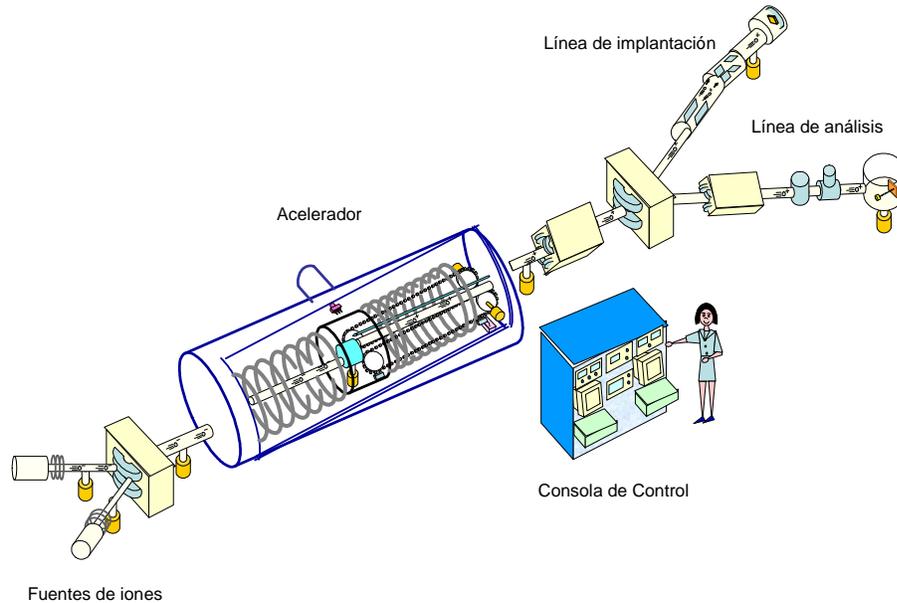


Figura 1.2 Esquema del acelerador Pelletron

El Pelletron tiene una línea que cuenta con un sistema barredor de haz con el cual es posible irradiar de forma uniforme blancos de hasta 25 cm^2 localizados en una cámara de implantación al vacío. Esta cámara cuenta con un supresor de electrones que permite medir la carga total depositada en la muestra durante su bombardeo con iones. Antes del barredor también se tiene un deflector electrostático para eliminar partículas neutras dentro del haz. En la figura 1.3 se muestra un diagrama del deflector y el barredor de haz. Las irradiaciones con este acelerador se efectúan de manera estable y controlada cuando las energías de los iones son superiores a 2 MeV. La dispersión en energía de los iones que llegan al blanco está por debajo de los 15 keV. De esta manera para la energía de implantación utilizada (2 MeV) la dispersión no supera el 0.75 %.

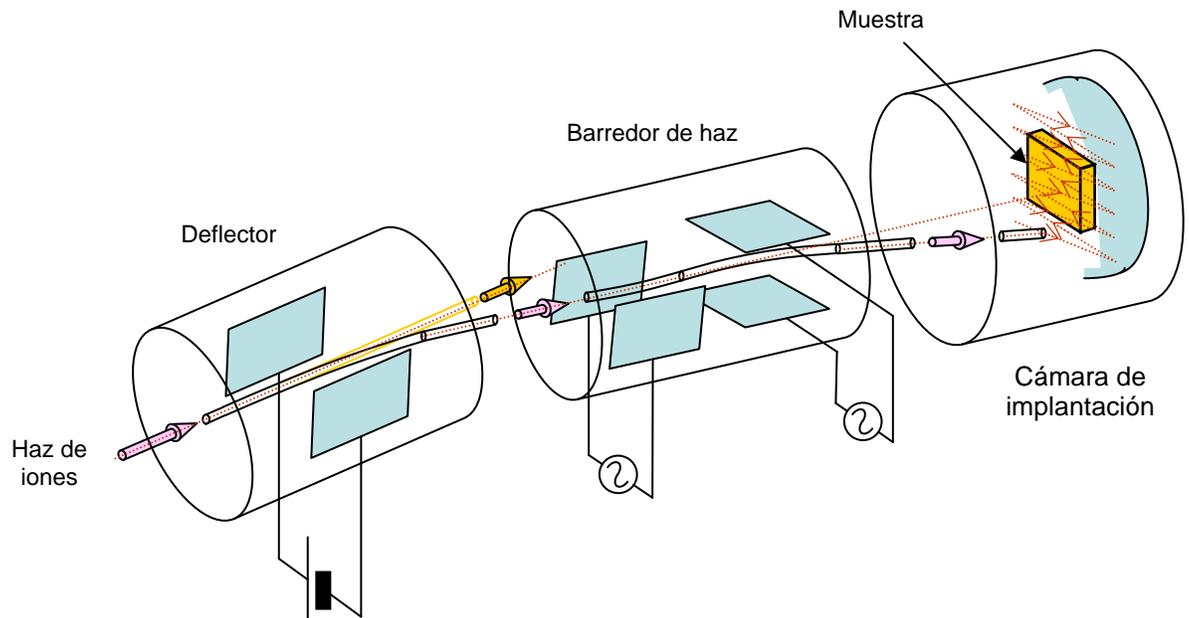


Figura 1.3: Esquema del sistema implantador del Pelletron.

Con el imán inyector y el imán deflector se seleccionan exactamente los iones con los que se desea irradiar. De esta manera solamente 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. Esto garantiza una alta pureza de los iones implantados.

1.2 El dióxido de silicio (SiO_2)

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

1.2.1 Estructura del SiO₂

El dióxido de silicio puro puede ser cristalino (cuarzo, coesita, moganita, keatita, cristobalita y tridymita), amorfo (sílice) o poroso, todas estas formas polimórficas están constituidas por celdas básicas de SiO₄²⁻ en forma de tetraedro con el átomo de Si en el centro y cuatro átomos de O en los vértices. Estos tetraedros se unen en el espacio a través de puentes de oxígeno Si-O-Si, con fuertes enlaces direccionales, formando anillos [6]. En la figura 1.4 a) se muestra la representación espacial de la unión de dos tetraedros SiO₄²⁻ y en la figura 1.4 b) se muestra esquemáticamente la estructura bidimensional de anillos para el SiO₂ cristalino (cuarzo). La cantidad de átomos de Si que componen los anillos sigue una estadística que depende de la estructura del SiO₂ 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 [6].

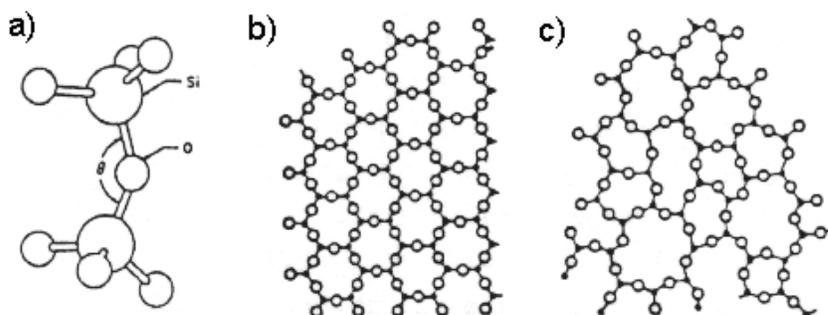


Figura 1.4. Estructura del SiO₂. a) Enlace entre tetraedros b) cuarzo, c) amorfo

La estructura de la sílice amorfa suele ser más abierta que la de las formas cristalinas [6,7], como se muestra en las figuras 1.4 b) y c) y por consiguiente su densidad suele ser menor. Mientras en α -SiO₂ (cuarzo cristalino) el ángulo entre los tetraedros SiO₄²⁻ (Si-O-Si) está bien definido (144°), en sílice este ángulo toma valores entre 120° y 180° con un máximo alrededor de 150° [6]. Sin embargo, el ángulo O-Si-O permanece prácticamente invariable en 109.5°. La relativa invarianza del ángulo O-Si-O en SiO₂ amorfo, fue demostrada por estudios de centros de defectos [6,8], los que mostraron variaciones aleatorias en este ángulo de $\sim \pm 0.7^\circ$, incluso en sitios de vacancias de oxígeno.

1.2.2 Cambios en el índice de refracción

La implantación de iones en vidrios, como en la mayoría de los materiales, genera cambios de volumen o de densidad inducidos por defectos. Al mismo tiempo, los cambios en la densidad provocan cambios en el índice de refracción, de dureza y de estrés. Para la mayoría de los vidrios silicatos, la implantación genera compactación en la zona implantada. Como la implantación de iones no es homogénea en profundidad, o sea presenta una cierta distribución, el índice de refracción también puede variar dentro de la muestra.

Los valores del índice de refracción de la sílice oscilan alrededor de 1.5 y dependen de la pureza de la muestra. Para nuestro caso se midió un valor de 1.46. Los cambios en el índice de refracción medidos después de implantar en sílice comúnmente están en el orden de aumentos del 7-8% y se han medido saturaciones alrededor de aumentos del 15% [9].

1.3 Formación de los nanocúmulos

En un sistema a cierta temperatura, donde se encuentre una concentración de soluto superior al límite de solubilidad en la matriz, ocurrirá de forma espontánea la condensación de soluto. En condiciones en las que se puede descartar la coalescencia, esta condensación ocurre generalmente a través de la formación de cúmulos esféricos. La teoría del crecimiento de cúmulos esféricos ha sido desarrollada y empleada por numerosos autores [10]. Según estas teorías, inicialmente a temperaturas relativamente bajas comparadas con la temperatura de fusión del material bulto, los cúmulos pasan por una etapa predominantemente de nucleación y crecimiento.

La solución analítica exacta del proceso de crecimiento de un cúmulo esférico es muy difícil de obtener. Por tal motivo se han empleado diversas aproximaciones que en mayor o menor medida se acercan a la solución real. Particularmente se quiere resolver la ecuación de campo [11]:

$$D\nabla^2 C = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1.1)$$

Donde D es el coeficiente volumétrico de difusión (se considera que es independiente de la posición) y $C=C(r,t)$ es el campo de concentración en la matriz

alrededor del precipitado. También se debe satisfacer la ecuación independiente de balance de flujo [11]:

$$(C_p - C_I) \frac{dR}{dt} = D \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (1.2)$$

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

Un modo de simplificar la ecuación de campo (1.1) es usando la aproximación de campo invariante en el tiempo (aproximación de Laplace) que considera $\partial C / \partial t = 0$, quedando así la simple ecuación de Laplace $\nabla^2 C = 0$. Resolviendo para el estado estacionario del cúmulo se obtiene [11]:

$$R = \lambda(Dt)^{1/2} \quad , \text{ donde: } \lambda = \left(2 \frac{C_M - C_I}{C_p - C_I} \right)^{1/2} \quad (1.3)$$

C_M es la concentración de soluto, lejos del precipitado. Un problema casi idéntico es la disolución del cúmulo. En este caso $R(t=0)=R_0>0$, y se obtiene la expresión [11]:

$$R^2 = R_0^2 - gDt \quad , \text{ en este caso } g = \left(2 \frac{C_M - C_I}{C_p - C_I} \right) \quad (1.4)$$

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

1.3.1 Coeficiente de difusión

La difusión en sólidos es uno de los problemas teóricos más complejos de la física del estado sólido y la ciencia de materiales. La solución teórica del problema requiere de la difícil determinación de los modos localizados y resonantes en la configuración de equilibrio y en la configuración del punto de ensilladura. Varios factores intervienen en el coeficiente de difusión en sólidos. Sin embargo, en cuanto a la dependencia con la temperatura, experimentalmente se ha determinado [12] que el coeficiente de difusión se comporta en un amplio intervalo de temperatura según la expresión:

$$D = D_0 e^{-E_a/RT} \quad (1.5)$$

donde E_a es la energía para que la partícula venza la barrera de potencial (de activación) y pase de un sitio a otro, D_0 es la constante de difusión que es independiente de la temperatura, R es la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. A esa forma funcional de D se le denomina relación de Arrhenius. En este enfoque de energías de activación actúa una fuerza de arrastre sobre los átomos que difunden, a través de la modificación direccional de la energía de activación [12]. Si, por ejemplo, tenemos un potencial que favorece el desplazamiento hacia la derecha de los átomos que difunden, entonces en ese sentido la energía de activación se reduce y en cambio aumenta en el sentido inverso, es decir, hacia la izquierda. La fuerza de arrastre como tal no modifica el coeficiente de difusión en el material. Una fuerza de arrastre puede tener varios orígenes, entre los que se encuentran: gradiente de potencial eléctrico, gradiente de temperatura, gradiente de potencial químico, fuerza centrífuga y gradiente de esfuerzo.

La difusión de los metales nobles en el SiO_2 ocurre mayormente a través del mecanismo intersticial [13,14]. En este mecanismo los átomos de soluto, que se encuentran ocupando sitios intersticiales de la matriz, difunden por medio de saltos de un sitio intersticial a otro vecino. Este mecanismo predomina debido a la poca o ninguna interacción química de estos metales con el SiO_2 [15]. Eso evita que los átomos de metal se conviertan en defectos sustitucionales en la red, que es una condición necesaria para que existan otros mecanismos de difusión.

1.5 Deformación de los nanocúmulos

Para deformar los NCs metálicos, estos se irradian con iones de Si de energías del orden de los millones de eV. Uno de los modelos que se utiliza para explicar el origen de la deformación en materiales amorfos sujetos a irradiación de iones con energías de alrededor 0.1 MeV o mayores, es el del flujo plástico [15,16]. Este modelo no puede ser aplicado directamente a los NCs metálicos, pues tiene como condición la existencia de una fase no cristalina estable, donde la deformación se orienta perpendicular a la dirección del haz de iones. A pesar de esto, este modelo puede ser aplicado cualitativamente, si se considera que los NCs se alargan como consecuencia de la compresión ejercida por la deformación viscoelástica de la matriz que los rodea [17].

Un refinamiento de este modelo es propuesto por D'Orleans *et al.* [18] donde combina el modelo de flujo plástico con el de formación de trazas. Aquí se supone que los NCs metálicos se funden y fluyen a través de la traza del ión.

Aquí se tienen en cuenta tres posibles casos (figura 1.5). El primer caso es cuando el NC tiene un tamaño por debajo del cual, con el paso del ión a través de él, se deposita la energía suficiente para elevarle la temperatura al NC por encima de la de evaporación (T_e). Por tanto el NC explota y los fragmentos pueden crecer o incorporarse a otros NCs mayores. El segundo caso es para tamaños donde la energía depositada es suficiente para fundir el NC (alcanza la temperatura de fusión T_f) y este fluye a través de la traza del ión. La matriz también responde al estrés térmico y ocurre el flujo plástico, pero debido a las diferencias en compresibilidad y expansión de volumen entre el metal fundido y la matriz, el NC sufre la mayor deformación. Por último para NCs de gran tamaño donde el paso del ión no le deposita la suficiente energía para que ocurra la fusión, no ocurre una deformación apreciable.

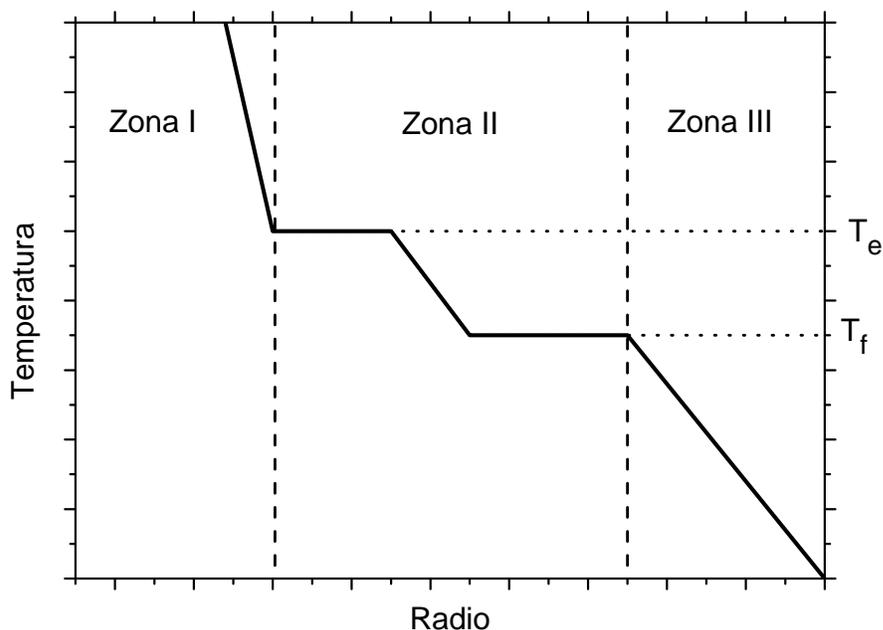


Figura 1.5 Esquema de las tres zonas del modelo de D'Orleans

1.6 Referencias

1. E. Cattaruzza, F. Gonella, Metal Nanoclusters by Ion Implantation, in: H. S. Nalwa (Ed), Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 5, American Scientific Publishers, 2004, pp. 369–385.
2. Jorge Rickards Campbell, “La física de las radiaciones en materia” Dirección General de Divulgación de la Ciencia, UNAM, 2001.
3. M. Nastasi, J. W. Mayer, J. K. Hirnonen, “Ion-solid interactions: Fundamentals and applications”, Cambridge University Press, 1996.
4. J. F. Ziegler, “The Stopping and Range of Ions in Matter”, Vol. 2-6, Pergamon Press, 1977-1985.
5. A. Oliver, J. C. Cheang-Wong, J. Roiz, L. Rodriguez-Fernandez, J. M. Hernandez, A. Crespo-Sosa, E. Muños, “Metallic nanoparticle formation in ion-implanted silica after thermal annealing in reducing or oxidizing atmospheres”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 191 (2002) 333-336.
6. R.A.B. Devine, J.-P. Duraud, E. Dooryheé, "Structure and Imperfections in Amorphous and Crystalline Silicon Dioxide", John Wiley & Sons, 2000.
7. D. L. Griscom, E. J. Friebele and G. H. Sigel Jr, “Observation and analysis of the primary ^{29}Si hyperfine structure of the E' center in non-crystalline SiO_2 ”, Solids State Communications, 15 (1974) 479-483.
8. D. L. Griscom, “Defect structure of glasses: Some outstanding questions in regard to vitreous silica”, Journal of Non-Crystalline Solids, 73 (1985) 51-77.
9. R. F. Haglund Jr., H. C. Mogul, R. A. Weeks and R. A. Zuhr, “Changes in the refractive index of fused silica due to implantation of transition-metal ions”, Journal of Non-Crystalline Solids, 130 (1991) 326-331.
10. B. A. Howard, D. Fainstein and G. R. Kotler, “Diffusion-Limited Phase Transformations: A Comparison and Critical Evaluation of the Mathematical Approximations”, Journal of Applied Physics, 41 (1970) 4404-4410.

11. J. Roiz, "Formación de nanocúmulos por implantación de metales nobles en sílica", Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales, IIM, UNAM, 2004.
12. Jean Philibert, "Atom movements-Diffusion and mass transport in solids", Les (Éditions de physique 1991).
13. J. C. Pivin, M. Sendova-Vassileva, M. Nikolaeva, D. Dimova-Malinovska, A. Martucci, "Optical extinction resonance of Au and Ag clusters formed by ion irradiation in SiO₂ and Al₂O₃", Applied Physics A, 75 (2002) 401-410.
14. G. Battaglin, E. Cattaruzza, F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, C. Sada, X. Zhang, "Formation of metal-alloy nanoclusters in silica by ion implantation and annealing in selected atmosphere", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 166-167 (2000) 857-863.
15. H. Hosono, "Simple Criterion on Colloid Formation in SiO₂ Glasses by Ion Implantation", Japanese Journal of Applied Physics, 32 (1993) 3892-3894.
16. T. van Dillen, A. Polman, P. R. Onck, E. van der Huyesen, "Anisotropic plastic deformation by viscous flow in ion tracks", Physical Reviews B, 71 (2005) 024103.
17. S. Roorda, T. van Dillen, A. Polman, C. Graf, A. van Blaaderen, B. J. Kooij, "Aligned Gold Nanorods in Silica Made by Ion Irradiation of Core-Shell Colloidal Particles", Advanced Materials, 16 (2004) 235-237.
18. C. D'Orleans, J. P. Stoquert, C. Estournès, C. Cerruti, J. J. Grob, J. L. Guille, F. Haas, D. Muller, M. Richard-Plouet, "Anisotropy of Co nanoparticles induced by swift heavy ions", Physical Reviews B, 67 (2003) 220101.

CAPÍTULO 2: PROPIEDADES ÓPTICAS DE NANOCÚMULOS METÁLICOS	28
2.1 RESONANCIA DEL PLASMÓN DE SUPERFICIE	29
2.2 FUNCIÓN DIELECTRICA DE LOS NANOCÚMULOS	30
2.2.1. <i>Respuesta óptica de electrones libres</i>	31
2.2.2. <i>Transiciones interbanda y polarización del núcleo iónico</i>	32
2.2.3. <i>Efectos de tamaño sobre la función dieléctrica</i>	33
2.3 MODELOS TEÓRICOS PARA EL ESTUDIO DE LA ABSORCIÓN ÓPTICA	33
2.3.1 <i>Aproximación de la matriz de transición (T-Matrix)</i>	34
2.4 INFLUENCIA DE ALGUNOS PARÁMETROS EN LAS RESONANCIAS DEL PLASMÓN DE SUPERFICIE.....	37
2.4.1 <i>Efectos del tamaño (radio equivalente)</i>	38
2.4.2 <i>Efectos de la relación de radios (ϵ)</i>	43
2.4.3 <i>Efectos de inclinación del nanocúmulo (variación de β)</i>	48
2.4.4 <i>Efectos del índice de refracción de la matriz</i>	50
2.5 REFERENCIAS	52

Capítulo 2: Propiedades ópticas de nanocúmulos metálicos

Las propiedades físicas de los cúmulos son intermedias entre las de los átomos y las de los sólidos. Estas propiedades varían progresivamente entre estos dos extremos, dando un amplio intervalo de las mismas. En particular las propiedades ópticas cambian con el tamaño y la forma del NC y esto se conoce como efectos cuánticos de tamaño.

Los efectos cuánticos de tamaño se deben a la naturaleza discreta de los niveles electrónicos en NC pequeños. Al aumentar el número de átomos que lo componen los niveles conforman la banda continua del material en bulto y se produce una transición entre comportamiento covalente y metálico del material. En general el tamaño para el cual ocurre la transición de cúmulo molecular a sólido se desconoce. Sin embargo se ha comprobado que los cúmulos de metales nobles ya exhiben propiedades metálicas para tamaños muy pequeños, < 10 nm [1].

En los metales nobles 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 tienen un peso importante en las propiedades ópticas de estos materiales e interfieren con la absorción resonante de la luz por los electrones de la banda de conducción que es la responsable de la resonancia del plasmón de superficie (RPS).

Cuando el radio del NC es mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente ($R/\lambda \leq 0.01$), estos experimentan un campo que es espacialmente constante pero variable en el tiempo (figura 2.1). Debido a esto la respuesta electrónica prácticamente se limita a la interacción dipolar eléctrica y se le conoce como régimen cuasi-estático. Para otros casos la radiación incidente provoca la excitación multipolar en el NC. En el intervalo de luz visible el régimen cuasi-estático se cumple para NCs con diámetros inferiores a 10 nm.

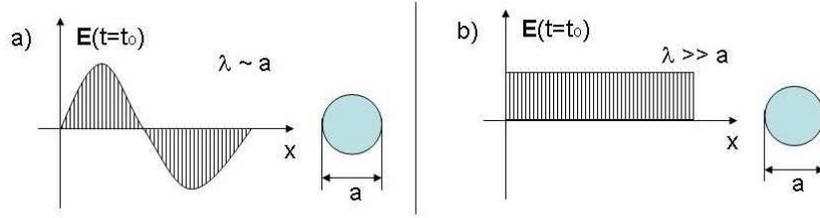


Figura 2.1 Esquema de la interacción de la luz con un cúmulo a) Caso general: corrimientos de fase que provocan excitación multipolar, b) Caso cuasi-estático: polarización homogénea que provoca excitación dipolar.

2.1 Resonancia del Plasmón de Superficie

Cuando una onda electromagnética se propaga en un medio compuesto por cúmulos y 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. La respuesta óptica se puede aproximar siguiendo dos clases de modelos: el de islas discretas, en el cual se considera cada centro de dispersión, y el modelo de medio efectivo, en el cual se considera un centro dispersor y el resto del medio circundante se promedia en un medio homogéneo. En cuanto a la segunda aproximación, de la electrodinámica se obtiene que la constante dieléctrica efectiva $\tilde{\epsilon}$ de tal medio está dada por [2, 3]:

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

Donde p es la fracción de volumen que ocupan los cúmulos, ϵ_h es la constante dieléctrica del medio rodeando a los cúmulos y ϵ_m es la constante dieléctrica compleja de los cúmulos metálicos ($\epsilon_m = \epsilon_1 + i\epsilon_2$). Para pequeñas fracciones de volumen la ecuación 2.1 se puede expandir en términos de p hasta el primer orden y recordando que el coeficiente de absorción α está relacionado con la parte imaginaria de $\tilde{\epsilon}$, se obtiene [2, 3]:

$$\alpha = 9p \frac{w\epsilon_h^{3/2}}{c} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_h)^2 + \epsilon_2^2} \quad (2.2)$$

Donde ω es la frecuencia de la luz. Esta expresión tiene un máximo en ω para el cual se cumple la condición $\epsilon_1 + 2\epsilon_h = 0$. Ésta es la resonancia de absorción conocida como Resonancia del Plasmón de Superficie (RPS) y su posición, ancho y forma están determinados por la función dieléctrica del metal, el tamaño y la forma de las partículas, la concentración de partículas y la función dieléctrica del medio circundante. Esta característica en el espectro óptico de los cúmulos de metal está fuertemente asociada a excitaciones colectivas de los electrones de conducción, donde estos alcanzan un alto acoplamiento entre ellos y se mueven sincronizadamente con la variación del campo eléctrico. En gran medida el fenómeno se puede entender como un dipolo oscilante formado por dos esferas, una compuesta de los electrones de conducción y la otra formada por los corazones iónicos, como se muestra en la figura 2.2.

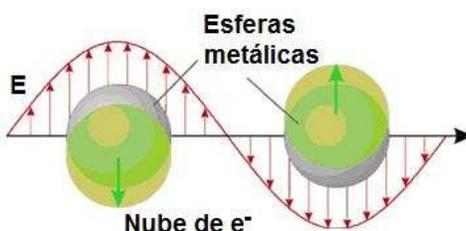


Figura 2.2. Resonancia del plasmón de superficie excitado por luz a la frecuencia $1/T$

En el caso de los metales nobles, la contribución de las transiciones intrabanda y la polarización de los electrones interiores (no conductores), no pueden ser despreciadas, por lo que también influyen significativamente en la resonancia del plasmón de superficie [1].

2.2 Función dieléctrica de los nanocúmulos

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

La respuesta lineal a las ondas electromagnéticas se describe por la función dieléctrica $\epsilon(\omega)$. Para los metales de electrones libres, como los alcalinos, $\epsilon(\omega)$

está gobernada principalmente por transiciones dentro de la banda de conducción, mientras que en otros metales están presentes contribuciones sustanciales de transiciones intrabanda desde bandas inferiores hacia la banda de conducción o desde esta banda hacia niveles superiores no ocupados. Los metales nobles presentan ambos tipos de transiciones.

En general la parte real e imaginaria de la función dieléctrica, que describen la polarización y la disipación de energía, respectivamente, están mutuamente relacionadas por las relaciones de Kramers–Kronig, a veces llamadas integrales de dispersión [1].

2.2.1. Respuesta óptica de electrones libres

Una aproximación simple a este problema es la del modelo de Drude–Lorentz–Sommerfeld [1]. Este modelo supone que la respuesta del metal se puede hallar considerando primeramente la influencia del campo externo sobre solamente un electrón de conducción y luego la respuesta macroscópica se determina multiplicando este efecto por el número de electrones. En ese respecto, el modelo de Drude–Lorentz–Sommerfeld se puede considerar que tiene el mayor acoplamiento posible entre los electrones puesto que éstos actúan en fase, coherentemente ante la perturbación. Las fuerzas externas se restringen a la parte eléctrica del campo electromagnético aplicado sin correcciones de campo local.

Considerando por simplicidad un medio isotrópico, se resuelve la ecuación de movimiento del electrón libre, para obtener el momento dipolar. A partir de ahí, empleando relaciones de la electrodinámica clásica, se obtiene la siguiente función dieléctrica de los electrones de conducción [2]

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2\Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (2.3)$$

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

$\Gamma = v_F/l$, donde v_F es la velocidad de Fermi. Cuando $w \gg \Gamma$ la parte real (ε_1) y la imaginaria (ε_2) en (2.3) se pueden aproximar a [2]:

$$\varepsilon_1(w) \approx 1 - \frac{w_p^2}{w^2}, \quad \varepsilon_2(w) \approx 1 - \frac{w_p^2}{w^3} \Gamma \quad (2.4)$$

La constante de relajación Γ debe tener en cuenta todas las posibles interacciones de los electrones. En un metal bulto los electrones son dispersados por los defectos de la red y por fonones y todo eso establece un valor para Γ dependiente de la temperatura. A modo de ejemplo, para el oro en bulto a 20°C la velocidad de Fermi tiene un valor de 1.57×10^6 m/s y el camino libre medio del electrón vale 3.9×10^{-8} m [4], por lo tanto el valor Γ (Γ_{bulto}) es aproximadamente 4.0×10^{13} s⁻¹. Los electrones en el caso de los cúmulos, al oscilar en presencia del campo eléctrico, son dispersados adicionalmente por la frontera del mismo. Por tanto, la frecuencia de choque del electrón con las paredes del cúmulo es $\Gamma_R \approx v_F/R$, lo cual constituye un efecto de tamaño. Teniendo en cuenta ambos fenómenos, el valor de Γ se calcula como

$$\Gamma = \Gamma_{bulto} + \Gamma_R = \frac{v_F}{l} + \frac{v_F}{R} \quad (2.5)$$

Para entender la importancia de esta corrección podemos extender el ejemplo anterior, considerando el efecto de tamaño en una nanopartícula de oro con un radio de 5 nm obtenemos un valor de Γ_R de 3.14×10^{15} s⁻¹, dos órdenes de magnitud superior al valor de la constante de relajación en el material en bulto.

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).

2.2.2. Transiciones interbanda y polarización del núcleo iónico

Adicionalmente a la contribución de los electrones libres, los electrones en niveles más profundos también contribuyen con una función dieléctrica compleja. La parte imaginaria de ésta sólo es significativa a las frecuencias donde ocurren transiciones

interbanda. La parte real sin embargo, es significativa incluso a frecuencias menores y es la que tiene en cuenta la polarización del núcleo iónico. Por lo tanto la función dieléctrica del material se puede escribir como:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{el}(\omega) + \varepsilon_{ib}(\omega) \quad (2.6)$$

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

En la práctica se emplean comúnmente funciones dieléctricas de metal bulto, obtenidas experimentalmente por métodos ópticos. En ocasiones se emplean las relaciones de Kramers–Kronig [1,2] para derivar la parte real o imaginaria de la función dieléctrica. En el caso de los metales nobles con frecuencia se emplean los resultados de Johnson y Christy [5] y son los que se utilizaron en este trabajo.

2.2.3. Efectos de tamaño sobre la función dieléctrica

Teniendo valores experimentales de $\varepsilon(\omega)$ del metal bulto, se puede estimar $\varepsilon(\omega, R)$ para cúmulos metálicos. Esto se logra introduciendo la contribución de la dispersión de los electrones en la frontera del cúmulo como sigue [1,2]:

$$\varepsilon(\omega, R) = \varepsilon(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - i\Gamma_{bulto})} - \frac{\omega_p^2}{\omega\left(\omega - i\Gamma_{bulto} - i\frac{v_F}{R}\right)} \quad (2.7)$$

Existen otros efectos de tamaño que también pudieran introducirse en la función dieléctrica mediante esta expresión, como la variación de la frecuencia de plasma y de la velocidad de Fermi con R y correcciones a la contribución de las transiciones interbanda. Sin embargo estos no tienen una contribución tan importante a las propiedades de la RPS como los anteriores y no fueron consideradas.

2.3 Modelos teóricos para el estudio de la absorción óptica

La posición y forma de los picos de RPS en los experimentos de absorción óptica están determinadas por diversos parámetros. En este trabajo se estudia la influencia de algunos de ellos por medio de simulaciones numéricas. Para este fin se utilizó el método de la matriz de transición (T-Matrix), que se explica a continuación.

2.3.1 Aproximación de la matriz de transición (T-Matrix)

El método de T-Matrix lo introdujo inicialmente Waterman [6] en los años 60, como una técnica para calcular la dispersión de ondas electromagnéticas de una partícula homogénea de forma arbitraria. También se conoce como método de la condición de frontera extendida (Extended boundary condition method), método de la corriente equivalente de Schelkunoff (Schelkunoff equivalent current method), el teorema de extinción de Ewald-Oseen o el método del campo nulo (null-field method) [7]. El método fue extendido y mejorado por Mischenko [8, 9, 10] e incluye dispersión de ondas electromagnéticas, acústicas y elastodinámicas por una o más partículas en medios desorganizados o no. Luego Moroz [11] le agregó soporte para partículas muy absorbentes como los NCs metálicos. Este método tiene la característica que cuando la partícula que dispersa es esférica, homogénea o está formada por capas concéntricas y es de un material isotrópico, el método se reduce exactamente a la teoría de Lorenz-Mie [7].

Se han publicado varios artículos comparando T-Matrix con otros métodos para calcular la dispersión de ondas en partículas [7, 12, 13]. Hovenier *et al.* [12] y Penttilä and Lumme [13] en estudios realizados a esferas y esferoides prolatos u oblatos (que es nuestro caso) concluyen que el método de T-Matrix presenta una eficiencia de cálculo superior y mayor exactitud que otros métodos, teniendo en cuenta las capacidades de cómputo actuales.

2.3.1.1 Descripción del método de la matriz de transición

La idea general del método es expandir los campos eléctricos incidente \vec{E}_i y el dispersado \vec{E}_d en términos de funciones de esféricos armónicos y luego correlacionar estos esféricos armónicos por medio de una matriz de transición (T-Matrix). La relación entre los coeficientes de expansión del campo dispersado y el incidente se obtiene utilizando una representación integral de los campos.

Los campos eléctricos con una longitud de onda λ en un medio, debe satisfacer las ecuaciones de Maxwell, que expresados como ecuación vectorial de Helmholtz, queda:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} - k^2 \vec{E} = 0 \quad (k = 2\pi/\lambda) \quad (2.8)$$

Para un esferoide, las funciones que forman la base más apropiada son vectores de onda esféricos, \vec{M}_{mn} y \vec{N}_{mn} donde m y n representa a los subíndices de las funciones de armónicos esféricos. Cuando se utiliza $\exp(-i\omega t)$ como dependencia temporal, donde $\omega = 2\pi c/\lambda$ (c es la velocidad de la luz en el vacío) las funciones están dadas por:

$$\vec{M}_{mn} = \nabla \times \vec{r} \cdot \exp(-im\phi) P_n^m(\cos(\theta)) \times [j_n(kr) + in_n(kr)] \quad (2.9)$$

$$\vec{N}_{mn} = k^{-1} \nabla \times \vec{M}_{mn} \quad (2.10)$$

Donde los parámetros geométricos se definen como en la referencia 7, $P_n^m(\cos(\theta))$ son las funciones asociadas de Legendre, $j_n(kr)$ son las funciones esféricas de Bessel, $n_n(kr)$ son las funciones de Neumann y los subíndices $n=1, 2, 3 \dots$ y $m=-n, -n+1, \dots, n-1, n$. Estas son funciones que viajan hacia fuera y son singulares en el origen. Además satisfacen la ecuación vectorial de Helmholtz y forman un conjunto completo de funciones en la esfera unidad. Las funciones correspondientes que son regulares (finitas) en el origen se obtienen excluyendo la función de Neumann $n_n(kr)$ en la ecuación 2.9 y 2.10, de esa forma los vectores de onda regulares \vec{M}_{mn}^r y \vec{N}_{mn}^r , solo dependen radialmente de las funciones de Bessel. El campo incidente, en el medio que rodea el objeto, es regular en el origen y por tanto se expande en ondas regulares como sigue:

$$\vec{E}_i(k_{\text{medio}} \vec{r}) = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n D_{mn} [a_{mn} \vec{M}_{mn}^r(k_{\text{medio}} \vec{r}) + b_{mn} \vec{N}_{mn}^r(k_{\text{medio}} \vec{r})] \quad (2.11)$$

Donde E_0 es la amplitud del campo incidente, D_{mn} es una constante de normalización. Finalmente, a_{mn} y b_{mn} son los coeficientes de expansión, los cuales se suponen conocidos y para una onda plana incidente se expresan en términos de las funciones asociadas de Legendre y sus derivados [6].

Por otro lado el campo dispersado saliente, puede ser expresado en términos de ondas esféricas salientes \vec{M}_{mn}^s y \vec{N}_{mn}^s (conservando la función de Neumann en las ecuaciones 2.9 y 2.10):

$$\vec{E}_d(k_{\text{medio}} \vec{r}) = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n D_{mn} \left[f_{mn} \vec{M}_{mn}^s(k_{\text{medio}} \vec{r}) + g_{mn} \vec{N}_{mn}^s(k_{\text{medio}} \vec{r}) \right] \quad (2.12)$$

Donde f_{mn} y g_{mn} son los coeficientes de expansión que caracterizan el campo dispersado.

Debido a la linealidad de las ecuaciones de Maxwell y las relaciones constitutivas, la relación entre los coeficientes de expansión del campo dispersado f_{mn} y g_{mn} con los coeficientes de expansión del campo incidente a_{mn} y b_{mn} , también es lineal y está dada por la llamada matriz de transición o T-Matrix.

$$f_{mn} = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} (T_{mm'n'n'}^{11} a_{n'm'} + T_{mm'n'n'}^{12} b_{n'm'}) \quad (2.13)$$

$$g_{mn} = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} (T_{mm'n'n'}^{21} a_{n'm'} + T_{mm'n'n'}^{22} b_{n'm'}) \quad (2.14)$$

Expresado en forma matricial:

$$\begin{bmatrix} f \\ g \end{bmatrix} = T \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T^{11} & T^{12} \\ T^{21} & T^{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

La ecuación 2.15 es la principal expresión del método de T-Matrix. Ahora el problema se reduce a calcular los coeficientes de expansión del campo incidente y de los elementos de la matriz de transición.

La característica principal de la matriz de transición es que solo depende de las propiedades físicas y geométricas del objeto que dispersa (en nuestro caso del NC) las cuales son: tamaño relativo del NC con respecto a la longitud de onda del campo incidente, forma (morfología), índice de refracción relativo con respecto al de la matriz (medio que lo rodea) y la orientación del NC con respecto al sistema de laboratorio. Por otro lado es totalmente independiente a las direcciones de propagación y la polarización tanto del campo incidente como del dispersado. Esto hace que la matriz de transición solo se calcule una vez para cada objeto y luego se puede usar para los cálculos de cualquier dirección o estado de polarización del campo incidente o dispersado, con su consecuente ahorro de tiempo de cálculo y eficiencia.

2.4 Influencia de algunos parámetros en las resonancias del plasmón de superficie

Para el estudio de la influencia de algunos parámetros en las resonancias del plasmón de superficie en los experimentos de absorción óptica, se hicieron varias simulaciones. Se simularon NC esféricos y esferoidales (prolatos y oblatos), utilizando el código libre T-Matrix desarrollado por Mischenko and Travis [10, 14]. A este código se le hicieron varias mejoras con las que se calculó la densidad óptica en el intervalo de longitudes de onda entre 300 y 1800 nm y se pudo considerar sistemas dispersos en el tamaño de los NC (r_{equiv}) y en los valores de la relación de radios ε (relación entre el eje mayor y menor de los esferoides).

Para la simulación se utilizaron los valores de índices de refracción reportados por Johnson and Christy [5] a los cuales se les aplicó la corrección de la ecuación 2.7 para tener en cuenta los efectos de tamaño aportados por la dispersión de los electrones en la frontera del NC.

La figura 2.3 muestra la representación esquemática de los NCs esferoidales simulados. La geometría de los NCs se ingresan al código a través de cinco parámetros: radio equivalente r_{equiv} , que es el radio de una esfera con volumen igual al del cúmulo, relación de radios ε , que es la relación entre el eje mayor y el menor del esferoide, designación si es prolata u oblata y los ángulos polar α y azimutal β , que indican la dirección del eje de rotación del NC esferoidal con respecto al sistema de laboratorio.

Para el caso en que se simulen distribuciones de r_{equiv} o de ε también se tiene que introducir los datos de dichas distribuciones, a saber: radio inicial, radio final y varianza del radio para distribuciones de r_{equiv} y ε inicial, ε final y varianza de ε para distribuciones de relación de radios.

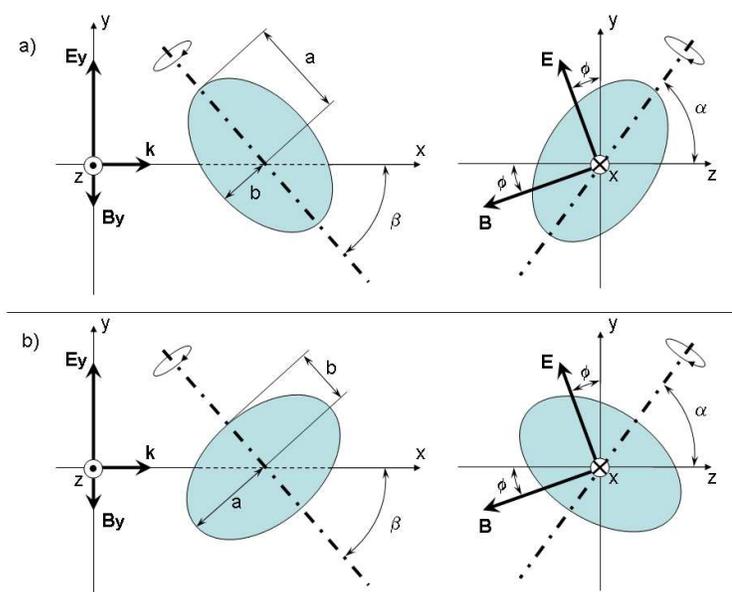


Figura 2.3 Sistemas estudiados, se muestra el significado de ϕ , α y β . a) prolato, b) oblato

Las propiedades físicas del sistema simulado se introducen al código a través de los siguientes parámetros: índice de refracción del medio circundante (matriz), índice de refracción del material del NC en función de la longitud de onda, ángulo de polarización lineal ϕ del campo incidente. El material con que está formado el NCs está implícito en los datos del índice de refracción. Para todas las simulaciones se supone que el material de los NC es homogéneo e isotrópico y se utilizó una afluencia de 2.3×10^{21} iones/m².

En los acápites posteriores se exponen los resultados para simulaciones en sistemas con NC de plata.

2.4.1 Efectos del tamaño (radio equivalente)

Para mostrar los efectos de tamaño se simularon NCs de forma esférica, en matrices de sílice (índice de refracción $n=1.46$) de esta forma no intervienen los efectos relacionados con otros parámetros.

En la figura 2.4 se muestran los espectros simulados para esferas de diferentes radios. En la figura 2.4 a) se muestra claramente la aparición de la resonancia cuatripolar a partir de un r_{equiv} de 30 nm, viéndose bien acentuada para 55 nm.

En la figura 2.4 b) se puede observar la aparición de la resonancia octopolar a partir de 80 nm .

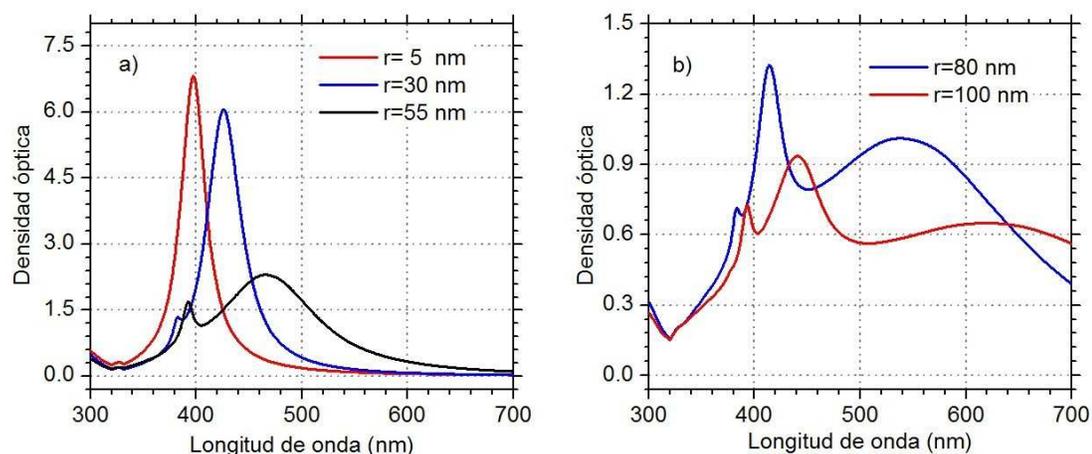


Figura 2.4 Espectro de absorción para nanoesferas de 5, 30, 55, 80 y 100 nm en sílice

Para r_{equiv} grandes la condición de régimen cuasi-estacionario no se cumple y por tanto los NCs están expuestos a un campo eléctrico que no es igual para cada punto de la misma en determinado instante de tiempo, dando lugar a los plasmones de órdenes superiores (cuatripolar, octopolar). Los resultados anteriores concuerdan con las estimaciones hechas al inicio de este capítulo.

En la figura 2.5 se muestran los espectros simulados para r_{equiv} de 1.00, 2.00, 3.00 y 3.75 nm. En la simulación se puede apreciar el aumento del ancho del pico a la mitad de la altura (FWHM) a medida que disminuye el radio de la esfera. Para r_{equiv} pequeños la influencia de la superficie del NC hará que el índice de refracción varíe de forma más acentuada que para r_{equiv} mayores (ecuación 2.7), provocando un ensanchamiento mayor en el pico de resonancia.

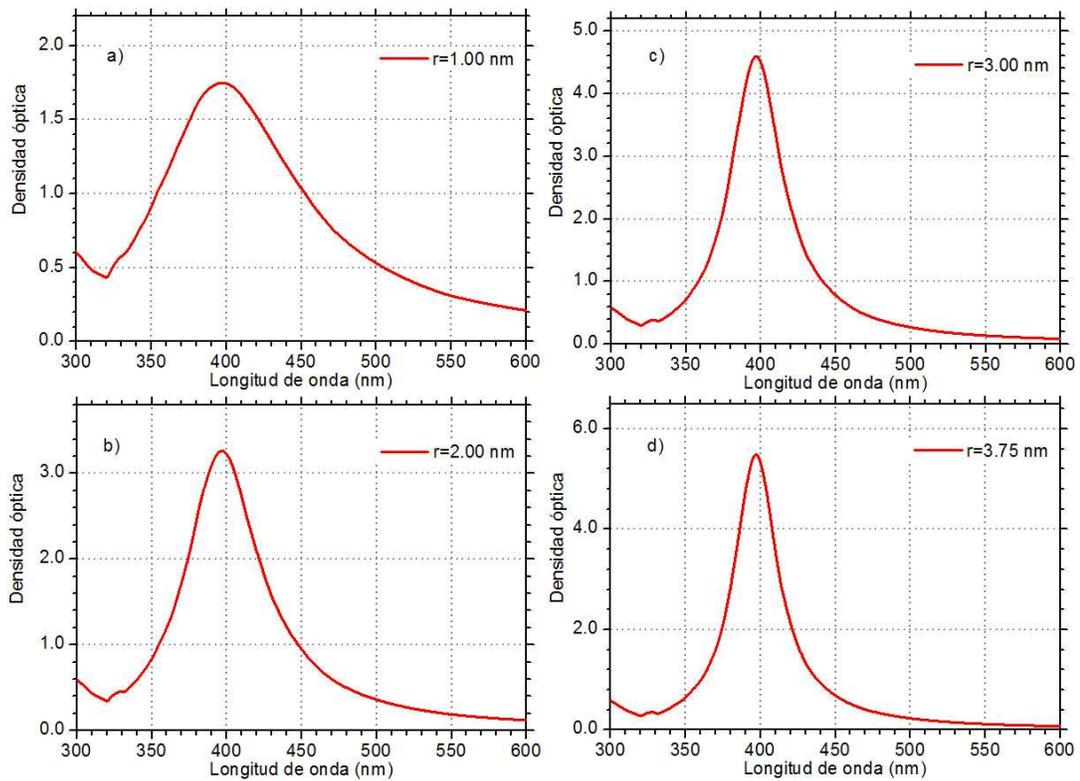


Figura 2.5 Espectros de absorción para esferas de 1.00, 2.00, 3.00 y 3.75 nm de radio en sílice

La muestra la figura 2.6 muestra el comportamiento de el coeficiente de extinción Q_{ext} , el coeficiente de absorción Q_{abs} y el de dispersión Q_{sca} , para simulaciones con diferentes r_{equiv} . La relación entre el aporte al coeficiente de extinción de la dispersión y de la absorción varía con el r_{equiv} .

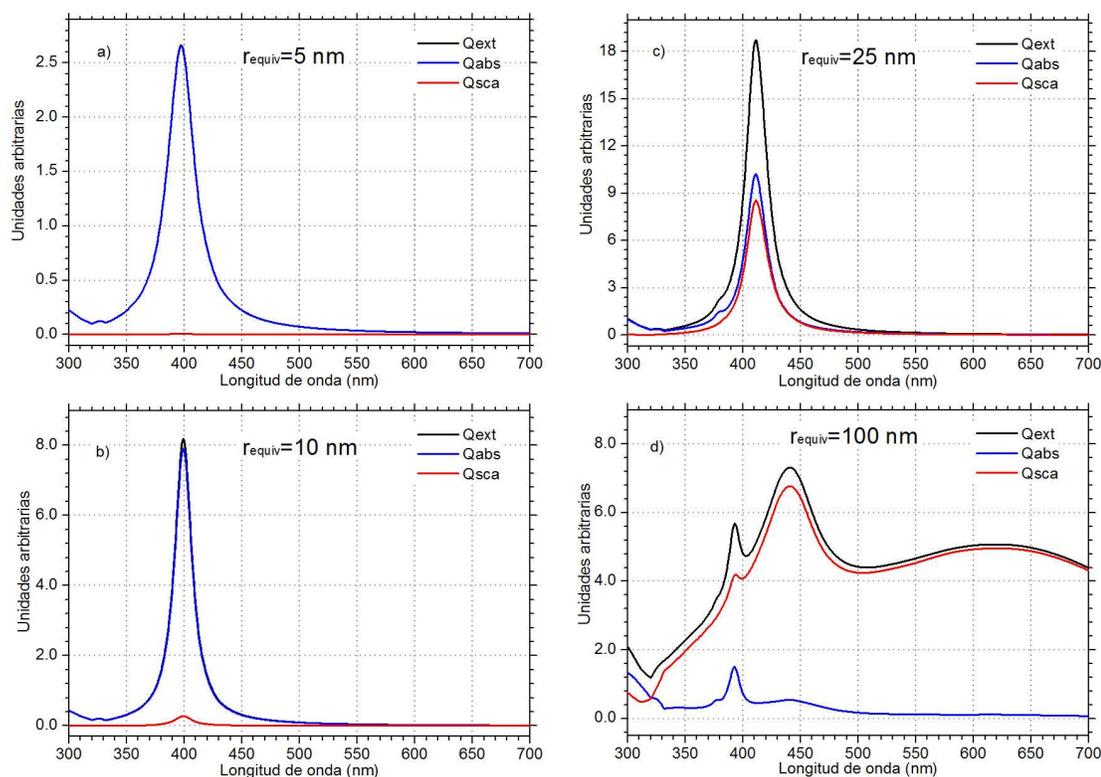


Figura 2.6 Coeficientes de extinción, absorción y dispersión para diferentes r_{equiv} en sílice.

En la figura 2.6 se puede notar que para r_{equiv} menores a 10 nm el efecto predominante es la absorción, va existiendo una mezcla de ambos para radios intermedios y termina siendo la dispersión el efecto mayoritario para tamaños del orden de los 100 nm. Lo anterior está en concordancia con las tendencias reportadas en la literatura [15].

Para estudiar el efecto de la dispersión en el r_{equiv} se simularon cuatro sistemas donde se utilizaron distribuciones gaussianas del radio con media en 15 nm, radio inicial de 2.0 nm, radio final de 48.0 nm y varianzas que fueron desde de 0.05 (casi monodisperso) hasta 16.0 (muy disperso con probabilidades semejantes).

La figura 2.7 muestra los resultados obtenidos de la simulación donde se observa que el pico de la RPS es más esbelto a medida que el sistema es menos disperso. El FWHM va creciendo con el aumento de la desviación estándar. También se puede notar un corrimiento hacia el rojo del pico de resonancia.

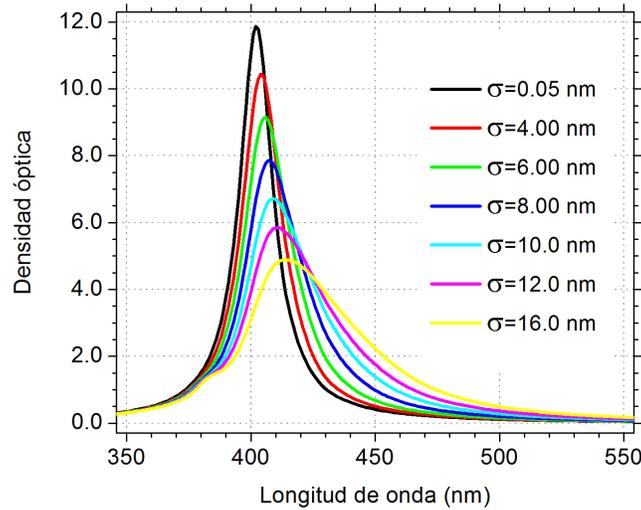


Figura 2.7 Espectros de absorción para distribuciones gaussianas del radio con diferentes varianzas, en sílice.

Los resultados anteriores concuerdan con los reportados en la literatura [16, 17, 18].

Dentro del rango de validez del régimen cuasi-estacionario, el pico de absorción crece con el aumento del r_{equiv} [7].

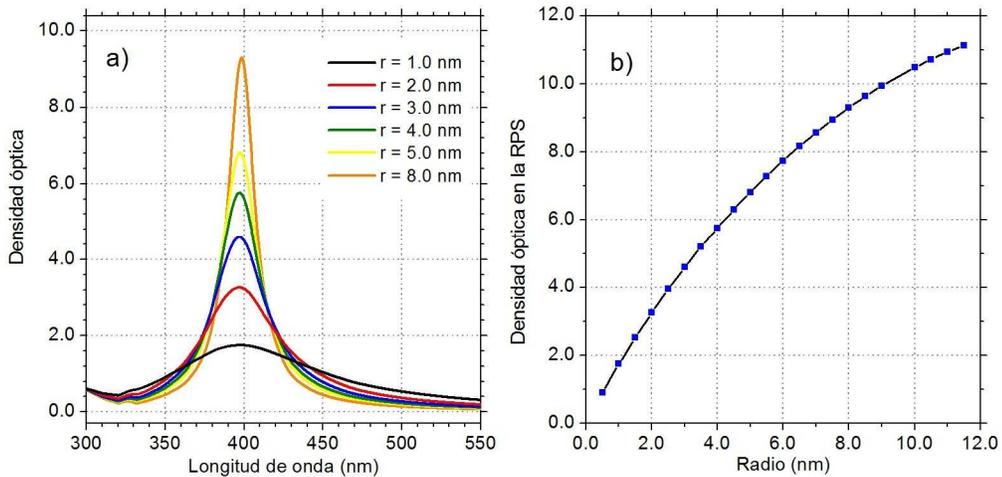


Figura 2.8 a) Espectro de absorción para diferentes radios en sílice, b) Valor de la densidad óptica en el pico de RPS en función del radio.

La figura 2.8 a) muestra los resultados de simulaciones donde se calcula el espectro de absorción para varios radios, que van desde 1.0 nm a 8.0 nm. La figura 2.8 b)

muestra el comportamiento del valor de densidad óptica en el pico de RPS con respecto al radio de los NCs.

2.4.2 Efectos de la relación de radios (ϵ)

Para el estudio de los efectos de la relación de radios ϵ se simularon NCs esferoidales prolato con ϵ que variaron desde 1, que corresponde a una nanoesfera, hasta 10 que se considera una nanovarilla (nanorod). También se simularon NCs esferoidales oblatos con ϵ entre 1 y 10 que se considera un nanodisco. Los cálculos se efectuaron para matrices de vacío ($n=1$), agua ($n=1.3$) y sílice ($n=1.46$). Además se utilizó luz incidente polarizada linealmente para seis valores de ϕ (Ver figura 2.4 para definición de ϕ). En todos los casos se utilizó un r_{equiv} igual a 5 nm.

2.4.2.1 Origen de las resonancias en un esferoide

Al incidir luz blanca en un NC esferoidal prolato, la RPS se parte en dos (o lo que es lo mismo aparecen dos picos de resonancias). Cada pico responde a la oscilación de un dipolo a lo largo de cada eje del esferoide. Si el NC se ilumina con luz polarizada los picos de resonancia son mayores o menores en dependencia de la componente de luz que haga oscilar el dipolo de cada eje. Por tanto, para luz polarizada paralela al eje menor ($\phi=0^\circ$, modo transversal) solo existe la resonancia de ese eje y la otra desaparece por completo, caso contrario para cuando está polarizada perpendicularmente ($\phi=90^\circ$, modo longitudinal) solo aparece la resonancia del eje mayor. La figura 2.9 muestra esquemáticamente el origen de las resonancias a) para polarización lineal paralela al eje menor ($\phi=0^\circ$) y b) polarización lineal perpendicular al eje menor ($\phi=90^\circ$). En ambos casos los ángulos de orientación de la NC α y β , tomaron valores de 0° y 90° respectivamente (ver figura 2.3).

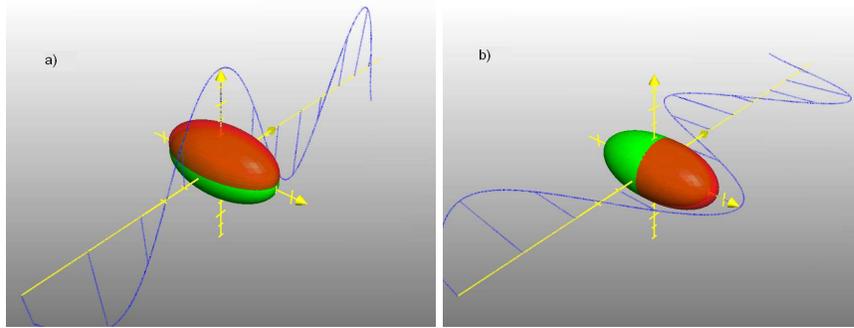


Figura 2.9 a) Polarización lineal paralela al eje menor ($\phi=0^\circ$, transversal), b) polarización lineal perpendicular al eje menor ($\phi=90^\circ$, longitudinal). Cortesía del Dr. Alejandro Crespo

La figura 2.10 muestra las simulaciones de un NC con relación de radios $\epsilon=1.3$, en sílice, donde en a) está el resultado para luz no polarizada y en b) para varios ángulos de polarización lineal de la luz incidente, donde se observa todo lo explicado anteriormente.

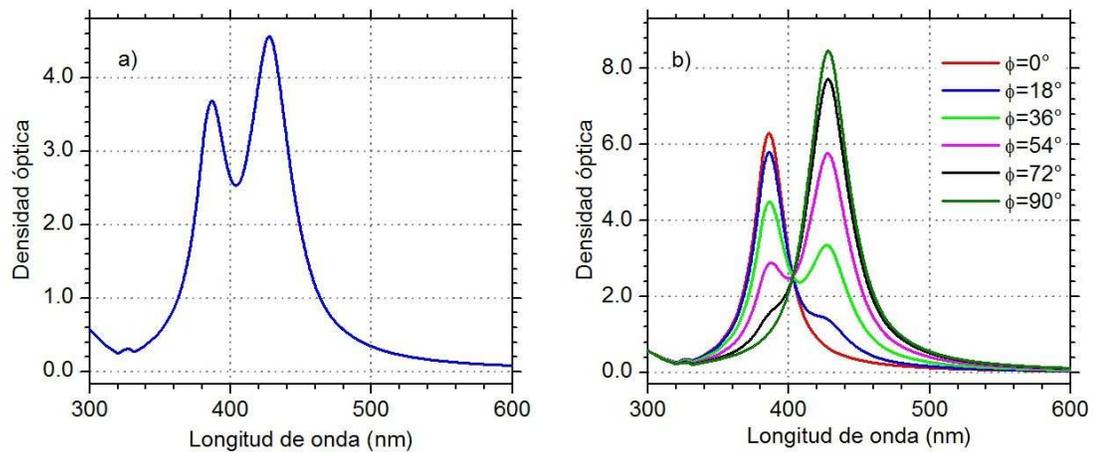


Figura 2.10 Simulación del espectro de absorción de un NC esférico en sílice con $\alpha=0^\circ$, $\beta=90^\circ$ a) Luz de incidencia no polarizada, b) Luz de incidencia polarizada linealmente a varios ángulos.

2.4.2.2 Efectos para diferentes valores de la relación de radios (ϵ)

Las figuras 2.11 y 2.12 muestran los espectros de absorción de nanocúmulos esféricos con diferentes relaciones de radios ϵ , embebidos en matrices de sílice, orientados con $\alpha=0^\circ$, $\beta=90^\circ$ y polarizaciones de la luz incidente de $\phi=0^\circ$ (modo transversal) y $\phi=90^\circ$ (modo longitudinal) para prolato y oblatos respectivamente.

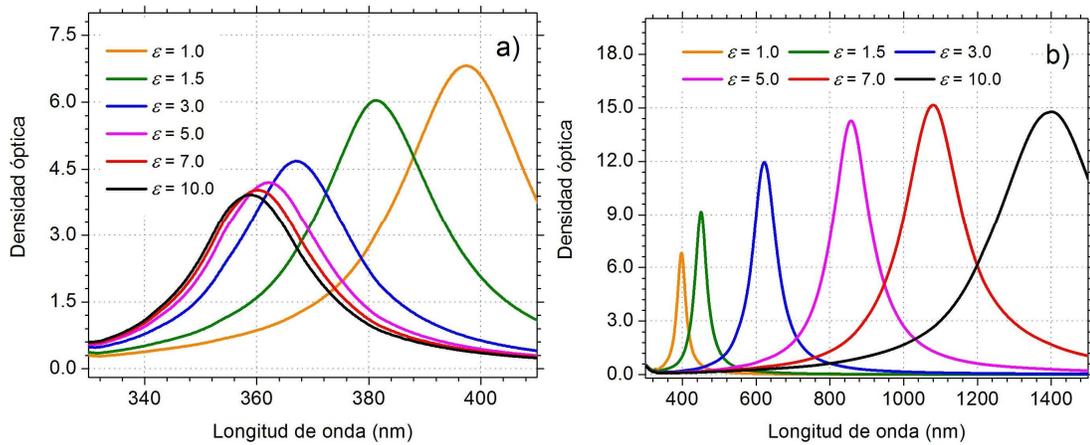


Figura 2.11 Simulación de los espectros de absorción de un nanocúmulo prolato en sílice para varias relaciones de radios, $\alpha=0^\circ$; $\beta=90^\circ$ a) $\phi=0^\circ$; b) $\phi=90^\circ$

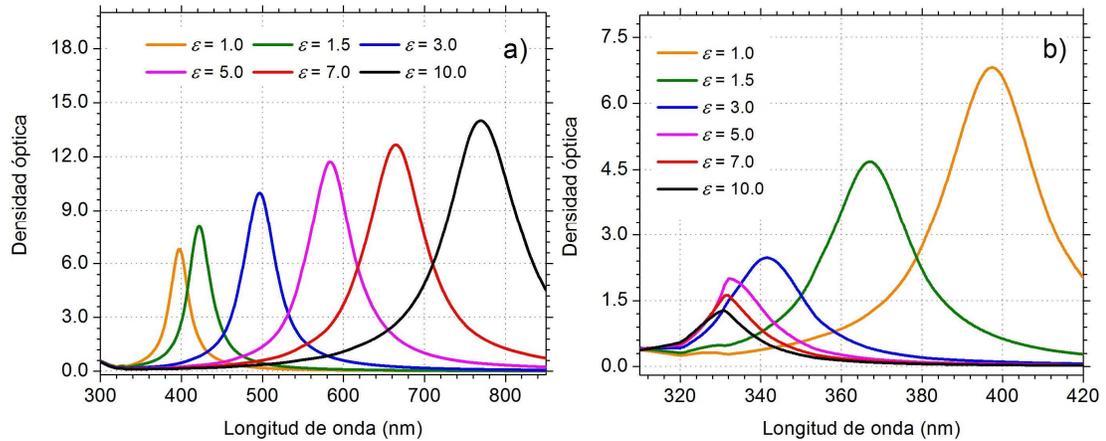


Figura 2.12 Simulación de los espectros de absorción de un nanocúmulo oblatos en sílice para varias relaciones de radios, $\alpha=0^\circ$; $\beta=90^\circ$ a) $\phi=0^\circ$; b) $\phi=90^\circ$

Las posiciones de las RPS son afectadas principalmente por la relación de radios ϵ . En las figuras se observa que para esferoides prolatos cuando la relación de radios aumenta (se alarga) el modo longitudinal se corre hacia el rojo casi linealmente y que el modo transversal se corre para el azul con un comportamiento exponencial (ver figura 2.13 a y b). Para el caso de los oblatos cuando la relación de radios aumenta (se aplasta) el modo longitudinal se corre hacia el azul de manera exponencial y el modo trasversal lo hace hacia el rojo linealmente, teniendo una tendencia contraria al de los nanocúmulos prolatos (ver figura 2.13 c y d).

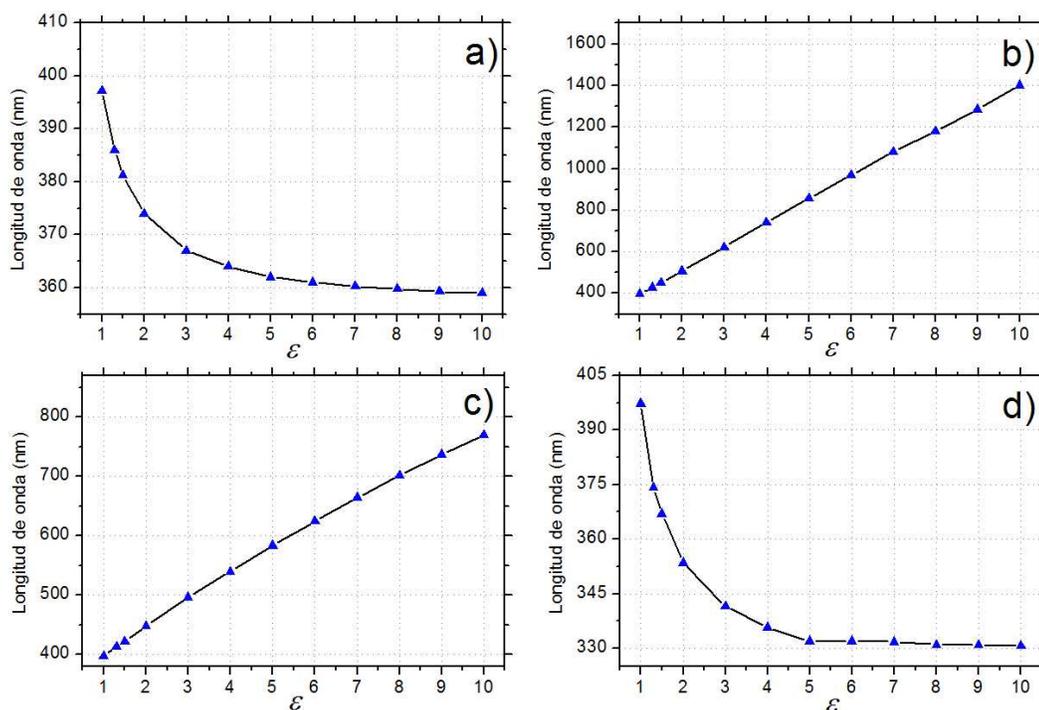


Figura 2.13 Longitud de onda del pico de RPS en función de la relación de radios, $\alpha=0^\circ$, $\beta=90^\circ$ a) prolata, modo transversal $\phi=0^\circ$ b) prolata, modo longitudinal $\phi=90^\circ$ c) oblata, modo transversal $\phi=0^\circ$ d) oblata, modo longitudinal $\phi=90^\circ$

El corrimiento generado por el cambio de la relación de radios puede explicarse teniendo en cuenta que en los extremos del nanocúmulo existe una fuerte densidad de carga, producida por la polarización. La presencia de esa densidad de carga produce un mayor apantallamiento electrónico haciendo más débil la fuerza de restauración del gas de electrones, consecuentemente disminuye la frecuencia de resonancia. Lo anterior también explica el hecho de que las oblatas tienen un corrimiento menor que las prolatas. Como las oblatas tienen un radio de curvatura no tan pequeño como las prolatas, la densidad de carga inducida es menor en sus extremos y por tanto la fuerza de restauración es mayor, produciendo una mayor frecuencia de resonancia.

2.4.2.3 Efectos para sistemas dispersos en los valores de la relación de radios (ϵ)

Para la simulación de sistemas dispersos en los valores de la relación de radios (ϵ), se consideró que la densidad de NCs es suficientemente baja como para que cada uno aporte de forma independiente al valor de densidad óptica. La densidad óptica se promedia utilizando una gaussiana como función de peso. Cada valor de esta función representa la fracción de la afluencia que está formando NCs de una relación de radios determinada. Conociendo la densidad atómica y el volumen del NC se calcula el número de NCs que tienen ese valor de relación de radios en la muestra.

La figura 2.14 muestra la simulación de varios sistemas prolatos dispersos donde la desviación estandar toma valores desde 0.05 (casi monodisperso) hasta 0.90, para una relación de radios media de 2.0.

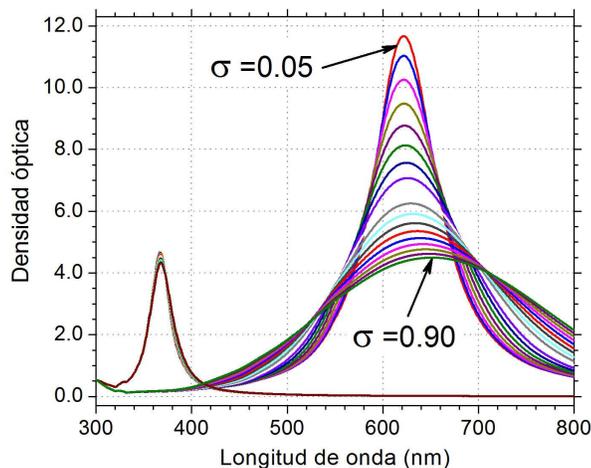


Figura 2.14 Simulación de sistemas prolatos dispersos en la relación de radios con diferente dispersión que va desde 0.05 hasta 0.90 aumentando en pasos de 0.05 en sílice, para $\alpha=0^\circ$ y $\beta=90^\circ$:

Se pueden observar tres efectos fundamentales, el primero es que el pico del modo longitudinal varía fuertemente y se va ensanchando con el aumento de la dispersión de ϵ , a la vez que disminuye su tamaño. Esto es resultado directo de la promediación, pues como se vio en acápites anteriores (figura 2.11b y 2.13b) la

variación de ϵ provoca un corrimiento del pico de resonancia. Lo segundo es que el pico del modo transversal varía poco (comparado con el longitudinal) y esto es debido a los intervalos de variación de la longitud de onda para los valores de ϵ en los extremos (entre 1 y 10 en nuestro caso). Para el modo transversal la posición del pico varía menos de 40 nm, donde apenas cambia ~ 5 nm para valores de ϵ entre 4 y 10 (figura 2.13a), sin embargo para el modo longitudinal, la variación es grande y para el caso de la sílice está por encima de 1000 nm (figura 2.13b). El tercer efecto visible es un pequeño corrimiento en la posición del pico longitudinal y se explica dado que el aporte de los NCs más alargados a la densidad óptica es mayor que la de los menos alargados (ver figura 2.11).

2.4.3 Efectos de inclinación del nanocúmulo (variación de β)

Para el estudio de los efectos en los RPS de la dirección del campo incidente, o lo que es igual de la inclinación de los NCs se simularon cuatro sistemas iguales con diferente orientación espacial del NCs. Un cambio en el ángulo polar α no afecta los resultados debido a la simetría del sistema, no así para el ángulo azimutal β que afecta directamente las componentes de la luz que hacen oscilar los dipolos situados a lo largo de los ejes del esferoide (ver figura 2.3).

La figura 2.15 muestra la simulación de un nanocúmulo prolato con relación de radios de 1.5 en sílice con ángulo azimutal de incidencia de la luz β de 0° , 30° , 60° y 90° .

En el caso de $\beta = 0^\circ$ (figura 2.15 a) la luz incide paralela al eje mayor del nanocúmulo de manera que no existe ninguna componente que excite ese dipolo para ninguna de las polarizaciones de la luz incidente, por tanto el plasmón asociado a ese eje no aparece en el espectro de la densidad óptica. En este punto solo se excitan los dipolos de los ejes menores, que en nuestro caso, como son del mismo tamaño sus plasmones se encuentran degenerados en la misma posición.

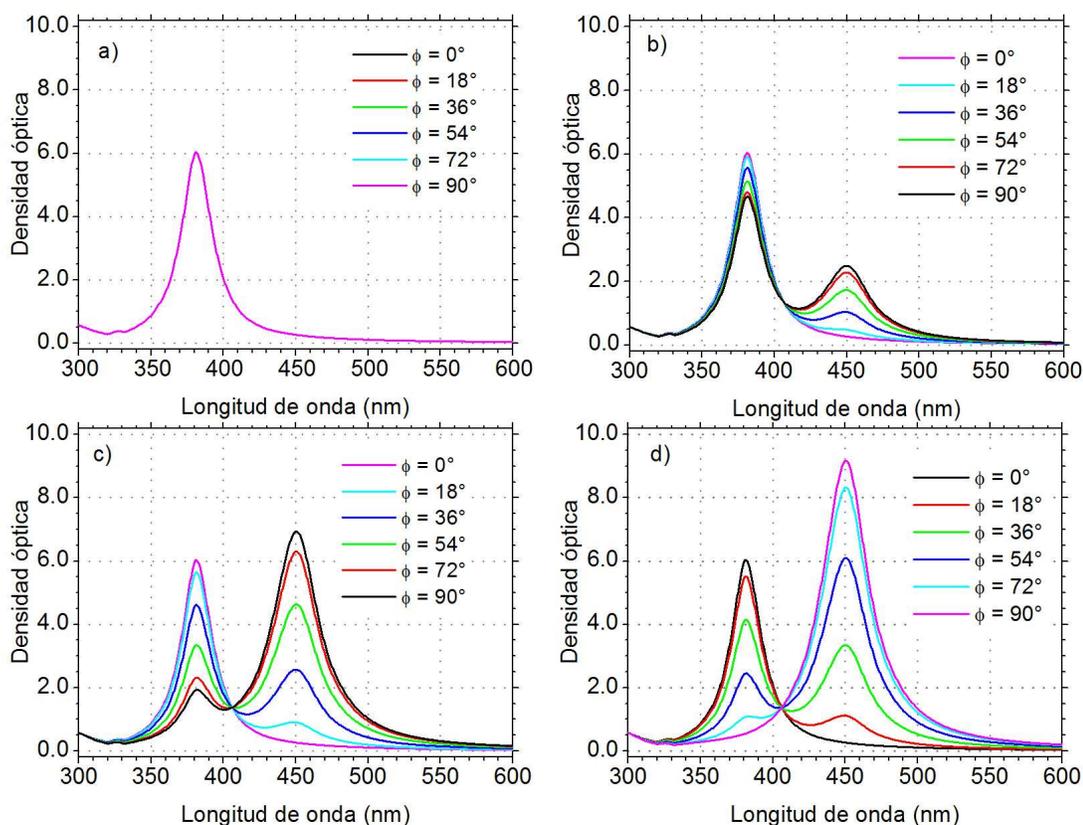


Figura 2.15 Simulación de los espectros de absorción de un NC prolato en sílice con $\alpha=0^\circ$, para varios valores de β . a) $\beta=0^\circ$; b) $\beta=30^\circ$; c) $\beta=60^\circ$; d) $\beta=90^\circ$

En el otro extremo para $\beta = 90^\circ$ (figura 2.15 d) la luz incide perpendicular al eje mayor del esferoide de manera que para luz incidente polarizada longitudinalmente ($\phi = 90^\circ$) no existe ninguna componente sobre el eje menor del esferoide y el pico asociado a este eje no aparece. Contrariamente para luz incidente polarizada transversalmente ($\phi = 0^\circ$) no existe ninguna componente sobre el eje mayor del esferoide y tampoco aparece su plasmón. Para polarizaciones intermedias aparecen los dos picos. Cabe destacar que en esta posición ($\beta = 90^\circ$) el dipolo del otro eje menor no se excita y no aporta a las resonancias. Por último para posiciones intermedias la luz incidente no es paralela a ningún eje y por tanto siempre va a tener una componente en uno de los ejes menores (figura 2.15 b y c). Cuando la luz incide polarizada a $\phi = 0^\circ$ queda paralela al eje mayor, el pico asociado a este eje desaparece y se observa la suma de las componentes de los dos ejes menores (un solo pico). Cuando la luz incide polarizada a $\phi = 90^\circ$ queda paralela a uno de los

ejes menores, se observa el pico asociado al eje mayor y la componente del otro eje menor (dos picos).

2.4.4 Efectos del índice de refracción de la matriz

Para el estudio de los efectos del índice de refracción de la matriz se simularon nanocúmulos esféricos con relación de radios igual a 2.0, en medios con índice de refracción de 1.0 (vacío), 1.3 (agua) y 1.46 (sílice).

La figura 2.16 muestra los resultados de la simulación donde se observa que el incremento del índice de refracción del medio provoca un corrimiento hacia el rojo de los picos de resonancia, tanto del longitudinal como del transversal. Sin embargo este corrimiento no es de la misma magnitud para todos. Se puede observar que la separación entre los picos de resonancia es mayor con el aumento del valor del índice de refracción (ver figura 2.16).

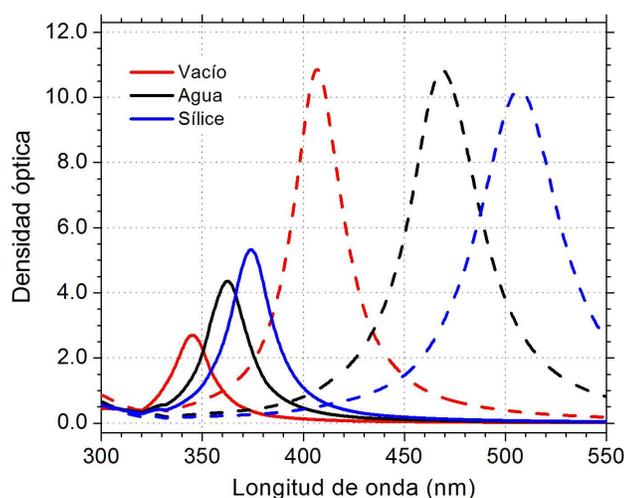


Figura 2.16 Modos longitudinal (discontinua) y transversal (continua) de las RPS para un NCs con $\epsilon=2.0$, $\alpha=0^\circ$, $\beta=90^\circ$, en el vacío, agua y sílice

Este efecto se explica si se considera a las RPS del sistema como un gas de electrones que oscila en un medio cargado positivamente fijo, con cargas superficiales inducidas que provocan la fuerza de restauración. Cuando la matriz es un dieléctrico, ésta se polariza por el campo aplicado y provoca que se reduzca la intensidad de las cargas superficiales. Lo anterior trae como consecuencia que

disminuya la fuerza de restauración, unido a un decremento de las energías de los plasmones (corrimiento hacia el rojo).

2.5 Referencias

1. U. Kreibig and M. Vollmer, "Optical Properties of Metal Clusters" (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1995).
2. O. 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 Ciencia e Ingeniería de Materiales, IIM, UNAM, 2007.
3. J. Roiz, "Formación de nanocúmulos por implantación de metales nobles en sílica", Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales, IIM, UNAM, 2004.
4. N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, "Solid State Physics". Holt-Saunders Int. Ed., 1976.
5. P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical Constants of the Noble Metals", *Physical Review B*, 6 (1972) 4370-4379.
6. P.C. Waterman, "Symmetry, Unitarity, and Geometry in Electromagnetic Scattering", *Physical Review D*, 3 (1971) 825-839.
7. M.I. Mishchenko, L.D. Travis and A.A. Lacis, "Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles", London: Cambridge Univ. Press, 2002.
8. M. I. Mishchenko and L. D. Travis, "T-matrix computations of light scattering by large spheroidal particles", *Optics Communications*, 109 (1994) 16-21.
9. M. I. Mishchenko, L. D. Travis, and A. Macke, "Scattering of light by polydisperse, randomly oriented, finite circular cylinders", *Applied Optics*, 35 (1996) 4927-4940.
10. M. I. Mishchenko and L. D. Travis, "Capabilities and limitations of a current FORTRAN implementation of the T-matrix method for randomly oriented, rotationally symmetric scatterers", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 60 (1998) 309-324.
11. A. Moroz, "Improvement of Mishchenko's T-matrix code for absorbing particles", *Applied Optics*, 44 (2005) 3604-3609.

12. J.W. Hovenier, K. Lumme, M.I. Mishchenko, N.V. Voshchinnikov, D.W. Mackowski and J. Rahola, "Computations of scattering matrices of four types of non-spherical particles using diverse methods", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 55 (1996) 695-705.
13. A. Penttilä and K. Lumme, *Proceedings of The Tenth Conference on Electromagnetic & Light Scattering*, 2007; available electronically at <http://www.ichmt.org/upcoming-meetings/ELS-X-07/Extended%20Abstracts/Penttila.pdf>
14. M. I. Mishchenko, "Calculation of the Amplitude Matrix for a Nonspherical Particle in a Fixed Orientation", *Applied Optics* 39 (2000) 1026-1031.
15. J. J. Penninkhof, A. Moroz, A. van Blaaderen, and A. Polman, "Optical Properties of Spherical and Oblate Spheroidal Gold Shell Colloids", *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 4146-4150.
16. A. Pan, Z. Yang, H. Zheng, F. Liu, Y. Zhu, X. Su, Z. Ding, "Changeable position of SPR peak of Ag nanoparticles embedded in mesoporous SiO₂ glass by annealing treatment", *Applied Surface Science* 205 (2003) 323-328.
17. M.A. Smithard, "Size effect on the Mie optical absorption of small sodium particles in sodium azide NaN₃", *Solid State Communications*, 14 (1974) 407-410.
18. H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, M. Vollerver, U. Kreibig, "Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping", *Physical Review B*, 48 (1993) 18178-18188.

CAPÍTULO 3: TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	55
3.1 RETRODISPERSIÓN DE RUTHERFORD.....	55
3.1.1 Factor Cinemático de Dispersión.....	56
3.1.2 Sección Transversal de Dispersión.....	56
3.1.3 Poder de frenado.....	57
3.1.4 Descripción del experimento.....	58
3.2 ABSORCIÓN ÓPTICA	58
3.2.1 Densidad óptica.....	59
3.2.2 Descripción del experimento.....	59
3.3 DISPERSIÓN DE RAYOS X DE PEQUEÑO ÁNGULO CON INCIDENCIA RASANTE	61
3.3.1 Factor de forma.....	64
3.3.2 Función total de interferencia.....	65
3.3.3 Descripción del experimento.....	67
3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	67
3.4.1 Formación de la imagen en un TEM.....	69
3.4.2 Descripción del experimento.....	70
3.5 FRANJAS DE INTERFERENCIA EN PELÍCULAS DELGADAS	70
3.5.1 Descripción del experimento.....	73
3.6 MEDICIONES DE $\chi^{(3)}$	73
3.6.1 Dependencia entre el índice de refracción y la intensidad luminosa.....	75
3.6.2 Mecanismos físicos que dan origen a un índice de refracción no lineal.....	76
3.6.3 Descripción del experimento.....	80
3.7 REFERENCIAS	83

Capítulo 3: Técnicas experimentales

3.1 Retrodispersión de Rutherford

La Retrodispersión de Rutherford (RBS, Rutherford Backscattering Spectrometry) está basada en las colisiones elásticas entre núcleos atómicos y deriva su nombre de Lord Ernest Rutherford, quien en 1911 fue el primero que presentó el concepto del núcleo atómico. Es un método de análisis de la materia que consiste en bombardear un blanco con iones ligeros, como protones o partículas alfa, y analizar la energía de aquéllos que son retrodispersados por colisiones elásticas con núcleos de la muestra. Una descripción detallada de la técnica se encuentra en las referencias 1 y 2. El esquema experimental del RBS se muestra en la figura 3.1.

Con la información obtenida de esta técnica es posible determinar la masa atómica y las concentraciones elementales en función de profundidad, esto es, obtener perfiles de concentración de elementos dentro de la muestra. El método es ideal para determinar la concentración de los elementos más pesados que el mayor constituyente del sustrato. Sin embargo, su sensibilidad para masas ligeras o para átomos que se encuentren muy profundos es pobre.

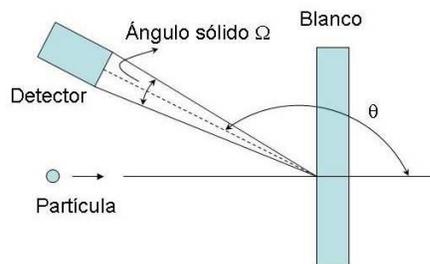


Figura 3.1: Esquema de la geometría empleada durante la retrodispersión de iones.

Como el diámetro del núcleo atómico es muy pequeño (del orden de 1×10^{-15} m) comparado con el espaciado entre los núcleos (del orden de 2×10^{-10} m), cuando una muestra es bombardeada con un haz de partículas de alta energía sólo una pequeña fracción de las partículas incidentes sufre una colisión directa con un núcleo de la muestra. Cuando la energía del proyectil incidente se encuentra por debajo de la barrera Coulombiana esta colisión en realidad no implica un contacto directo entre el ión proyectil y el núcleo blanco. El intercambio de energía ocurre debido a las fuerzas Coulombianas

entre los núcleos y es posible modelar la interacción con bastante exactitud como una colisión elástica usando la física clásica [3].

La energía con la que será registrado un ión retrodispersado en un ángulo θ con respecto a la incidencia del haz dentro de un ángulo sólido Ω dependerá de varios factores, entre ellos la masa del elemento con el que choque, el ángulo de detección, la energía del ión incidente y de la profundidad en el interior de la muestra donde se produce la colisión. Los factores fundamentales para analizar un material por medio de RBS son: el factor cinemático, la sección eficaz de retrodispersión y la pérdida de energía dentro del blanco.

3.1.1 Factor Cinemático de Dispersión

El factor cinemático de dispersión K nos indica la proporción de energía que pierde un ión incidente de masa m_1 al ser dispersado un ángulo θ en una colisión con otra partícula de masa m_2 . Esto es, la energía E' con la que es retrodispersada la partícula incidente de masa m_1 y energía E por un elemento de masa m_2 será $E' = K E$. El factor cinemático está dado como [3]:

$$K = \left[\frac{(m_2^2 - m_1^2 \sen^2 \theta)^{1/2} + m_1 \cos \theta}{m_1 + m_2} \right]^2 \quad (3.1)$$

Puede observarse que mientras más pesado sea el átomo con el que se colisione menor será la energía cedida. Así, las partículas que colisionen con átomos pesados van a perder menos energía que las que lo hagan con átomos más ligeros. De esta manera el factor cinemático de retrodispersión nos permite conocer los átomos constituyentes de una muestra a partir de las energías con que son retrodispersadas las partículas incidentes.

3.1.2 Sección Transversal de Dispersión

El número de iones retrodispersados dependerá de la probabilidad de tener una interacción "frontal" con un núcleo del blanco y está asociada con la sección eficaz de retrodispersión, la cual con respecto al laboratorio está dada como [3]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E \sen^2 \theta} \right)^2 \frac{\left((m_2^2 - m_1^2 \sen^2 \theta)^{1/2} + \cos \theta \right)^2}{\left(m_2^2 - m_1^2 \sen^2 \theta \right)^{1/2}} \quad (3.2)$$

donde Z_1 y Z_2 son los números atómicos del proyectil y del blanco, e es la carga del electrón y E la energía del ión antes de la colisión. Esta sección es directamente proporcional a la probabilidad de que una partícula sea retrodispersada en un ángulo θ dentro de un ángulo sólido Ω que subtiende el detector con el cual se están registrando las partículas. De esta manera, la sección eficaz se utiliza para cuantificar la cantidad de átomos de cierto elemento en una muestra.

3.1.3 Poder de frenado

Cuando las partículas penetran en un medio denso su energía es disipada debido a las interacciones con los electrones (poder de frenado electrónico) y con los núcleos atómicos (frenado nuclear) que lo componen. Para las energías utilizadas en RBS la mayor parte de la pérdida de energía es causada por el frenado electrónico, el cual se comporta (aproximadamente) como una fricción entre las partículas incidentes y las nubes electrónicas de los núcleos del blanco. El frenado nuclear se debe a las colisiones del ión con los núcleos atómicos del blanco y contribuye a una pérdida significativa de energía solo para partículas de baja energía. La relación de pérdida de energía para un material dado se conoce como su sección transversal de frenado, usualmente expresado en unidades de eV-cm. Puesto que la mayor parte de la pérdida de energía ocurre por interacciones con los electrones, la estructura electrónica del material blanco influye considerablemente en el poder de frenado. La cantidad de energía que el proyectil pierde por distancia recorrida en una muestra depende del proyectil, su velocidad, los elementos de la muestra y la densidad del material de la muestra.

La pérdida de energía es importante porque una partícula que se retrodispersa con un elemento a una cierta profundidad dentro de la muestra tendrá considerablemente menos energía que una que lo haga con el mismo elemento cerca de la superficie. Esta dependencia de la pérdida de energía junto con la composición de la muestra permite que con esta técnica se puedan medir espesores o conocer la profundidad a la cual ocurre la retrodispersión dentro de una muestra.

Para el poder de frenado en los cálculos RBS suelen emplearse valores obtenidos semiempíricamente, siendo comúnmente utilizados los calculados por Ziegler [3].

3.1.4 Descripción del experimento

Las mediciones de RBS se realizaron en el acelerador Peletrón del IFUNAM, empleando partículas α con una energía entre 2.5 y 4 MeV, que inciden perpendicularmente sobre las muestras. El ángulo de detección de las partículas retrodispersadas fue de 165° respecto al haz incidente. La resolución en energía del sistema de detección es de 30 keV y el haz está colimado en un área transversal de aproximadamente 1.5 mm^2 sobre la superficie de la muestra. Los espectros de RBS son analizados utilizando programas de cómputo que simulan la forma que debe tener el espectro bajo determinadas condiciones experimentales y de composición del blanco. Estos programas recurren a los tres factores indicados en las secciones anteriores. Luego, a partir de la comparación del espectro experimental con el simulado es posible determinar la distribución de los elementos en el interior de la muestra. Para este trabajo se empleó el programa RUMP [5].

Es importante mencionar que experimentalmente con RBS (y cualquier otra técnica con haces de iones), lo que se mide directamente es la cantidad de átomos por unidad de área. Para poder transformar la profundidad de unidades de átomos/cm² a unidades de distancia en cm es necesario dividir por la densidad atómica (átomos/cm³) del material componente de la muestra. En algunos casos estas densidades pueden variar con la profundidad, complicando el cálculo de las estimaciones de la distancia.

3.2 Absorción óptica

En los experimentos de absorción óptica, un haz de luz monocromática de intensidad I_0 incide sobre una muestra de espesor L . Tras la interacción entre el haz y la muestra, parte de la radiación incidente se habrá absorbido en la misma, por lo que, en general, la intensidad del haz emergente (I_L) será distinta a la del haz incidente (figura 3.2). Una descripción más detallada de esta técnica se encuentra en la referencia [6].

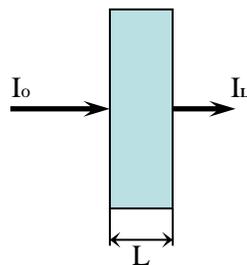


Figura 3.2: Esquema del experimento de absorción óptica.

Cuando la reflexión es baja, la relación entre ambas intensidades es [3]:

$$I_L = I_0 e^{-\alpha L} \quad (3.3)$$

donde α recibe el nombre de coeficiente de extinción. Dicho coeficiente depende de los procesos de interacción entre el haz y la muestra, es decir, tanto de la longitud de onda de la radiación como de la estructura electrónica de la muestra. Por tanto, analizando el coeficiente de extinción en función de la energía del haz incidente se puede obtener información relevante sobre la estructura electrónica de la muestra.

Cuando la luz pasa a través de un material dieléctrico transparente conteniendo cúmulos metálicos en su interior, puede ser absorbida o dispersada por el medio. El coeficiente α puede asociarse con la sección eficaz de extinción σ_{ext} y esta a su vez con las secciones de absorción σ_{abs} y de dispersión elástica σ_{sca} como [3]:

$$\alpha = C \sigma_{ext} = C (\sigma_{abs} + \sigma_{sca}) \quad (3.4)$$

donde C es una constante que depende de la densidad de cúmulos en la muestra. Entonces de acuerdo a la ley de Lambert–Beer [7] (más conocida como ley de Beer), tenemos que la intensidad de luz ΔI_{ext} que se pierde al atravesar la muestra es:

$$\Delta I_{ext} = I_0 (1 - e^{-C \sigma_{ext} L}) \quad (3.5)$$

3.2.1 Densidad óptica

En las mediciones de absorción óptica la cantidad que suele medirse es la densidad óptica. Esta se define como :

$$DO = \log \left(\frac{I_0}{I_L} \right) = \alpha L \log(e) \quad (3.6)$$

donde, como antes, I_0 es la intensidad de la luz incidente e I_L es la intensidad después de atravesar la muestra. Como puede apreciarse de la expresión la densidad óptica es adimensional.

3.2.2 Descripción del experimento

Los estudios de absorción óptica (AO) se utilizaron con la finalidad de determinar la aparición o presencia de nanocúmulos dentro de la matriz, para observar la dependencia

de la respuesta óptica (absorción) para los nanocúmulos deformados (apoyado por simulaciones basadas en modelos teóricos).

Como los estudios de AO no son destructivos es posible obtener espectros de AO de todas las muestras en cada etapa del proceso de preparación, el intervalo de longitudes de onda que nos interesa observar va de 300 a 800 nm. Para esto se empleó el espectrofotómetro USB4000 Ocean Optic (Instituto de Física, UNAM).

Al espectrómetro se le asoció con un sistema de polarización del haz de luz incidente y un sistema para variar la orientación de la muestra y con ello el ángulo de incidencia de la luz (figura 3.3).

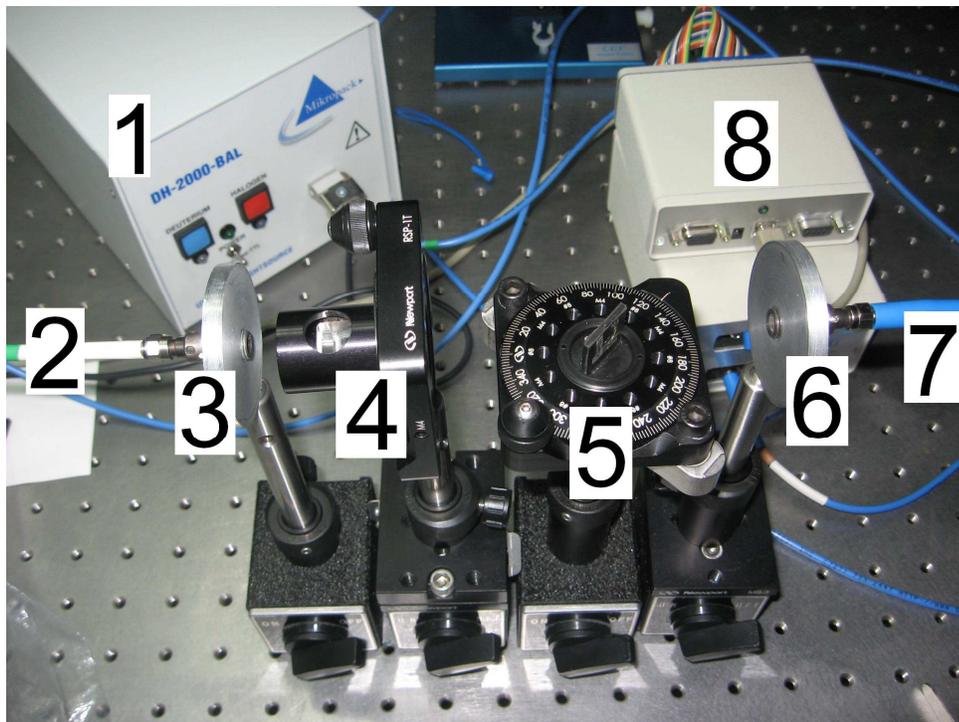


Figura 3.3 Sistema para variar la polarización de la luz y la orientación de la muestra

La fibra (2) propaga la luz desde la fuente de luz no polarizada (1) hasta el soporte (3), el haz incidente se polariza linealmente a través del polarizador (4) justo antes de atravesar la muestra que se coloca en la platina rotatoria (5). El haz transmitido se propaga desde el soporte (6) hasta el detector (8) por medio de la fibra (7).

3.3 Dispersión de Rayos X de Pequeño Ángulo con Incidencia Rasante

Cuando una muestra es atravesada por un haz de rayos X pueden ocurrir dos fenómenos diferentes, en dependencia de la naturaleza del material de la muestra (figura 3.4). En caso que el material sea cristalino, la periodicidad de la red provoca que los rayos X se difracten, el haz se separa en varias direcciones formando un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg [8]. Esta técnica experimental se denomina WAXS por sus siglas en inglés (Wide Angle X-ray Scattering) debido a que el fenómeno de la difracción ocurre a ángulos grandes.

Por otra parte en la muestra puede ocurrir el fenómeno de dispersión elástica de los rayos X. Esto ocurre a ángulos pequeños, no requiere que la muestra sea cristalina y es provocado por variaciones fuertes en la densidad electrónica del medio (un medio homogéneo no dispersa, excepto en su superficie). Esta técnica experimental se denomina SAXS por sus siglas en inglés (Small Angle X-ray Scattering) y resulta conveniente para obtener información acerca de formas y tamaños de inclusiones o heterogeneidades dentro de una matriz. Es posible caracterizar partículas o poros (solo tiene que existir una diferencia de densidad electrónica) con tamaños entre 1 y 100 nm.

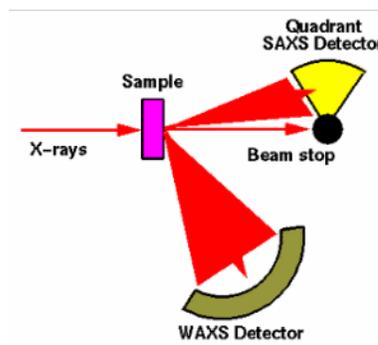


Figura 3.4 Representación esquemática de SAXS y WAXS

El límite entre ángulo pequeño o grande depende de la longitud de onda del haz incidente, por eso se introduce el término de vector de onda de transferencia (q) que es independiente de esta:

$$q = 4\pi / \lambda \sin(\theta) \tag{3.7}$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente y θ es el ángulo. En términos de q , SAXS se localiza entre 10^{-5} y 10 nm^{-1} y el WAXS para valores superiores. La figura 3.5, tomada de la referencia 9, muestra las zonas de SAXS y WAXS en función del vector de onda de transferencia.

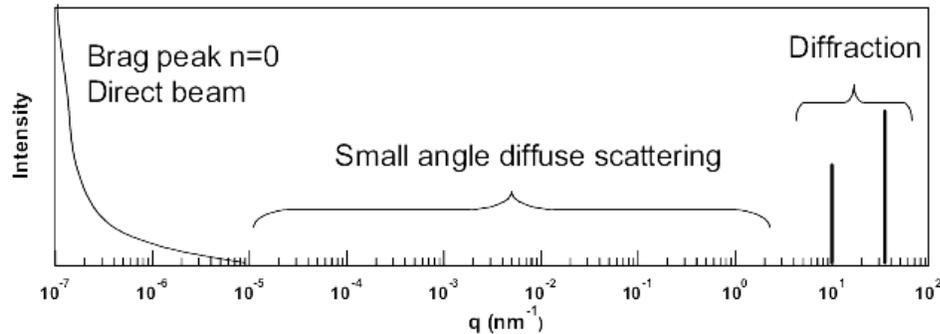


Figura 3.5 Zonas de SAXS y WAXS en función de q

De lo anterior se deduce que SAXS se puede emplear para la determinación de formas y tamaños promedios de los NCs metálicos dentro de la matriz de sílice, debido a que la en la interfase generan un cambio fuerte de la densidad electrónica. Como las muestras utilizadas en este trabajo son muy gruesas (1 mm) para que sean atravesadas por los rayos X y los NCs están próximos a la superficie (menos de 3 micras), se utilizó una técnica alterna denominada GISAXS por sus siglas del inglés (Grazing Incidence Small angle X ray Scattering). Esta técnica se basa en los mismos principios físicos del SAXS, pero el haz incide de forma rasante en la muestra. En particular, un ángulo de incidencia rasante combinado con un haz intenso y colimado producido con radiación de sincrotrón, hacen que esta sea una poderosa técnica para la investigación estructural de nanocompuestos metálicos [10,11,12] y semiconductores [13,14] embebidos en dieléctricos y sintetizados utilizando la implantación de iones. Con una selección adecuada del ángulo de incidencia y la energía de los rayos X se ajusta la profundidad de penetración en la muestra, maximizando la relación señal ruido.

En el experimento de ángulo rasante (figura 3.6), un haz de rayos X monocromático con vector de onda k_i se envía hacia la superficie de la muestra bajo un ángulo de incidencia α_i en el intervalo de unas pocas décimas de grado. El haz de rayos X se dispersa a lo largo de k_f en la dirección $(2\theta_f, \alpha_f)$ debido a cualquier tipo de rugosidad o variación de la densidad electrónica que esté en la superficie o por debajo de ella.

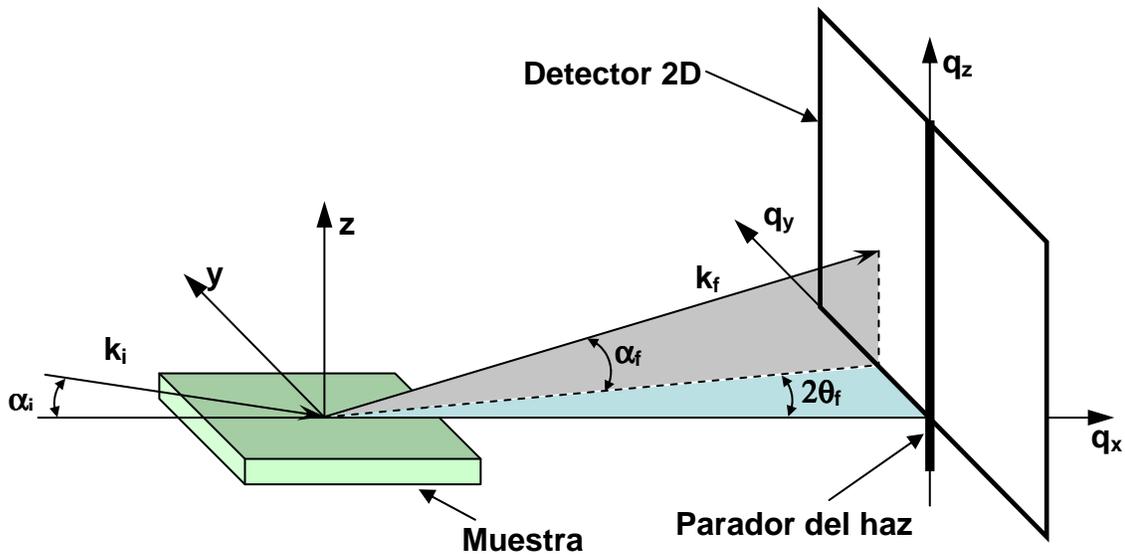


Figura 3.6 Geometría del GISAXS

El vector de onda de transferencia para las tres direcciones espaciales se define como [15,16,17]:

$$q_{x,y,z} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} \cos(\alpha_f)\cos(2\theta_f) - \cos(\alpha_i) \\ \cos(\alpha_f)\text{sen}(2\theta_f) \\ \text{sen}(\alpha_f) + \text{sen}(\alpha_i) \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

y es la magnitud central en el proceso de dispersión.

La intensidad dispersada se registra en un plano y se asegura que el ángulo esté en el intervalo de pocos grados. El detector puede ser puntual (0D), lineal (1D) o bidimensional (2D). Al detector se le incorpora un bloqueador del haz directo (Beam stop), como se indica en la figura 3.6 para evitar la saturación, pues la intensidad de la reflexión especular es superior en varios órdenes de magnitud a la dispersión difusa.

Una vez que realizadas las mediciones de las intensidades dispersadas experimentales, se propone un modelo con el cual se simula el proceso de dispersión y se varían los parámetros hasta lograr que se ajusten (con determinado error) a los datos adquiridos.

Para la simulación se utilizó el programa IsGISAXS v.2.6 [9] y los fundamentos empleados se describen brevemente a continuación.

La intensidad dispersada para una fluctuación de la densidad electrónica en la superficie puede ser descrita como sigue [9]:

$$I(\vec{q}) = \langle |F(\vec{q})|^2 \rangle S(q_{\parallel}) \quad (3.9)$$

Donde F es el factor de forma y S es la función total de interferencia, que describe la distribución espacial de los NCs en la muestra.

3.3.1 Factor de forma

En la aproximación simple de Born (BA) el factor de forma, F , es la transformada de Fourier de la función de forma de los NCs y está definida como [15,16,17]:

$$F_{BA}(\vec{q}_{\parallel}) = \int_V \exp(i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{r}) d^3\vec{r} \quad (3.10)$$

Donde V es el volumen del NC, $\vec{q}_{\parallel} = \vec{q}_x + \vec{q}_y$ es el componente del vector \mathbf{q} en el plano paralelo al haz incidente (plano xy).

Para tomar en cuenta los efectos de reflexión o refracción que pueden ocurrir en la superficie de la matriz se utiliza la aproximación de Born de onda distorsionada (Distorted Wave Born Aproximation DWBA). La figura 3.7 ilustra los cuatro posibles casos donde puede ocurrir una lectura en el detector.

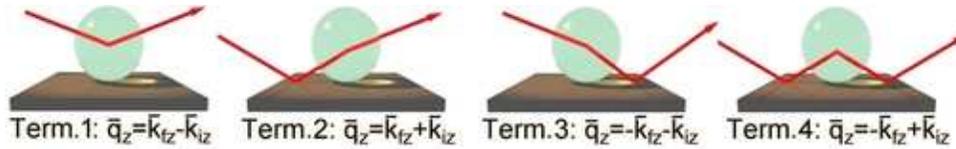


Figura 3.7 Los cuatro eventos de dispersión en la aproximación DWBA. El primero corresponde con el BA

La sección eficaz de dispersión para la DWBA tiene una expresión más compleja y está dada por [15,16,17]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \left| F(q_{\parallel}, k_{fz} - k_{iz}) + R(\alpha_i)F(q_{\parallel}, k_{fz} + k_{iz}) + R(\alpha_f)F(q_{\parallel}, -k_{fz} - k_{iz}) + R(\alpha_i)R(\alpha_f)F(q_{\parallel}, -k_{fz} + k_{iz}) \right|^2 \quad (3.11)$$

Cada término representa un caso distinto de dispersión que puede involucrar reflexiones del haz incidente o del dispersado por el NC y es pesado por su correspondiente coeficiente de reflexión de Fresnel (R) [16,17].

La sección eficaz de dispersión es proporcional a la intensidad dispersada y por tanto al módulo al cuadrado de la transformada de Fourier de la densidad de electrones.

En nuestro caso, se ajustaron los resultados a esferas y esferoides (figura 3.8) utilizando las siguientes expresiones para F [9]:

$$F_{esfera}(q, R) = 4\pi^3 \frac{\text{sen}(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \exp(iq_z R) \quad (3.12)$$

$$F_{esferoide}(q, R, H) = \exp\left(iq_z \frac{H}{2}\right) \int_0^{\frac{H}{2}} 4\pi R_z^2 \frac{J_1(q_{\parallel} R_z)}{q_{\parallel} R_z} \cos(q_z z) dz \quad (3.13)$$

$$q_{\parallel} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}, \quad R_z = R \sqrt{1 - 4 \frac{z^2}{H^2}} \quad (3.14)$$

Donde J_1 es la función de Bessel de orden uno, R es el radio para el caso de la esfera o el radio menor para el caso del esferoide prolato y por último H es la altura del esferoide prolato (ver figura 3.8).

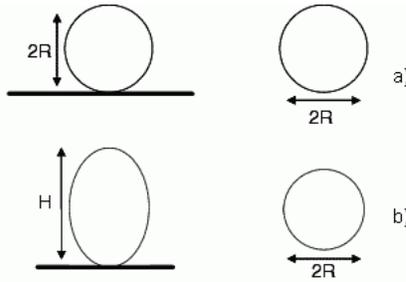


Figura 3.8 Formas utilizadas en la simulación con IsGISAXS: a) esfera, b) esferoide

3.3.2 Función total de interferencia

La función total de interferencia describe la disposición espacial de los objetos en la superficie y por tanto su correlación lateral. Es la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de la posición de los NCs. Para la evaluación de la función total de interferencia S , se distinguen tres modelos [9,18]:

- Los sistemas desordenados descritos por la función de correlación del par partícula – partícula.
- Los sistemas bidimensionales regulares.
- Los paracristales bidimensionales ideales.

Debido a que como resultado del proceso mismo de implantación utilizado para la síntesis de los NCs, estos no tienen ninguna distribución regular ordenada dentro de la matriz

(esto es, no se encuentran localizados en posiciones regulares formando un arreglo), para la simulación se utilizó la primera aproximación.

Cuando la posición de las partículas no presenta un orden de alto rango, como en este caso, la única cantidad estadística relevante en el cálculo de la función total de interferencia es la función de correlación de pares. Suponiendo que $dP(\vec{r}_{\parallel})$ es el número de partículas en la posición \vec{r}_{\parallel} , considerando que hay una partícula en el origen. Como para una distribución totalmente aleatoria este valor tiende a ser la superficie por partícula multiplicada por el área superficial alrededor de \vec{r}_{\parallel} entonces se puede definir la función de correlación de pares $g(\vec{r}_{\parallel})$ como la desviación de este valor promedio [9,18]:

$$dP(\vec{r}_{\parallel}) = \rho_s g(\vec{r}_{\parallel}) d^2 \vec{r}_{\parallel} \quad (3.15)$$

donde ρ_s es la densidad de partículas por unidades de superficie. Entonces se puede escribir la función de autocorrelación de la posición de las partículas en términos de la función de correlación de pares [9,18]:

$$z(\vec{r}_{\parallel}) = \delta(\vec{r}_{\parallel}) + \rho_s g(\vec{r}_{\parallel}) \quad (3.16)$$

la función delta de Dirac representa la partícula que se encuentra en el origen. Con un poco de álgebra se puede demostrar [18,19] que es posible calcular la función de correlación de pares mediante la expresión:

$$g(\vec{r}_{\parallel}) = \frac{1}{S} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i + \vec{r}_j) \right\rangle \quad (3.17)$$

Donde S es el área superficial de la muestra iluminada por el haz de fotones. Como no existe un orden de alto rango, $g(\vec{r}_{\parallel}) \rightarrow 1$ cuando $\vec{r}_{\parallel} \rightarrow \infty$. Entonces se puede reescribir la ecuación 3.10 como [18,19]:

$$z(\vec{r}_{\parallel}) = \delta(\vec{r}_{\parallel}) + \rho_s + \rho_s [g(\vec{r}_{\parallel}) - 1] \quad (3.18)$$

Si a esta ecuación se le aplica la transformada de Fourier se obtiene la ecuación para calcular la función total de interferencia [18,19]:

$$S(\vec{q}_{\parallel}) = 1 + \rho_s \delta(\vec{q}_{\parallel}) + \rho_s \int [g(\vec{r}_{\parallel}) - 1] \exp(i\vec{r}_{\parallel} \cdot \vec{q}_{\parallel}) d^2 \vec{r}_{\parallel} \quad (3.19)$$

En esta ecuación el término $\rho_s \delta(\vec{q}_{\parallel})$ representa la reflexión especular, que no nos interesa. Además, en una muestra homogénea e isotrópica la función de correlación de pares y la función total de interferencia dependen solo del módulo de \vec{r}_{\parallel} y \vec{q}_{\parallel} , respectivamente. De esta forma la ecuación 3.19 se puede reescribir como [18,19]:

$$S(q_{\parallel}) = 1 + 2\pi\rho_s \int_0^{\infty} [g(r_{\parallel}) - 1] J_0(r_{\parallel}, q_{\parallel}) r_{\parallel} dr_{\parallel} \quad (3.20)$$

Donde J_0 es la función de Bessel de orden cero.

Esta expresión es que se utiliza para calcular la función total de interferencia cuando las partículas no están ordenadas.

3.3.3 Descripción del experimento

Se realizaron las medidas de GISAXS en la línea XRD2 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Campinas, Brasil. Basadas en la información de la distribución de nanocúmulos obtenida por RBS, se efectuaron estimaciones teóricas con las que se determinó el mejor ángulo de incidencia de los rayos X y de la energía de los fotones. Se utilizaron fotones de 8 keV (0.15 nm) con un ángulo de incidencia del haz de Rayos X $\alpha_i = 0.4^\circ$. La distancia desde la muestra al detector fue de 543 mm para las muestras de plata y de 538 mm para las muestras de oro. Se utilizó un detector bidimensional que consistió en una placa sensible a los Rayos X. Los espectros obtenidos fueron analizados con el software IsGiSAXS v2.6 [9], con el cual se simuló la respuesta de esferas y esferoides para diferentes distribuciones de tamaño y de razones de proporcionalidad hasta encontrar la que se ajustara, dentro de un margen de error, con las obtenidas experimentalmente.

3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que nos permite ver la forma y estructura de objetos muy pequeños de hasta el orden de nanómetros. Una descripción más completa de la microscopía electrónica de transmisión puede encontrarse en las referencias [20,21]. En la figura 3.9 se muestra el esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), compuesto por un sistema de iluminación, un sistema de amplificación (lentes electromagnéticas), un sistema de grabación de imágenes y un sistema de vacío.

El cañón de electrones es la parte fundamental del sistema de iluminación, que utiliza típicamente una fuente de emisión termoiónica o una fuente de emisión de campo utilizando filamento de LaB_6 . La emisión termoiónica produce una alta corriente de iluminación, pero la densidad de corriente y la coherencia del haz no son tan altas como las de una fuente de emisión de campo. La fuente de emisión de campo es magnífica para la obtención de imágenes de alta resolución y en los equipos modernos tiene la capacidad de realizar holografía de electrones y microanálisis en áreas de hasta 30 nm^2 . El sistema de iluminación incluye las lentes condensadoras que son muy importantes para lograr un haz estrecho y la lente objetivo, que determina el límite de resolución del equipo.

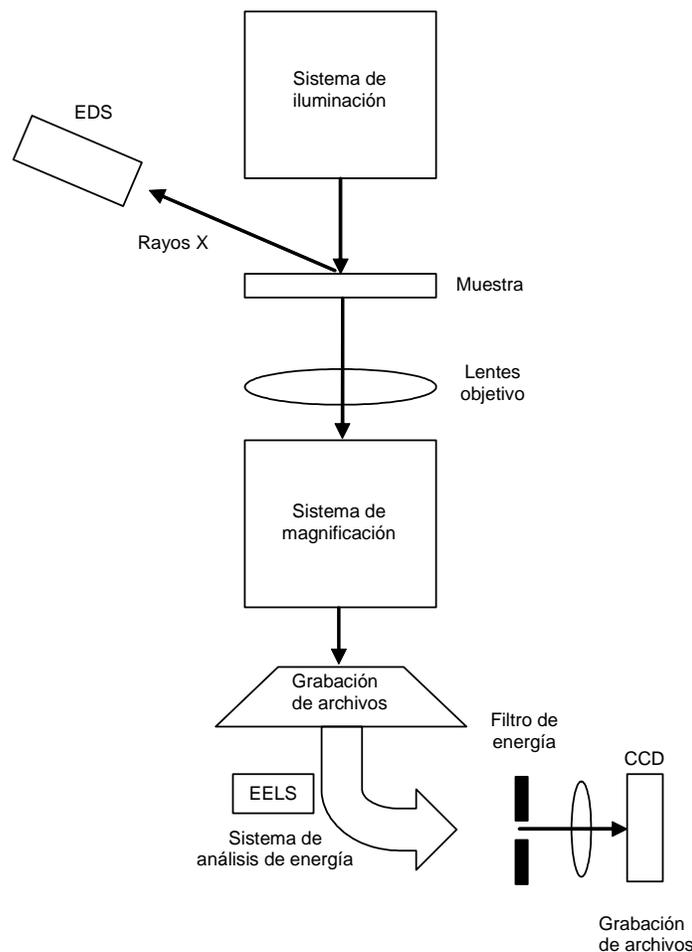


Figura 3.9 Esquema de un TEM (tomado de la referencia 3)

El sistema de amplificación está compuesto por las lentes intermedias y proyectoras y en los equipos modernos se pueden lograr magnificaciones de hasta 1.5 millones. El sistema de grabación suele ser digital, utilizando una cámara (CCD), con lo cual se simplifica el

posterior análisis de la información. Finalmente, el sistema de análisis químico está compuesto por el espectrómetro de rayos X dispersados (EDS) y el espectrómetro por pérdida de energía de electrones (EELS); estas técnicas pueden ser utilizadas complementariamente para cuantificar la composición química del espécimen. EELS puede proporcionar también información de la estructura electrónica del espécimen.

3.4.1 Formación de la imagen en un TEM

El proceso de formación de imágenes en un TEM se puede describir mediante el sistema óptico que se muestra en la figura 3.10. Los frentes de onda monocromáticos planos que emanan de la lente colimadora (L_C) son difractados por una red. El resultado es un frente de onda distorsionado que resolvemos en un nuevo conjunto de ondas planas, cada uno correspondiente a un orden dado: $Q=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, o frecuencia espacial y viajando en una dirección específica. La lente objetivo (L_T) sirve como una lente transformadora Σ_t (la cual es también el plano focal posterior de L_T). Las ondas se propagan más allá de Σ_t y llegan al plano imagen Σ_i , donde se superponen e interfieren para formar una imagen invertida de la red. Por consiguiente, los puntos G_1 y G_2 tienen sus imágenes en P_1 y P_2 , respectivamente. La lente objetiva produce dos tipos de información diferentes, que son de gran importancia para el manejo de la imagen. Uno es la transformada de Fourier en el plano focal conjugado al plano de la fuente y el otro es la imagen del objeto, formada en el plano conjugado al plano objeto.

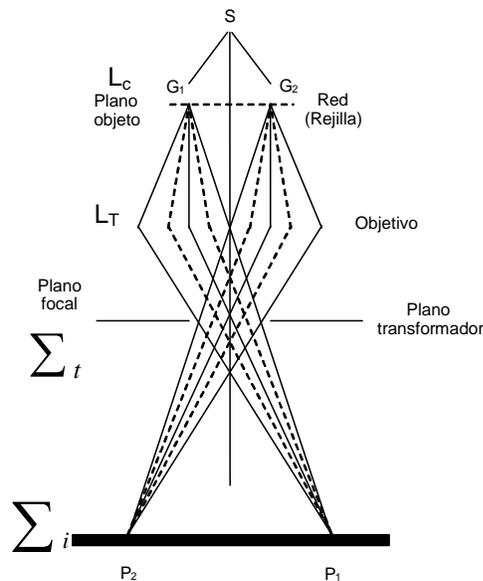


Figura 3.10: Esquema del proceso de formación de imágenes en un TEM

3.4.2 Descripción del experimento

Se recurrió a la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para poder observar directamente las partículas producidas y tener una prueba irrefutable tanto de la aparición como el posterior alargamiento de los nanocúmulos. A pesar de que en esta técnica las partículas observadas se encuentran en una región muy pequeña y puntual de la muestra, es de gran ayuda para comparar los resultados obtenidos con técnicas que arrojen resultados más globales sobre la muestra o que consideren efectos más representativos en promedio, como la absorción óptica o el GISAXS.

Para poder observar las nanopartículas alargadas se prepararon muestras irradiadas con iones de Si a 80°. De esta forma, la proyección visible luego de la preparación de la muestra es superior al 98% y se pueden observar pequeñas razones de proporcionalidad.

El método utilizado para preparar las muestras fue el de desgaste mecánico, usando un sistema de pulido en forma de trípode, hasta llegar a un espesor de aproximadamente 100 nm.

Una vez preparadas las muestras, se analizaron utilizando el microscopio del Instituto de Física de la UNAM, JEOL 2010FEG (resolución punto a punto de 1.9 Å), equipado con un sistema GATAN Digital Micrograph para adquisición de la imagen y operando a un voltaje de aceleración de 200 kV. Las imágenes obtenidas se analizaron con ayuda del programa Digital Micrograph.

3.5 Franjas de interferencia en películas delgadas

Los anillos de Newton, así como otros fenómenos de interferencia, han sido empleados en numerosas técnicas de medición donde se necesita alta precisión, como, por ejemplo, para medir la expansión térmica en cristales [22]. También se han utilizado para medir radios de curvatura en lentes y espejos, como se explica en [22,23,24]. El efecto de interferencia se observa en materiales transparentes, cuyo espesor varía en un amplio intervalo, desde películas con espesor inferior a la longitud de onda luminosa hasta placas de varios centímetros. Una capa de material se denomina película delgada para cierta longitud de onda de radiación electromagnética cuando su espesor es del orden de esta última [25].

Existe toda una clase de franjas de interferencia en las que el parámetro dominante es el espesor óptico (espesor d por el índice de refracción de la película n_f), con una mayor

importancia que el ángulo de incidencia de la onda θ_i y se denominan franjas de igual espesor. Por ejemplo, las interferencias que se originan en las pompas de jabón o en las manchas de aceite son consecuencia de variaciones en el espesor de la película. Cada franja es el lugar geométrico de todos los puntos de la película que tiene un espesor óptico constante. Por lo general n_f no varía, por lo tanto estas corresponden a regiones de espesor de película constante. Esta técnica puede ser útil para determinar irregularidades en una superficie a través de la película de aire que se genera al situarla encima de un plano óptico [25] (figura 3.11). Como plano óptico se le considera a las superficies que no se desvían más de $\lambda/4$ de un plano perfecto [25]. A estas franjas de interferencia, cuando se les observa de forma cuasi normal a la superficie (figura 3.12), se les denomina franjas de Fizeau [25].

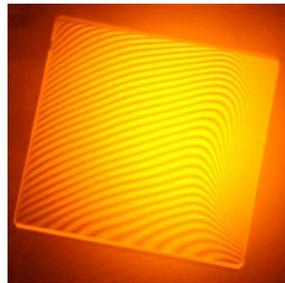


Figura 3.11 Interferencia entre un plano óptico y una superficie irregular

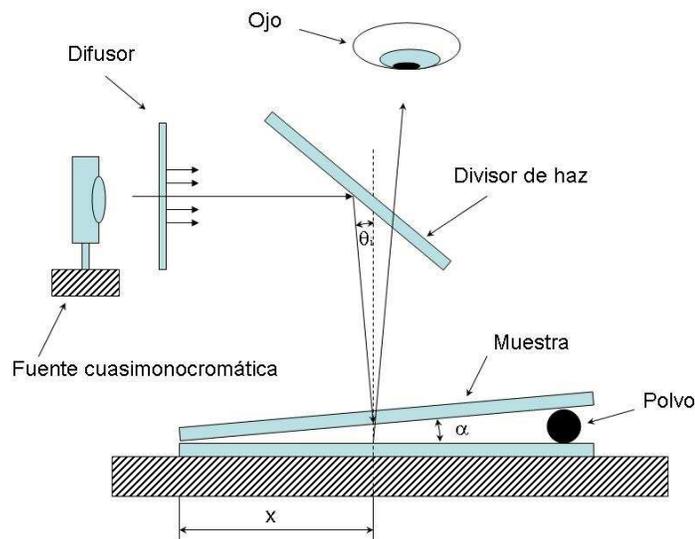


Figura 3.12 Montaje para la observación de las franjas de Fizeau

Si la superficie de prueba es plana, se observa una serie de bandas rectas e igualmente espaciadas, lo que indica una película de aire en forma de cuña que se forma, por lo general, por alguna partícula de polvo que se encuentra entre los dos planos (figura 3.13).



Figura 3.13 Interferencia entre dos planos ópticos.

Para este caso con una cuña fina de ángulo α y ángulo de incidencia de la onda θ_i pequeños, la condición para un máximo de interferencia es [25]:

$$\left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda_0 = 2n_f d_m \quad (3.21)$$

$$\left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda_0 = 2\alpha x_m n_f \quad (3.22)$$

La distancia al vértice puede escribirse como [25]:

$$x_m = \left(\frac{m + 1/2}{2\alpha}\right)\lambda_f \quad (3.23)$$

Y las franjas consecutivas están espaciadas por una distancia Δx dada por [25]:

$$\Delta x = \lambda_f / 2\alpha \quad (3.24)$$

Si la superficie de prueba fuera una lente convexa con radio de curvatura R , aparecerían franjas circulares concéntricas, denominadas Anillos de Newton (figura 3.14). La uniformidad en los anillos concéntricos es una medida de la perfección de la superficie de la lente.

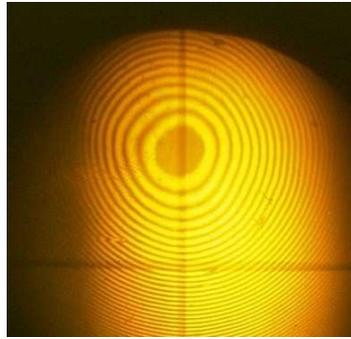


Figura 3.14 Anillos de Newton

Para este caso, la expresión para el radio del anillo brillante m -ésimo queda de la forma [25]:

$$x_m = \sqrt{(m + 1/2)\lambda_f R} \quad (3.25)$$

Y para el anillo oscuro m -ésimo [25]:

$$x_m = \sqrt{m\lambda_f R} \quad (3.26)$$

3.5.1 Descripción del experimento

Se recurrió al experimento de las franjas de Fizeau para estimar el grado de irregularidad o concavidad que genera la irradiación con iones de silicio sobre las muestras. Se obtiene así una medida de cuán estresado se encuentra el sistema luego de la irradiación, lo que pudiera ser una de las causas de la deformación de los NCs (ver acápite 1.5).

El experimento se realizó en el laboratorio de óptica de la Facultad de Ciencias de la UNAM y se montó como se muestra en la figura 3.12. Para el mismo se utilizó una fuente de luz cuasimonocromática de 589 nm de longitud de onda (lámpara de sodio) y una cámara Canon EOS 40D para tomar las fotografías.

3.6 Mediciones de $\chi^{(3)}$

La óptica no lineal es una rama de la óptica que se encarga del estudio de la luz en medios no lineales; esto es, medios en que la polarización \mathbf{P} depende de manera no lineal de el campo eléctrico \mathbf{E} de la luz. Como resultado, varios parámetros del medio óptico, tales como el índice de refracción y el coeficiente de absorción, son dependientes de la intensidad, mientras que en óptica lineal estos parámetros son independientes de la

intensidad luminosa. Para expresar la polarización que es inducida por luz en un medio dieléctrico en óptica no lineal escribimos [26]:

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots \quad (3.27)$$

donde \mathbf{P} representa la polarización macroscópica del medio para una longitud de onda específica relacionada con el campo eléctrico local \mathbf{E} ; $\chi^{(1)}$ es un tensor de rango dos que describe la polarización lineal; los valores de $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ corresponden a las susceptibilidades no lineales que caracterizan a la polarización no lineal [26].

En la literatura, en general, el segundo término del lado derecho de la ecuación (3.27) se refiere a la polarización no lineal de segundo orden, mientras que el tercer término se refiere a la polarización no lineal de tercer orden [27]. Los procesos físicos que ocurren como resultado de estos términos son diversos. La no linealidad de segundo orden es responsable de la generación del segundo armónico; es decir, la duplicación de la frecuencia óptica, y la generación de ondas por suma y diferencia de frecuencias para amplificación y oscilación paramétrica. El término de tercer orden figura en fenómenos tales como la generación del tercer armónico, el esparcimiento de Raman, el esparcimiento de Brillouin, la conjugación óptica de fase y el autoenfocamiento.

La velocidad de la luz cambia cuando ésta se propaga a través de medios diferentes. En un medio dado, la velocidad de la luz depende del índice de refracción n , de tal manera que $v = c/n$ [26], donde v es la velocidad de la luz en el medio y c es la velocidad de la luz en el vacío. Para materiales que poseen una no linealidad de tercer orden, el índice de refracción está relacionado con la susceptibilidad óptica del medio a través de la relación [26]:

$$n_o^2 = 1 + 4\pi\chi \quad (3.28)$$

De esta forma, la polarización del medio puede depender de manera no lineal de la amplitud de la luz, y así el índice de refracción puede ser dependiente de la intensidad de la luz. Este efecto se denomina como índice dependiente de la intensidad o índice de refracción no lineal. En la mayoría de los materiales ópticos no lineales el índice de refracción puede ser expresado de la forma [26]:

$$n = n_0 + n_2I \quad (3.29)$$

donde n_0 representa el índice de refracción en campo débil y es el caso en que n es prácticamente igual a n_0 ; I es la intensidad de la luz en el medio y n_2 es una constante del material que se denomina como índice de refracción no lineal. El valor de n_2 es proporcional a distintos componentes del tensor de susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden $\chi^{(3)}$. Esencialmente la parte real de $\chi^{(3)}$ está relacionada con el efecto Kerr óptico; mientras la parte imaginaria de $\chi^{(3)}$ se relaciona con la absorción de dos fotones o la absorción saturada [26].

3.6.1 Dependencia entre el índice de refracción y la intensidad luminosa

La presencia de la susceptibilidad no lineal ante la propagación de ondas luminosas concierne a diferentes efectos que producen cambios en el índice de refracción. Como indicamos anteriormente, para muchos materiales el índice de refracción puede ser descrito mediante la ecuación (3.29), donde es posible observar que el índice de refracción n puede aumentar o disminuir al incrementarse la intensidad óptica I . La intensidad I puede escribirse como [26]:

$$I = \frac{n_0 c}{8\pi} E^2 \quad (3.30)$$

y por esta razón a este efecto se le denomina efecto Kerr óptico, por analogía con el conocido efecto electroóptico Kerr, en el cual el índice de refracción de un material cambia proporcionalmente al cuadrado del campo eléctrico DC aplicado. Los índices de refracción lineal y no lineal en un medio tipo Kerr pueden expresarse [26]:

$$n_0 = \left(1 + 4\pi\chi^{(1)}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.31)$$

$$n_2 = \frac{12\pi^2 \operatorname{Re}(\chi_{eff}^{(3)})}{n_0^2 c} \quad (3.32)$$

aquí $\chi_{eff}^{(3)}$ representa el valor efectivo de la susceptibilidad óptica de tercer orden y n_2 es el índice de refracción no lineal del material.

En un material con no linealidad óptica de tercer orden se representa por un tensor $\chi^{(3)}$ de rango 4. El valor de sus elementos permite calcular la no linealidad del índice de refracción de un medio sobre el que se propaga una onda intensa de luz en cierta dirección. Existen 81 elementos tensoriales que componen a $\chi^{(3)}$, pero hay sólo algunos

elementos que no son cero dependiendo de la simetría del medio [26]. En un material amorfo tal como el vidrio, un gas, o un vapor podemos aproximar $\chi_{eff}^{(3)} = \chi_{1111}^{(3)}$. Como la respuesta óptica para cada uno de los ejes coordenados debe ser equivalente, los valores de la susceptibilidad presentan ciertas propiedades de simetría y suman 21 elementos que no son cero de $\chi^{(3)}$, así [26]:

$$\begin{aligned}
 \chi_{1111}^{(3)} &= \chi_{2222}^{(3)} = \chi_{3333}^{(3)} \\
 \chi_{1122}^{(3)} &= \chi_{1133}^{(3)} = \chi_{2211}^{(3)} = \chi_{2233}^{(3)} = \chi_{3311}^{(3)} = \chi_{3322}^{(3)} \\
 \chi_{1212}^{(3)} &= \chi_{1313}^{(3)} = \chi_{2121}^{(3)} = \chi_{2323}^{(3)} = \chi_{3131}^{(3)} = \chi_{3232}^{(3)} \\
 \chi_{1221}^{(3)} &= \chi_{1331}^{(3)} = \chi_{2112}^{(3)} = \chi_{2332}^{(3)} = \chi_{3113}^{(3)} = \chi_{3223}^{(3)}
 \end{aligned} \tag{3.33}$$

Es posible ver que los 21 elementos listados arriba son los únicos que no son cero de $\chi^{(3)}$, ya que éstos son los únicos elementos que poseen la propiedad de que cada índice cartesiano (1, 2 ó 3) que aparece al menos una vez, aparece un número par de veces. Un índice no puede aparecer un número impar de veces ya que, por ejemplo, $\chi_{1222}^{(3)}$ daría una respuesta en la dirección \hat{x}_1 debido a un campo aplicado en la dirección \hat{x}_2 . Esta respuesta se debe desvanecer en un material isotrópico, ya que no hay razón por la que la respuesta debe ser en la dirección \hat{x}_1 en lugar de en la dirección $-\hat{x}_1$ [26].

3.6.2 Mecanismos físicos que dan origen a un índice de refracción no lineal

Dependiendo de diversos factores, como por ejemplo la frecuencia de la luz y la amplitud del campo eléctrico que incide en un material, pueden presentarse diferentes procesos físicos a los cuales se les atribuye la presencia de un índice de refracción no lineal. A continuación damos una breve descripción de algunos mecanismos físicos asociados con $\chi^{(3)}$, que dan origen a un índice de refracción no lineal en un medio.

Polarización electrónica

Este mecanismo se refiere a una distorsión de la nube electrónica alrededor del átomo (o molécula) debido a un campo óptico. Si en una interacción no resonante el átomo (o molécula) puede polarizarse fácilmente, éste exhibirá una no linealidad electrónica significativa [28].

La susceptibilidad no lineal macroscópica está relacionada a la segunda hiperpolarizabilidad, que es un parámetro microscópico. El momento dipolar microscópico

para cualquier material puede, bajo ciertas circunstancias, ser expresado como una expansión de las potencias del campo local situado en el dipolo [28]. La segunda hiperpolarizabilidad puede ser calculada a partir de la mecánica cuántica usando la teoría de perturbaciones. Este no es un problema trivial y varios métodos han sido propuestos [29]. Algunas técnicas han hecho posible evidenciar las contribuciones a $\chi^{(3)}$ por parte de la polarización electrónica, tales como las que están basadas en detección óptica heterodínea [30,31], en modulación de fase inducida [32]; en interferometría de resolución temporal [33,34] y en Zscan [35,36].

Para procesos electrónicos no resonantes en dieléctricos transparentes, típicamente por polarización electrónica no resonante, $\chi_{1111}^{(3)} \sim 10^{-14} esu$. Los procesos electrónicos no resonantes son muy rápidos. Su respuesta puede ser estimada como un periodo del movimiento de un electrón alrededor de su núcleo, el cual, de acuerdo con el modelo de Bohr está dado por [28]:

$$\tau = \frac{2\pi a_0}{v_e} \quad (3.34)$$

donde $a_0 = 0.5 \times 10^{-8} cm$ es el radio del átomo de Bohr y $v_e = c/137$ es la velocidad típica del electrón. Entonces el tiempo de respuesta típico de este proceso es $\tau = 0.1 fs$ [28].

Efectos debidos a orientación molecular

En su tensor de polarizabilidad lineal, las moléculas con anisotropía tienden a exhibir un comportamiento óptico isotrópico grupal cuando se encuentran en desorden. Esto es cierto para muchos líquidos, como el CS_2 [28]. Cuando un campo eléctrico intenso es aplicado a un sistema de tales características, el momento dipolar de las moléculas experimenta un torque que intenta alinear sus ejes polarizables con el campo aplicado; trabajando en contra de las fluctuaciones térmicas como las colisiones moleculares. Una onda óptica polarizada que incida a lo largo de la trayectoria del campo intenso, experimentará un incremento local del índice de refracción, ya que habrá, en promedio, moléculas más altamente polarizables que cuando el campo intenso está ausente [28]. Cuando el campo eléctrico aplicado es DC, este efecto es llamado efecto Kerr. Similarmente, cuando el campo intenso es debido a una onda óptica, el efecto es llamado efecto Kerr óptico. El sistema responderá no al campo instantáneo sino al promedio del cuadrado del campo aplicado. Cuando el campo alineador y el campo incidente son el

mismo, esto provoca un cambio de índice autoinducido. Cuando la energía del dipolo eléctrico en el campo es pequeña comparada a la energía térmica, el cambio de índice es proporcional a la intensidad multiplicada por un coeficiente de proporcionalidad dado por n_2 , que es típicamente el caso [28]. Cuando un campo eléctrico intenso es aplicado al sistema, este tiende a minimizar la energía eléctrica para alinear el eje más polarizable. El resultado es un nuevo equilibrio térmico del sistema de lo cual resulta una birrefringencia inducida. La polarizabilidad promedio del medio es un estado que puede ser calculado asumiendo una distribución de Boltzman de las orientaciones moleculares. Típicamente por reorientación molecular $\chi_{1111}^{(3)} \sim 10^{-12} \text{esu}$. Para una molécula de CS_2 asociada a no linealidades por reorientación molecular, el tiempo de respuesta típico es de picosegundos [28].

Electrostricción

La electrostricción es un fenómeno que podemos observar bajo la presencia de un campo eléctrico no homogéneo. Esto ocurre, por ejemplo, en la superposición de ondas coherentes que forman un patrón de interferencia de franjas oscuras y brillantes, o a lo largo de la dirección transversal de la propagación de una haz gaussiano muy angosto. Tal campo no homogéneo produce una fuerza en las moléculas o átomos que comprime el material, y a dicha fuerza se le denomina electrostrictiva [28]. El efecto de la electrostricción es el origen de diferencias observadas en la medición del índice de refracción no lineal mediante láseres de onda continua y láseres pulsados [37]. La fuerza electrostrictiva es proporcional al gradiente del cuadrado del módulo del campo eléctrico. La constante de proporcionalidad, $\frac{1}{2}\gamma_e$, está dada en términos del coeficiente electrostrictivo, donde [28]:

$$\gamma_e = \rho \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right) \quad (3.35)$$

con ρ como la densidad de masa y $\varepsilon = \varepsilon_0 n_0^2$. Esta fuerza puede ser comprendida mediante el hecho de que los dipolos inducidos en un medio experimentarán una fuerza traslacional en un campo no uniforme, que es proporcional al gradiente del campo (los dipolos no experimentarán dicha fuerza en un campo uniforme, aunque sí pueden experimentar un torque). La fuerza es tal que mueve a los dipolos hacia la región de más

alta intensidad. Esto produce un incremento en la densidad local, de lo cual resulta un incremento en el índice de refracción local. Así, aun en sistemas de moléculas con isotropía habrá electrostricción [28]. El coeficiente de índice de refracción no lineal por electrostricción es proporcional a [28]:

$$\chi_{iiii}^{(3)} = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\gamma_e}{v_a^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} = \frac{\epsilon_0}{27v_a^2 \rho} (n_0^2 + 2)^2 (n_0^2 - 1)^2 \quad (3.36)$$

donde v_a es la velocidad acústica del medio [28]. Típicamente por electrostricción $\chi_{iiii}^{(3)} \sim 10^{-12} \text{esu}$. El tiempo de respuesta típico es del orden de nanosegundos; aproximadamente tres órdenes de magnitud más lento al mecanismo de orientación molecular [28].

Contribución térmica

La respuesta térmica es resultado de una secuencia de efectos: absorción lineal seguida de un cambio de temperatura en el medio que se traduce a un cambio en la densidad del medio, y de lo cual resulta un cambio isotrópico de índice de refracción. El cambio de índice de refracción no lineal debido a temperatura puede expresarse como [28]:

$$\Delta n = \frac{dn}{dT} \Delta T \quad (3.37)$$

donde $\frac{dn}{dT}$ es llamado el coeficiente termoóptico. En la mayoría de líquidos y sólidos es debido al cambio en la densidad del material (por ejemplo, expansión) por cambios en temperatura. Como la densidad decrece conforme se expande y el índice de refracción es proporcional a la densidad, el valor de $\frac{dn}{dT}$ es generalmente negativo, aunque en algunos semiconductores puede ser positivo debido al cambio de la absorción por temperatura asociado a la modificación del ancho de banda de energía prohibida en el material (efecto Franz-Keldich) [28].

El índice de refracción no lineal debido a la temperatura T puede escribirse como [28]:

$$n_2 = \frac{\alpha \tau}{\rho C} \frac{dn}{dT} [m^2/W] \quad (3.38)$$

donde α es el coeficiente de absorción lineal del material, ρ es la densidad, C el calor específico. La constante de tiempo τ representa el tiempo de la difusión térmica de la transición al estado estable desde el inicio de la iluminación y está relacionado con la propagación de la energía y velocidad del sonido en el medio. Para tiempos cortos comparados con el tiempo de difusión, i.e. $t < \tau$, el tiempo τ en la ecuación (3.38) tiene que ser reemplazado por el tiempo t , donde t representa el tiempo del evento o el ancho de un pulso láser. La contribución térmica al índice no lineal de refracción puede ser causada incluso en tiempos de $100\mu\text{s}$ [28]. Por ejemplo, el tiempo de prendido τ determinado por la razón entre un ancho del haz en el punto focal de 21μ y la velocidad del sonido de 1500 m/s en el CS_2 es igual a 14ns [38], evidentemente para un tiempo determinado existe una dependencia entre el valor de $\chi^{(3)}$ y la temperatura [39]. El cambio de índice es proporcional al total de la energía depositada en el medio (i.e. la integral de la intensidad) y se incrementa con el tiempo. Entonces el cambio de índice por efectos térmicos es dependiente de la fluencia. El calor específico C multiplicado por la densidad ρ convierte esta energía absorbida en un cambio de temperatura ΔT . El tiempo de decaimiento del efecto térmico puede encontrarse cuando menos dentro de algunos de microsegundos (por ejemplo en el vidrio esto sucede en $1\mu\text{s}$), pero depende del coeficiente de difusión térmica del medio y también de la temperatura alcanzada. Típicamente, por contribuciones térmicas $\chi_{1111}^{(3)} \sim 10^{-4}\text{ esu}$ [28].

3.6.3 Descripción del experimento

Para medir de la susceptibilidad óptica de tercer orden se utilizó la técnica de mezclado de dos ondas (MDO). El principio del MDO está basado en la modificación del índice de refracción de un medio óptico iluminado por dos ondas coherentes cuyos ángulos de incidencia son diferentes. De la interferencia de estas ondas resulta una iluminación no uniforme, la cual induce variaciones periódicas del índice de refracción (rejilla), y estas a su vez son responsables de la autodifracción de la luz incidente.

Las mediciones se efectuaron en el laboratorio de Óptica no Lineal del Instituto de Física de la UNAM. La autodifracción se midió empleando el sistema pulsado láser Nd-YAG PL2143A de EKSPILA a una longitud de onda de 532 nm con duración de pulso de 26 ps (FWHM). El montaje experimental se muestra en la figura 3.15. La energía en cada haz fue de 0.1 mJ con una relación entre ellos de 1:1. El radio del haz sobre la muestra fue de

0.1 mm y la polarización de ambos haces se mantuvo vertical, es decir, perpendicular al plano de la figura 3.15.

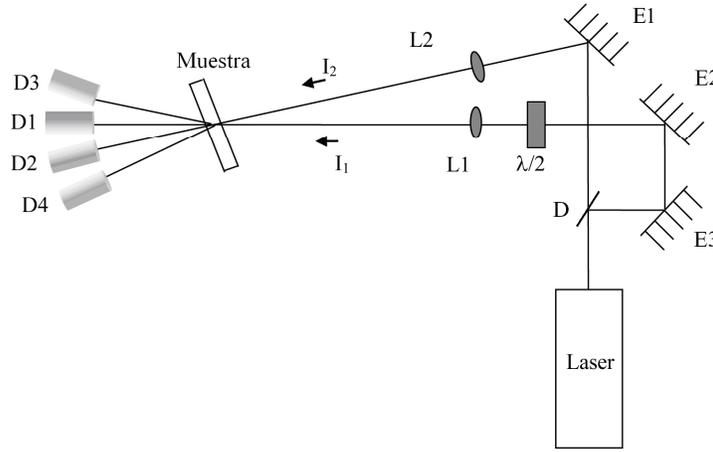


Figura 3.15 Montaje experimental para medidas de autodifracción.

El pulso del láser se divide en dos rayos casi paralelos con intensidades I_1 e I_2 por medio de los espejos E_1 , E_2 y E_3 y el divisor de haz D . Las lentes L_1 y L_2 enfocan los rayos sobre la muestra, el haz de intensidad I_1 atraviesa un retardador de $\lambda/2$ antes de pasar por la lente L_1 . Finalmente los detectores D_1 y D_2 miden la intensidad de los pulsos transmitidos y D_3 y D_4 miden la intensidad de los autodifractados.

De acuerdo a nuestros resultados previos, los NCs metálicos estudiados en el marco de este trabajo presentan simetría uniaxial [40,41,42]. Sin embargo, aunque los NCs metálicos anisotrópicos están todas orientadas en la misma dirección, como se demuestra en esta tesis, no presentan un orden polar porque no poseen un momento dipolar intrínseco.

Entonces, de acuerdo al marco conceptual de la Ref. 43 y como se muestra en detalle en la Ref. 44, el tensor de susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}(-\omega_{sum}; \omega_a, \omega_b, \omega_c)$ de este tipo de sistemas tendrá sólo 11 elementos diferentes de cero, 10 de los cuales serán linealmente independientes. Sin embargo, para un montaje sencillamente degenerado en la longitud de onda, estas componentes se reducen a 8 diferentes de cero, 7 de las cuales son linealmente independientes. Y en el caso de un montaje totalmente degenerado, como el utilizado en este trabajo, $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$, el tensor tendrá sólo tres elementos independientes diferentes de cero: $\chi_{1111}^{(3)}$, $\chi_{1133}^{(3)}$ y $\chi_{3333}^{(3)}$. Con el objetivo de relacionar

nuestras medidas con cada una de estas componentes, así como para mostrar la anisotropía de la medida, y por tanto, de las nanopartículas, se midió la intensidad de autodifracción [26,28,45] variando la posición angular de los nanopartículas para una polarización fija de los haces incidentes. Dada la deformación inducida en las nanopartículas de Ag utilizadas para este experimento, se midió la señal de autodifracción de estas muestras para incidencia normal y a 45 grados. En el primer caso el eje mayor estaba alineado con la polarización de los haces incidentes. En el segundo caso, se midió la señal para dos posiciones, una de forma tal que la polarización fuera paralela al eje mayor y otra tal que fuera paralela al eje menor. Esto se logró colocando la muestra a 45 grados, como se mencionó antes, tomando la medida y luego girando la muestra 180 grados alrededor de su normal y tomando de nuevo la medida. Esto se ilustra mejor en la figura 3.17. Para el Au, se tomaron sólo medidas a incidencia normal de tal forma que la polarización fuera paralela (figura. 3.17 d, elipses verticales) o perpendicular (fig. 3.17 d, elipses horizontales) al eje menor.

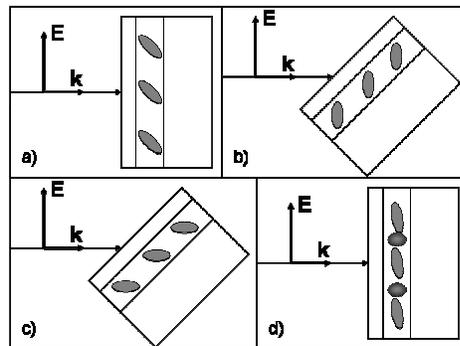


Figura 3.17 Posición angular de la muestra respecto a haces incidentes para medida de autodifracción. a) incidencia normal para nanopartículas de Ag. b) y c) incidencia a 45° con rotación de la muestra de 180° con respecto a su normal. d) incidencia normal para nanopartículas de Au con rotación de la muestra de 90° con respecto a su normal.

3.7 Referencias

1. W.K. Chu, J.M. Mayer and M.A. Nicolet, "Backscattering Spectrometry", Academic Press, N.Y. 1978.
2. L. Rodríguez Fernández, "Comparación de los métodos de RBS y PIXE en la medición de espesor de películas delgadas a bajas energías" Tesis de grado, Facultad de Ciencias, UNAM, 1988.
3. O. 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 Ciencia e Ingeniería de Materiales, IIM, UNAM, 2007.
4. F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, "The stopping and ranges of ions in matter", Pergamon Press, New York, 1985.
5. L. R. Doolittle, "A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 15 (1986) 227-231.
6. K.A. Rubinson and J.F. Rubinson, "Contemporary instrumental analysis", Prentice-Hall Inc., White Plains, 2000.
7. M. Born and E. Wolf, "Principles of Optics", Pergamon Press, New York, 1970.
8. B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", Addison Wesley, Massachusetts, 1978.
9. R. Lazzari, "IsGISAXS: a program for grazing-incidence small-angle X-ray scattering analysis of supported islands", Journal of Applied Crystallography, 35 (2002) 406-421.
10. F. D'Acapito, C. Maurizio, F. Gonella, E. Cattaruzza, G. Mattei, C. Mondelli, A. Longo, A. Martorana, "On the use of grazing-incidence small-angle X-ray scattering (GISAXS) in the morphological study of ion-implanted materials", Journal of Synchrotron Radiation, 11 (2004) 272-277.
11. J.R. Levine, J.B. Cohen and Y.W. Chung, "Thin film island growth kinetics: a grazing incidence small angle X-ray scattering study of gold on glass", Surface Science, 248 (1991) 215-224.
12. J. Feugeas, J. Herminda, B. Gomez, G. Kellerman, A. Kraievich, "In situ synchrotron radiation diffraction study of low carbon steel during ion nitriding", Journal of Physics D, 32 (1999) 2228-2235.

13. U.V. Desnica, M. Buljan, I.D. Desnica–Frankovic, P. Dubcek, S. Bernstor, M. Ivanda, H. Zorc, “Direct ion beam synthesis of II–VI nanocrystals”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 216 (2004) 407-413.
14. M. Buljan, K. Salamon, P. Dubcek, S. Bernstorff, I.D. Desnica–Frankovic, O. Milat, U.V. Desnica, “Analysis of 2D GISAXS patterns obtained on semiconductor nanocrystals”, *Vacuum* 71 (2003) 65-70.
15. A. Messiah, “Quantum mechanics”, volume 1–2. Dunod, Paris, 1964.
16. S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley, “X-ray and neutron scattering from rough surfaces”, *Physical Review B*, 38 (1988) 2297-2311.
17. M. Rauscher, T. Salditt, and H. Spohn, “Small-angle x-ray scattering under grazing incidence: The cross section in the distorted-wave Born approximation”, *Physical Review B*, 52 (1995) 16855-16863.
18. A. Guinier, “X–ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies”. Dover Publications, Inc, New York, 1963.
19. R. Hosemann and S. N. Bagchi, “Direct analysis of diffraction by matter”. North–Holland Publishing Company, Amsterdam, 1962.
20. J.C. Vickerman, “Surface analysis, the principal techniques”, John Wiley & Sons, Chinchester, 1997.
21. M. J. Yacamán y J. Reyes Gasga, “Microscopía electrónica, una visión del microcosmos”, Fondo de Cultura Económica, México, D.F., 1995.
22. S. Y. El-Zaiat, J. Engelen, L. Missotten, N. Baracat, M. Emarah, “Comparative radius of curvature measurement by non-contact Newton's rings”, *Measurement Science and Technology*, 2 (1991) 780-784.
23. D. Malacara, A. Cornejo, “Testing of Aspherical Surfaces with Newton Fringes”, *Applied Optics*, 9 (1970) 837-839.
24. V. P. Koronkevich, G. A. Lenkova, and A. E. Matochkin, “Special features of Newton-type fringe formation in a diffraction interferometer”, *Applied Optics*, 45 (2006) 44-52.
25. E. Hecht, “Optica”, Addison Wesley Iberoamericana, Madrid, 2000.
26. R. W. Boyd, “Nonlinear optics”, John Wiley, New York, 1992.

27. Y. R. Shen, "The Principles of nonlinear optics", John Wiley, New York, 1984.
28. R. L. Sutherland, "Handbook of nonlinear optics", Marcel Dekker, New York, 1996.
29. Prasad and D. J. Williams, "Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers", John Wiley, New York, 1991.
30. S. Kinoshita, Y. Kai, M. Yamaguchi and T. Yagi, "Direct comparison of femtosecond Fourier-transform Raman spectrum with spontaneous light scattering spectrum", *Chemical Physics Letters*, 236 (1995) 259-264.
31. S. Montant, A. Le Calvez, E. Freysz, A. Ducasse and M. Couzi, "Time-domain separation of nuclear and electronic contributions to the third-order nonlinearity in glasses", *Journal Optical Society of America B*, 15 (1998) 2802-2807.
32. T. Hattori, A. Terasaki, T. Kobayashi, T. Wada, A. Yamada and H. J. Sasabe, "Optical-heterodyne-detected induced phase modulation for the study of femtosecond molecular dynamics", *Journal of Chemical Physics*, 95 (1991) 937-945.
33. W. Li, L. Sarger, L. Canioni, P. Segonds, F. Adamietz and A. Ducasse, "Time-resolved cross-induced beam deformation: application to the determination of the femtosecond nonlinear processes involved in CS₂", *Optics Communications*, 132 (1996) 583-592.
34. W. Li, L. Sarger, L. Canioni, P. Segonds, F. Adamietz, A. Ducasse, C. Duchesne, E. Fargin, R. Olazcuaga and G. Le Flem, "Time-resolved absolute interferometric measurement of third-order nonlinear-optical susceptibilities", *Journal Optical Society of America B*, 11 (1994) 995-999.
35. M. Shiek-Bahae, A. A. Said and E. W. Van Stryland, "High-sensitivity, single-beam n₂ measurements", *Optics Letters*, 14 (1989) 955-957.
36. J. Wang, M. Shiek-Bahae, A. A. Said, D. J. Hagan and E. W. V. Stryland, "Time-resolved Z-scan measurements of optical nonlinearities", *Journal Optical Society of America B*, 11 (1994) 1009-1017.
37. E. L. Buckland and R. W. Boyd, "Electrostrictive contribution to the intensity-dependent refractive index of optical fibers", *Optics Letters*, 21 (1996) 1117-1119.
38. R. A. Ganeev, A. I. Ryasnyansky, N. Ishizawa, M. Baba, M. Suzuki, M. Turu, S. Sakakibara and H. Kuroda, "Two- and three-photon absorption in CS₂", *Optics Communications*, 231 (2004) 431-436.

39. D. Fu-xi and W. Bai-shi, "Temperature dependence of the third-order nonlinear susceptibility, $\chi^{(3)}$, of CS₂ and dodecylbenzene", *Applied Optics*, 33 (1994) 5495-5497.
40. A. Oliver, J. A. Reyes-Esqueda, J. C. Cheang-Wong, C. E. Román-Velázquez, A. Crespo-Sosa, L. Rodríguez-Fernández, J. A. Seman, C. Noguez, "Controlled anisotropic deformation of Ag nanoparticles by Si ion irradiation", *Physical Review B*, 74 (2006) 245425.
41. V. Rodríguez-Iglesias, H.G. Silva-Pereyra, J.C. Cheang-Wong, J. A. Reyes-Esqueda, L. Rodríguez-Fernández, A. Crespo-Sosa, G. Kellerman, A. Oliver, "MeV Si ion irradiation effects on the optical absorption properties of metallic nanoparticles embedded in silica", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 266 (2008) 3138-3142.
42. J. A. Reyes-Esqueda, C. Torres-Torres, J. C. Cheang-Wong, A. Crespo-Sosa, L. Rodríguez-Fernández, C. Noguez, A. Oliver, "Large optical birefringence by anisotropic silver nanocomposites", *Optics Express* 16 (2008) 710-717.
43. R. P. Davis, A. J. Moad, G. S. Goeken, R. D. Wampler, G. J. Simpson. "Selection Rules and Symmetry Relations for Four-Wave Mixing Measurements of Uniaxial Assemblies", *Journal of Physical Chemistry B*, 112 (2008) 5834-5848.
44. J. A. Reyes-Esqueda et al, *Memorias XXI Reunión Anual de Óptica* (2008) 073.
45. C. Torres-Torres, A. V. Khomenko, "Autodifracción vectorial de dos ondas degeneradas en medios con efecto Kerr óptico", *Revista Mexicana de Física* 51 (2005) 162-167.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	88
4.1 NANOCÚMULOS ESFÉRICOS.....	88
4.1.1 <i>Implantación de iones</i>	88
4.1.2 <i>Retrodispersión de Rutherford</i>	89
4.1.3 <i>Absorción óptica</i>	92
4.1.4 <i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	94
4.1.5 <i>Dispersión de Rayos X de Pequeño Ángulo con Incidencia Rasante</i>	96
4.1.6 <i>Simulación de la densidad óptica</i>	98
4.2 NANOCÚMULOS DEFORMADOS	102
4.2.1 <i>Irradiación con iones</i>	102
4.2.2 <i>Retrodispersión de Rutherford</i>	103
4.2.3 <i>Absorción óptica</i>	103
4.2.4 <i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	107
4.2.5 <i>Dispersión de Rayos X de Pequeño Ángulo con Incidencia Rasante</i>	109
4.2.6 <i>Simulación de la densidad óptica</i>	113
4.2.7 <i>Mezclado de dos ondas</i>	116
4.3 CONTROL DE LA DEFORMACIÓN.....	118
4.3.1 <i>Método del recocido</i>	118
4.4 MECANISMOS DE DEFORMACIÓN	121
4.5 REFERENCIAS	124

Capítulo 4: Resultados y discusión

4.1 Nanocúmulos esféricos

4.1.1 Implantación de iones

En el trabajo se implantaron muestras de sílice de alta pureza con iones de Au^{2+} y Ag^{2+} , con energías de 2 MeV, utilizando distintas afluencias y ángulos de implantación con respecto a la normal de la superficie de la muestra. Cada muestra se implantó con un solo tipo de ión. La cámara de implantación y el portamuestra se mantuvieron a temperatura ambiente durante el proceso.

Se seleccionó la energía de 2 MeV porque es a la que el acelerador Pelletron funciona de forma más estable, permitiendo de esta forma una implantación más uniforme en toda la superficie de la muestra. Los ángulos de implantación se variaron para favorecer la respuesta de algunas técnicas experimentales, como el GISAXS y el TEM, esto se explicará en los acápites dedicados a dichas técnicas.

Para la elección del ión se tuvo en cuenta su abundancia en la terminal después del intercambio de cargas, para garantizar una corriente de implantación suficientemente alta que disminuyera los tiempos de implantación. Esto toma especial importancia en las implantaciones con altas fluencias debido a la altísima demanda de trabajo que tiene el acelerador Pelletron del Instituto de Física.

Los iones acelerados al penetrar en la matriz pierden su energía inicial, mediante interacciones primeramente electrostáticas y luego con los núcleos. Una parte de esta energía se convierte en esfuerzos y defectos en la matriz y en radiación electromagnética mientras que la otra parte se transforma en calor local [1]. Esto último permite que los iones previamente implantados continúen moviéndose debido a procesos de activación térmica.

Posterior a la implantación las muestras se cortaron en varios pedazos se calentaron todos excepto uno que se dejó como testigo. La temperatura utilizada durante el calentamiento fue de 1100 °C para las muestras de oro y 600 °C para las de plata. Todas las muestras se calentaron durante una hora. Para las muestras con oro se utilizó una atmósfera oxidante (aire) y para las de plata una reductora que consistió en 50% de nitrógeno y 50% de hidrógeno. Los parámetros anteriores se utilizaron teniendo en cuenta

los resultados de trabajos anteriores del grupo de investigación reflejados en las tesis de doctorado de las referencias 2 y 3.

4.1.2 Retrodispersión de Rutherford

Las muestras obtenidas se estudiaron por RBS para obtener el perfil de distribución con la profundidad de los iones y para medir las afluencias de implantación reales.

Los experimentos se realizaron tanto en los pedazos testigos como en los calentados y en ambos arrojaron los mismos resultados, quedando siempre distribuciones aproximadamente gaussianas. En la tabla 4.1 se muestran las profundidades del máximo de la distribución, el FWHM y la afluencia medida de cada una de las muestras implantadas.

Tabla 4.1 Profundidad del máximo, FWHM y afluencia real para las muestras implantadas.

No.	Elemento	Afluencia Nominal [iones/cm ²]	Afluencia Medida [iones/cm ²]	Profundidad [μm]	FWHM [μm]	Ángulo de implantación [°]
1	Au	3.10x10 ¹⁷	6.60x10 ¹⁶	0.60	0.27	0
2	Au	6.60x10 ¹⁶	2.60x10 ¹⁶	0.66	0.31	0
3	Au	1.65x10 ¹⁷	5.00x10 ¹⁶	0.58	0.25	0
4	Au	8.40x10 ¹⁶	2.00x10 ¹⁶	0.12	0.17	80
5	Ag	1.47x10 ¹⁷	4.70x10 ¹⁶	0.61	0.33	45
6	Ag	1.80x10 ¹⁷	6.70x10 ¹⁶	0.47	0.22	63
7	Ag	1.07x10 ¹⁷	3.85x10 ¹⁶	0.12	0.22	80
8	Ag	8.00x10 ¹⁶	2.30x10 ¹⁶	0.25	0.18	80

Como se puede ver las diferencias entre la afluencia nominal y la medida es bastante grande. Esto se debe a que la sílice es un excelente aislante, provocando que la corriente de iones que está recibiendo sea difícil de medir. Lo anterior hizo al RBS una técnica indispensable para el desarrollo de la tesis.

En la figura 4.1 se muestra un espectro típico de RBS de una muestra de oro y en la figura 4.3 la distribución del oro después de analizar el espectro. Lo mismo para la plata en las figuras 4.2 y 4.4.

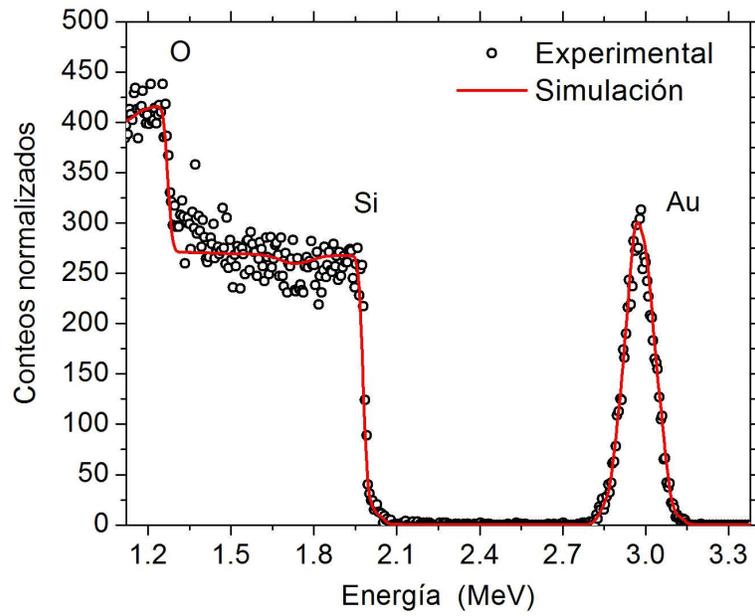


Figura 4.1 Espectro RBS típico para una muestra de oro

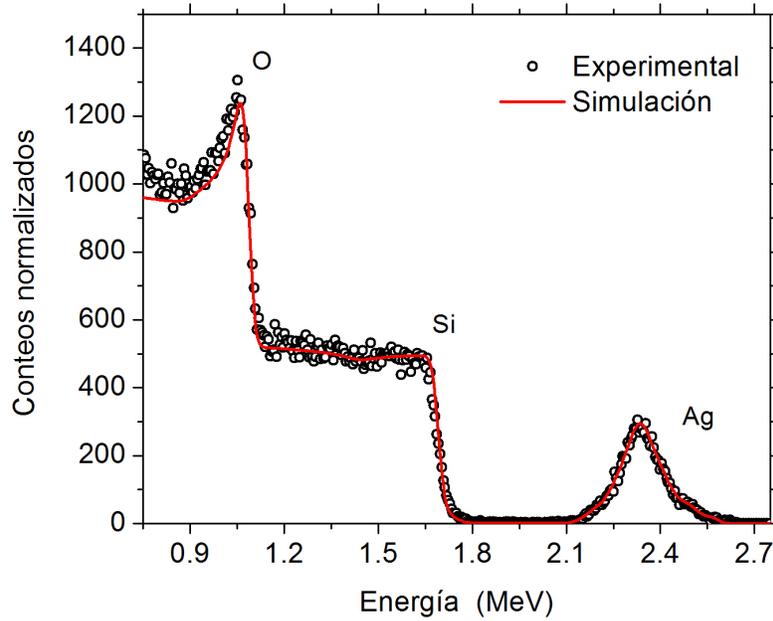


Figura 4.2 Espectro RBS típico para una muestra de plata

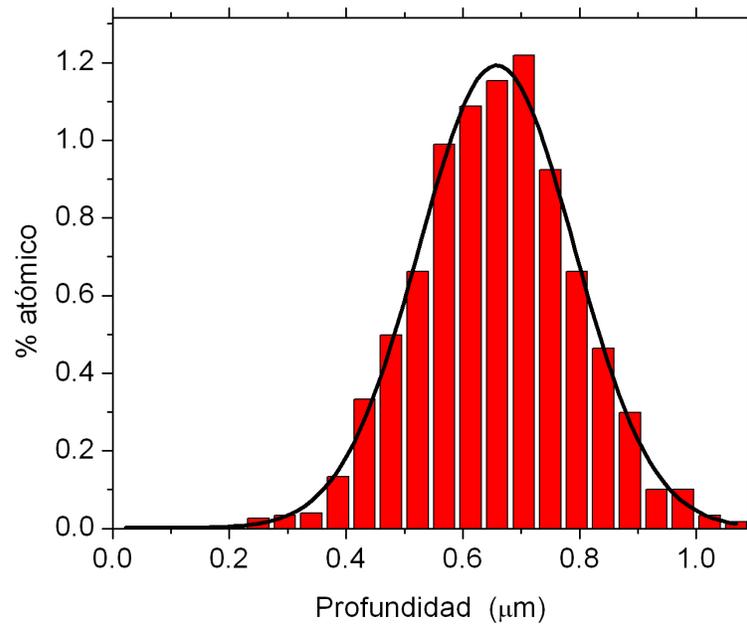


Figura 4.3 Distribución del oro implantado a partir del espectro de RBS de una muestra implantada a 0° con respecto a la normal.

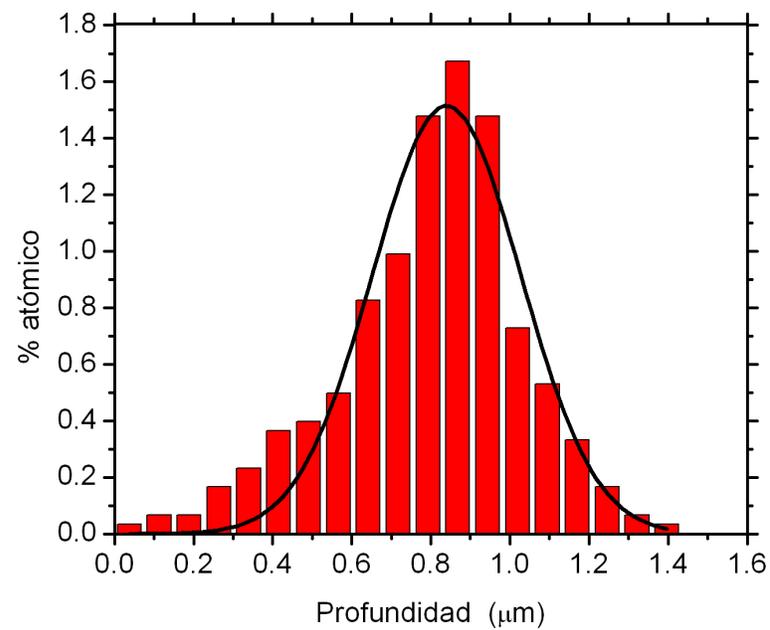


Figura 4.4 Distribución de la plata implantada a partir del espectro de RBS de una muestra implantada a 0° con respecto a la normal

4.1.3 Absorción óptica

Antes de implantar las muestras tenían una altísima transparencia (menos del 5 % de absorción) en el intervalo de estudio de longitudes de onda entre 300 a 800 nm. Esto demuestra la alta calidad de la sílice empleada.

La figura 4.5 muestra los espectros de absorción de una muestra de oro recién implantada y luego del calentamiento. En ella se puede apreciar como la muestra recién implantada no tiene presencia de NCs dado que no tiene pico de RPS. Luego del calentamiento se observa en la figura como aparece el pico de RPS en los 525 nm que corresponde con el pico de NCs de oro en sílice [4].

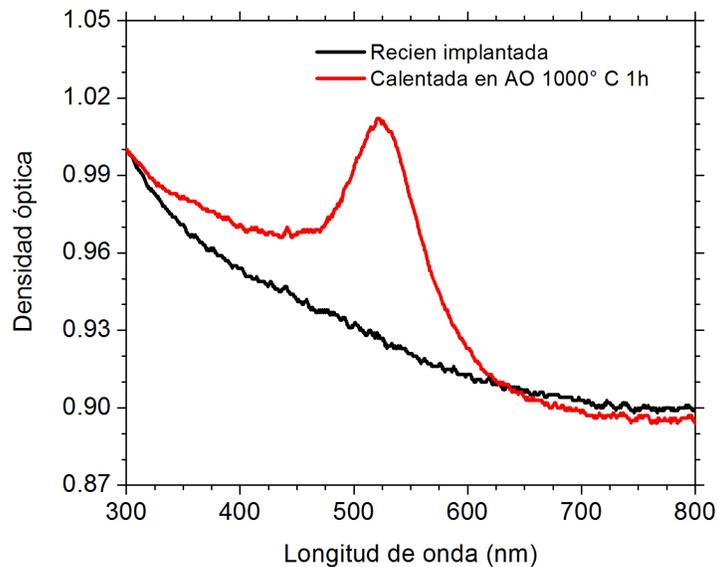


Figura 4.5 Densidad óptica para una muestra de oro

Para las diferentes afluencias este pico no se corre de lugar teniendo solo variación en la intensidad. El experimento se realizó también utilizando luz polarizada en diferentes ángulos y cambiando el ángulo de incidencia de la luz en la muestra y siempre apareció ese solo pico en la misma longitud de onda, demostrando que los NCs son esféricos o prácticamente esféricos. Además la presencia de un solo pico predice tamaños inferiores a 30 nm de radio puesto que para tamaños mayores deberían aparecer las resonancias de órdenes superiores (ver epígrafe 2.4.1).

Contrario a las muestras de oro, las muestras recién implantadas de plata (ver figura 4.6) ya presentan un plasmón bien marcado a los alrededores de 400 nm que es la longitud de onda de resonancia de NCs de plata en sílice [4].

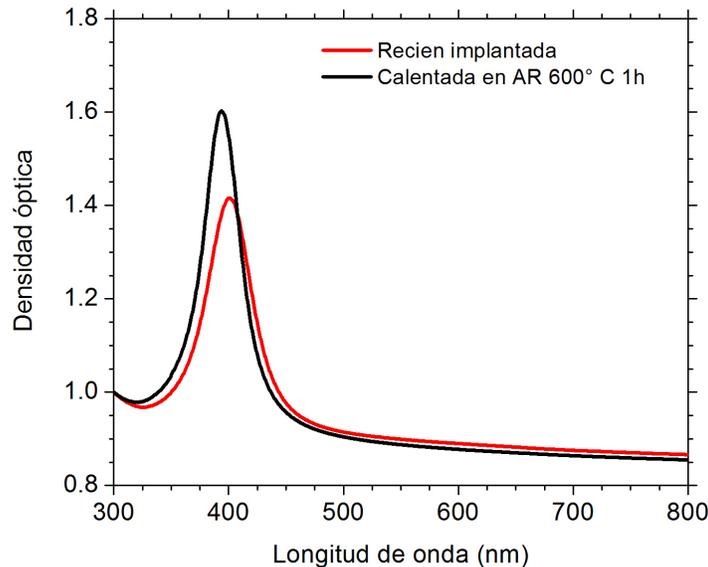


Figura 4.6 Densidad óptica para una muestra de plata

Esto ocurre porque el ión de plata es mucho más pequeño que el de oro y su movilidad en la sílice es mayor que la del oro, para la temperatura que alcanza la cámara durante la implantación. Luego del tratamiento térmico el pico de RPS se hace más intenso, debido a que con esto la plata que aún no formaba parte de algún NC hace crecer los NCs presentes o pasa a formar nuevos NCs. Ambos fenómenos favorecen el aumento de la intensidad del pico de RPS (ver epígrafe 2.4.1).

Además en la figura 4.6 se puede observar que el pico se corre ligeramente hacia el azul. Este efecto, se puede atribuir a que hay un cambio en el índice de refracción de la sílice debido al calentamiento. Primeramente el índice de refracción se ve afectado por la implantación debido a los defectos inducidos por esta última. La literatura reporta aumentos del índice de refracción por estos motivos [5]. Luego el calentamiento favorece que se pierdan muchos de estos defectos en la sílice y hace que el índice de refracción disminuya. El corrimiento del pico de RPS hacia el azul está en concordancia con lo visto en el epígrafe 2.4.4. A las muestras de plata también se le realizó el experimento

utilizando luz polarizada en diferentes ángulos y cambiando el ángulo de incidencia de la luz en la muestra, obteniendo los mismos resultados que para las muestras de oro.

4.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión

Para la observación directa de los NCs a través del microscopio electrónico se implantaron muestras especiales a 80° con respecto a la normal a la superficie. Con esto la profundidad de los NCs está por debajo de los 150 nm haciendo posible que para la preparación para microscopía se puliese la muestra inicial solo por una de sus caras, facilitando así enormemente la preparación de la muestra pues la sílice es un material extremadamente frágil y difícil de manipular sin que se quiebre. Para la muestra de oro se utilizó una afluencia de 2.0×10^{16} iones/cm² y para la de plata se implantaron 3.85×10^{16} iones/cm². La figuras 4.7 muestra micrográficas de Contraste-Z típicas de estas muestras.

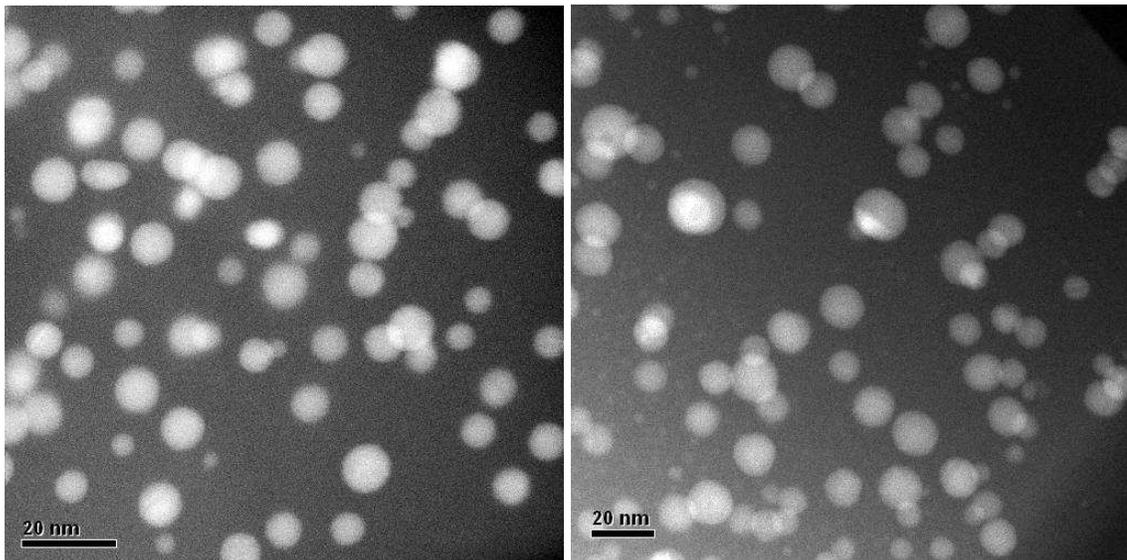


Figura 4.7 Micrográficas de Contraste-Z, (izquierda) de una muestra de oro y (derecha) de una muestra de plata.

En las micrográficas se pudo ver que los NCs son esféricos o prácticamente esféricos. A partir de varias micrográficas como las de las figuras anteriores se realizó un estudio preliminar de la distribución de tamaño. Las figuras 4.8 y 4.9 muestran los histogramas de las distribuciones de radios para oro y plata respectivamente.

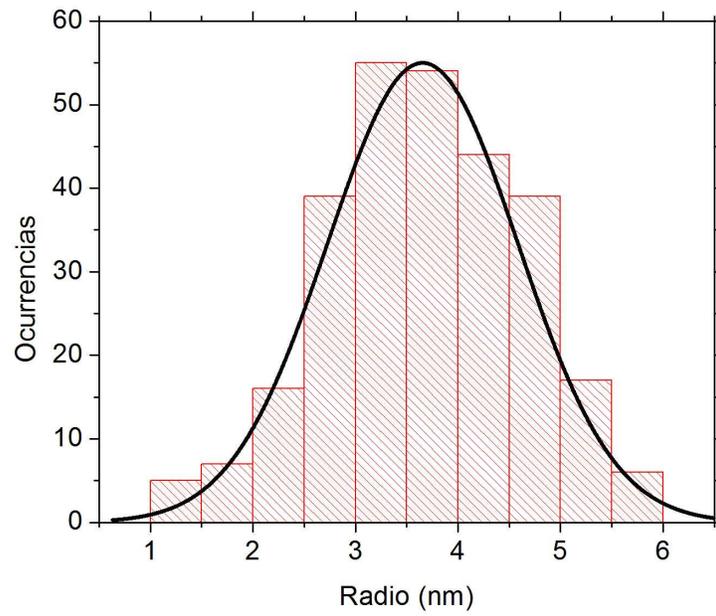


Figura 4.8 Histograma de distribución de tamaños obtenido por Contraste-Z en muestra de oro

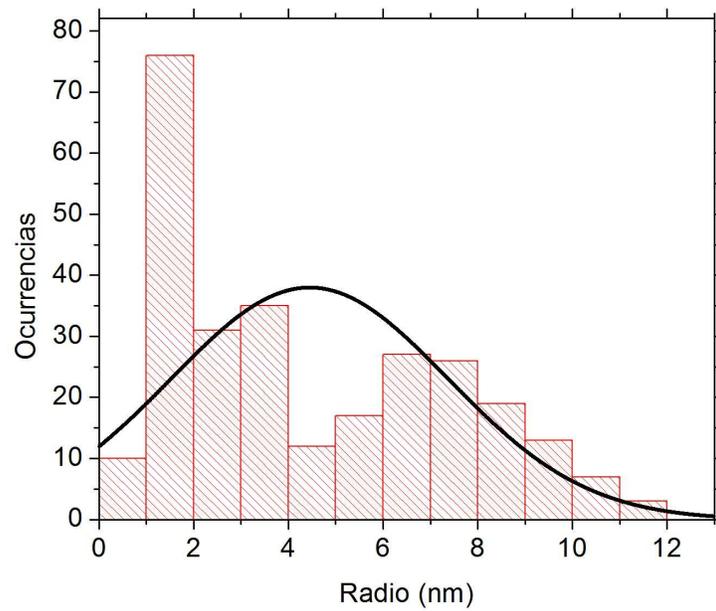


Figura 4.9 Histograma de distribución de tamaños obtenido por Contraste-Z en muestra de plata

Para la estadística se midieron 283 NCs de oro y 277 NCs de plata, procedentes de varias micrografías. En la muestra de oro se obtuvo una distribución gaussiana donde el radio promedio fue de 3.6 nm con un FWHM de 2.25 nm. Para el caso de la plata la distribución parece ser bimodal, aunque este resultado puede estar influenciado por el carácter local de la técnica, como se pudo ver en los epígrafes 4.1.5 y 4.1.6. Si se considera una distribución gaussiana el radio promedio sería de 4.4 nm y el FWHM de 7.0 nm. Las diferencias en efectividad de las mediciones entre la muestra de oro y la de plata se pueden atribuir a que el espesor de la capa implantada del oro es menor y esto hace que aumente la probabilidad de captar en una misma micrografía varias zonas (en profundidad) de la muestra. A pesar de que se promediaron una cantidad apreciable de NCs, TEM nos permite estudiar solo una parte pequeña de la muestra y por tanto estos resultados no son del todo representativos. A raíz de esto se decidió complementar estos resultados con otras técnicas que nos pudieran dar información global acerca de la distribución de tamaños dentro de las muestras.

4.1.5 Dispersión de Rayos X de Pequeño Ángulo con Incidencia Rasante

Con el objetivo de determinar la distribución del tamaño de los NCs se realizaron estudios de Dispersión de Rayos X de Pequeño Ángulo con Incidencia Rasante (GISAXS). Esta técnica es la adecuada en nuestro caso puesto que los NCs se encuentran muy próximos a una de las caras de muestra y por otro lado el espesor (~1mm) es demasiado grande para poder utilizar la técnica de SAXS convencional. Para aumentar la sensibilidad de la técnica en el caso de la plata, que penetra mucho en la sílice, la implantación se realizó a 63° con respecto a la normal. Con esto la plata que da implantada más cercana a la superficie. La opción de implantar a menor energía no se tuvo en cuenta porque eso altera considerablemente la estabilidad del flujo de iones en el Pelletron y por lo tanto la calidad de la implantación. Las afluencias utilizadas fueron 6.6×10^{16} iones/cm² y 6.7×10^{16} iones/cm² para las muestras de oro y plata respectivamente. La intensidad del haz de rayos X se monitoreaba por medio de una cámara de ionización, las medidas se realizaron bajo un ángulo de 0.4° y se utilizó una muestra de sílice virgen para la sustracción del fondo.

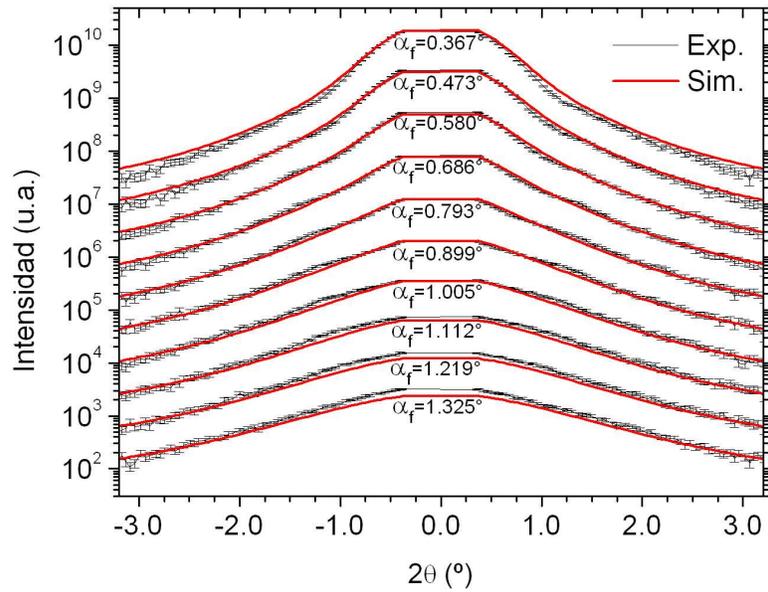


Figura 4.10 Experimento y simulación ajustando a esferas de diez cortes paralelos a la superficie para distintos ángulos de una muestra de oro

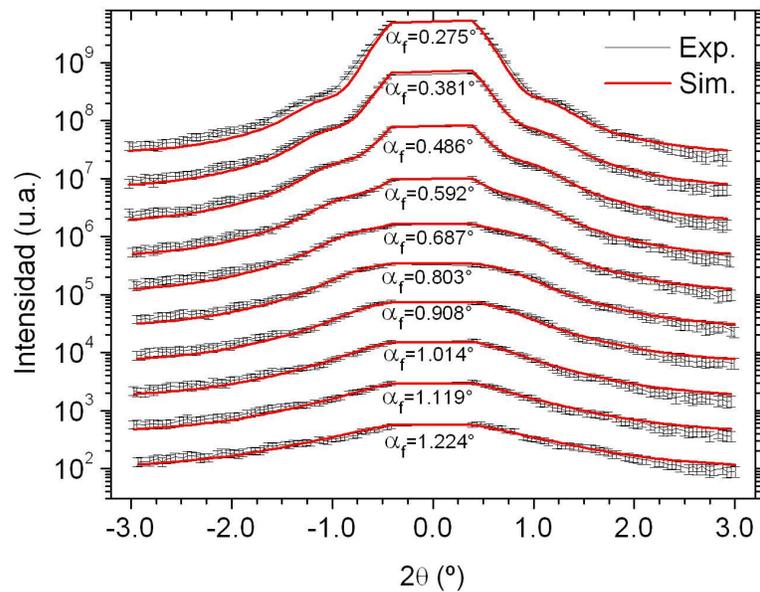


Figura 4.11 Experimento y simulación ajustando a esferas de diez cortes paralelos a la superficie para distintos ángulos de una muestra de plata

Las figuras 4.10 y 4.11 muestran las intensidades medidas para diez cortes realizados en los espectros bidimensionales para oro y plata respectivamente. Los cortes se hicieron variando la altura, o sea para diferentes ángulos α_f . Ahí se puede apreciar el excelente ajuste que tienen las simulaciones a los datos experimentales.

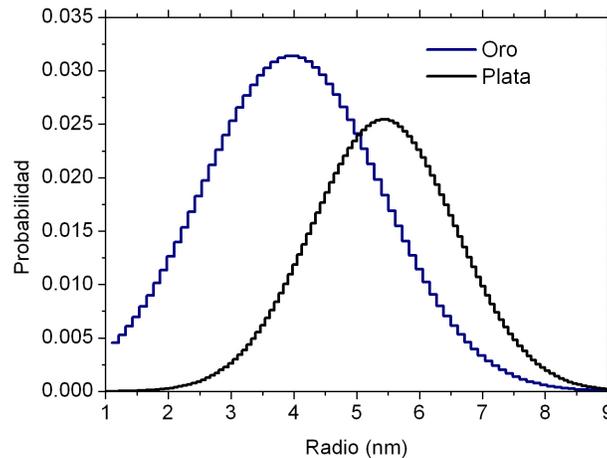


Figura 4.12 Distribuciones de radios ajustados a esferas para muestras de oro y plata

La figura 4.12 muestra las distribuciones gaussianas de los radios de los NCs utilizadas para las simulaciones, el radio medio para el oro fue de 3.91 nm y para la plata de 5.47 nm, las dispersiones del radio fueron $\sigma = 1.43$ nm y $\sigma = 1.15$ nm para oro y plata respectivamente. Los valores obtenidos por microscopía no se encuentran tan alejados a los aquí obtenidos si se tiene en cuenta que la dispersión es bastante ancha y para los valores reportados en microscopía la probabilidad en la distribución de radios obtenida por GISAXS es alta.

4.1.6 Simulación de la densidad óptica

Para corroborar los resultados anteriores se realizó la simulación de la densidad óptica utilizando los datos de las distribuciones de radios obtenidos por microscopía y GISAXS y las afluencias medidas por RBS. Para esto se utilizó el método de la matriz de transición descrita en el capítulo 2. Como índice de refracción de la sílice se usó el valor de 1.46, las simulaciones se llevaron a cabo entre 450 y 800 nm para el caso del oro y entre 300 y 800 nm para la plata. Se utilizaron los índices de refracción del oro y de la plata reportados por Johnson and Christy [6] a los cuales se les aplicó la corrección por tamaño explicada en el capítulo 2.

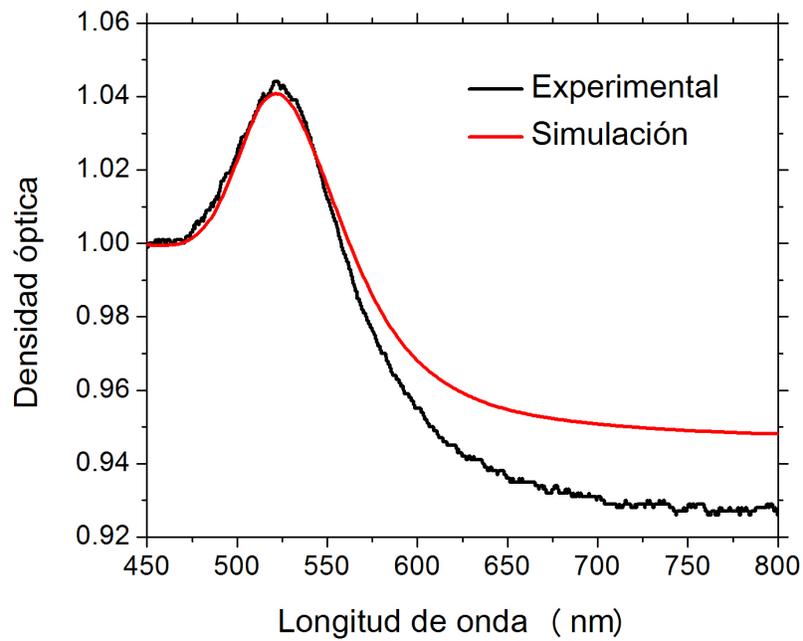


Figura 4.13 Simulación de la DO de una muestra con NCs de oro a partir de los datos obtenidos por RBS y microscopía.

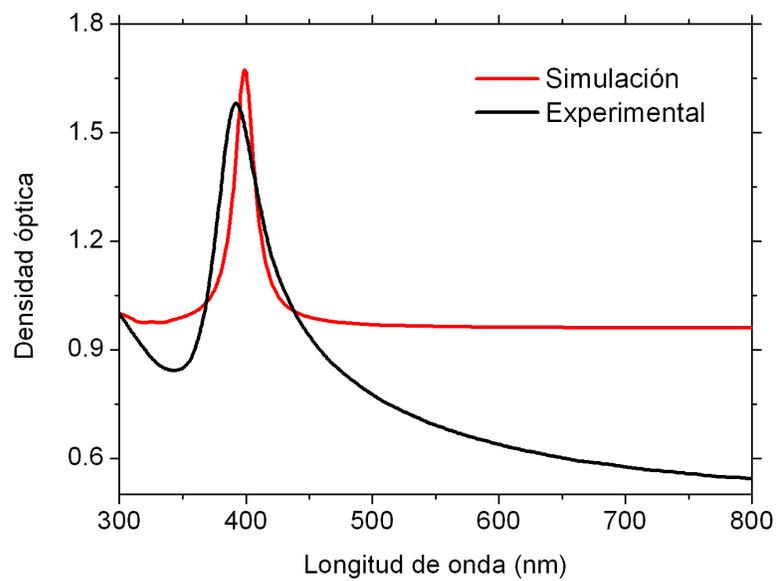


Figura 4.14 Simulación de la DO de una muestra con NCs de plata a partir de los datos obtenidos por RBS y microscopía.

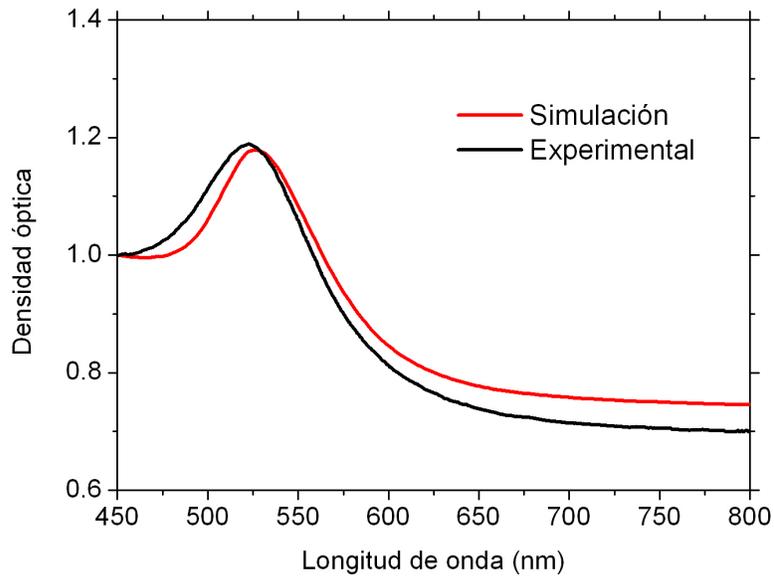


Figura 4.15 Simulación de la DO de una muestra con NCs de oro a partir de los datos obtenidos por RBS y GISAXS.

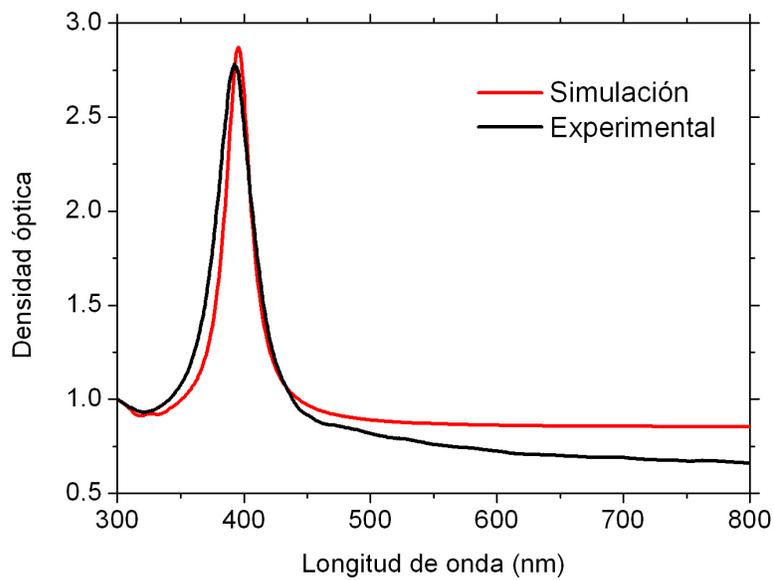


Figura 4.16 Simulación de la DO de una muestra con NCs de plata a partir de los datos obtenidos por RBS y GISAXS.

En las figuras de la 4.13 a la 4.16 se muestran los espectros de absorción óptica experimentales así como su respectiva simulación. Los espectros obtenidos a partir de los datos de microscopía se puede decir que el de oro (figura 4.13) tiene muy buena concordancia con el experimento, tanto en intensidad del pico de RPS como en posición y ancho. Sin embargo la de la plata (figura 4.14) tiene poco parecido al obtenido experimentalmente. Esto significa que la estadística de la muestra de oro es representativa de la muestra, no siendo así para la muestra de plata.

Para el caso de las simulaciones realizadas a partir de las distribuciones de radios obtenidas por GISAXS (figuras 4.15 y 4.16) se puede notar un pequeño corrimiento del pico de RPS que se puede atribuir a que los defectos creados con la implantación de iones, provocan que el índice de refracción de la sílice varíe. Para este caso esta variación sería también en función de la profundidad, provocando un ensanchamiento adicional en el pico. Estos fenómenos afectan menos a la muestra de oro de microscopía porque la fluencia utilizada en esta última es mucho menor que las de las muestras de GISAXS y por lo tanto existe menos daño en la muestra. Los cambios del índice de refracción de la matriz ya sean por defectos durante la implantación o por su débil variación con la longitud de onda (en el caso de la sílice) no se consideraron para la simulación.

A pesar de todo lo anterior existe una excelente concordancia entre la densidad óptica simulada y los experimentos para las muestras de GISAXS, lo que demuestra el carácter global de esta técnica y que los modelos utilizados para el procesamiento de los datos son adecuados para este tipo de muestra.

4.2 Nanocúmulos deformados

4.2.1 Irradiación con iones

Para deformar los NCs esféricos se irradiaron las muestras con iones de silicio Si^{3+} de alta energía. Para las muestras de oro se emplearon iones de 10 MeV y para las muestras de plata de 8 MeV de energía. Se seleccionó el ión de silicio para la irradiación, porque así, no se contamina la muestra con otras impurezas. Las energías se seleccionaron porque el poder de frenado debido a la nube electrónica para el caso de la sílice es 200 veces mayor que el nuclear (ver figura 4.17) y el intervalo de penetración del ión para estas energías es superior a $4.3 \mu\text{m}$, siendo este muy superior a la profundidad en que se encuentran los NCs (ver tabla 4.1).

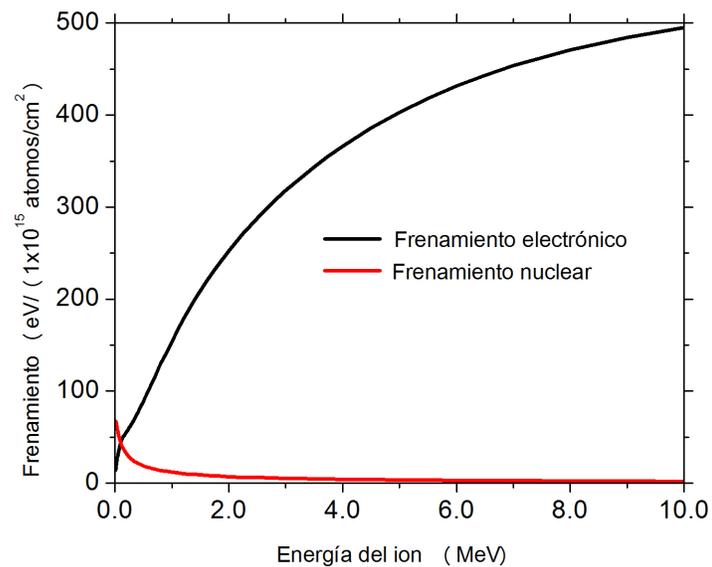


Figura 4.17 Gráfica del frenamiento electrónico y nuclear en función de la energía para iones de Si que inciden sobre un blanco de SiO_2 (tomado de la referencia 7).

Se utilizaron diferentes ángulos de irradiación con respecto a la normal de la muestra, con el objetivo de aumentar la sensibilidad de algunas técnicas experimentales como GISAXS y el mezclado de dos ondas, así como para facilitar (posibilitar) la preparación de las muestras para microscopía. Esto último se explicará en los epígrafes dedicados a dichas técnicas.

Cada muestra se irradió a diferentes afluencias de iones de Si en el intervalo de $(0.1- 20) \times 10^{15}$ iones/cm² y siempre se realizaron a temperatura ambiente. También varios pedazos de sílice virgen fueron irradiados y sometidos a los mismos procesos de caracterización por absorción óptica y GISAXS con la finalidad de descartar que los efectos sean producto de la matriz contenedora de sílice y no por los NCs.

4.2.2 Retrodispersión de Rutherford

Los experimentos de RBS que se realizaron a las muestras luego de la irradiación con iones de silicio mostraron que la distribución no varía de forma significativa con respecto a los resultados obtenidos antes de irradiar. Como las afluencias empleadas para la deformación fueron bajas, la temperatura de la muestra y la cámara de implantación no aumentó prácticamente, haciendo poco probable el movimiento de los átomos sueltos que pudieran quedar.

4.2.3 Absorción óptica

La absorción óptica de las muestras de sílice virgen irradiadas con silicio fueron iguales a las de una muestra de sílice virgen. En estos casos se varió el ángulo de incidencia de la luz y su ángulo de polarización. Estas se caracterizaron por tener una muy baja absorción en todo el intervalo de longitudes de onda de 300 a 800 nm. De esta manera se concluye que la irradiación con iones de silicio no produce ningún efecto óptico nuevo en la matriz de sílice.

Los espectros se tomaron a seis ángulos de polarización lineal y a diferentes ángulos de incidencia de la luz. De esta manera se puede diferenciar entre la aparición de dos picos de RPS producto a la existencia de resonancias de órdenes superiores en muestras con NCs esféricos de mayor tamaño y de cuando es producto a la presencia de un esferoide (prolato u oblató). Para el primer caso un cambio de cualquiera de estos parámetros no afecta la forma del espectro.

En las figuras 4.18 y 4.19 se muestran los espectros de densidad óptica de muestras con NCs deformados de oro y plata respectivamente, iluminadas a un ángulo (β) perpendicular al eje de rotación de los esferoides, para todas las figuras y experimentos de esta tesis el ángulo α fue de 0°.

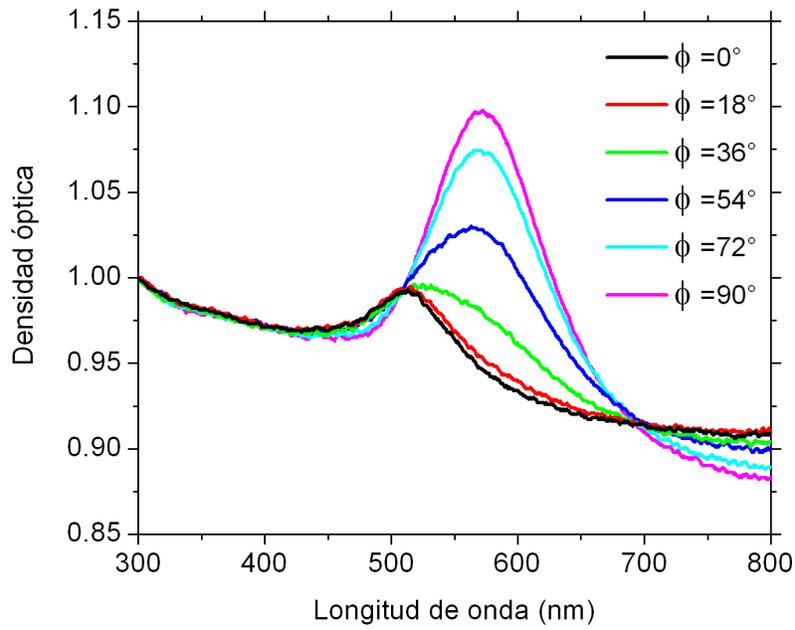


Figura 4.18 Densidad óptica para una muestra con NCs de oro deformados ($\beta=90^\circ$)

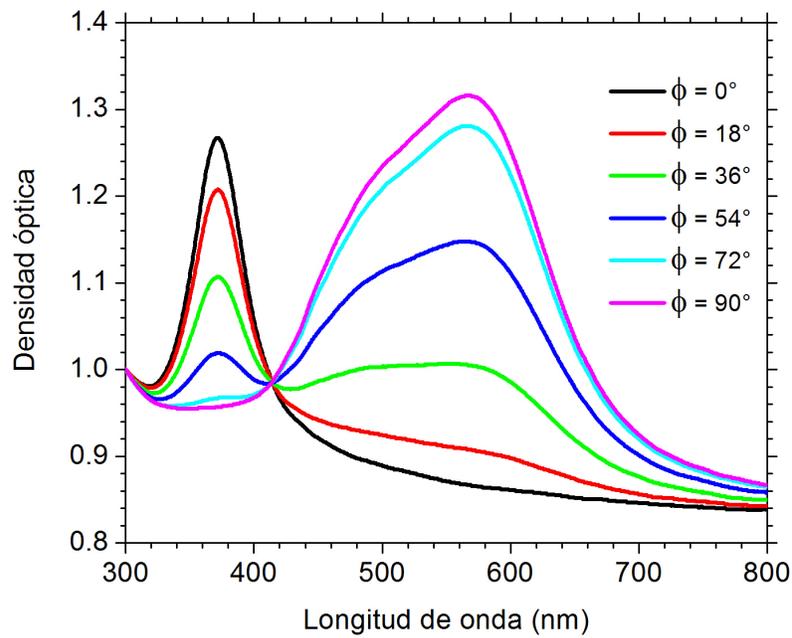


Figura 4.19 Densidad óptica para una muestra con NCs de plata deformados ($\beta=90^\circ$)

La forma que toman los espectros es evidencia de la presencia de NCs esferoidales prolatos. En primer lugar se ve como tiene dos picos de RPS y estos aparecen y desaparecen a medida que se pasa de polarización transversal (0°) a longitudinal (90°), descartando la posibilidad de que fueran NCs con tamaño suficiente para provocar la aparición de resonancias de órdenes superiores. Si se tiene en cuenta que el porcentaje del material que forman los NCs es bajo (medido por RBS), no hay interacción entre NCs vecinos (o es muy débil) y se descarta la posibilidad de que se deba a NCs esféricos alineados, solo podrían ser esferoides prolatos u oblatos. Esto último se deduce viendo cual de los modos (longitudinal o transversal) es el que produce el pico de RPS a menor o mayor energía (ver capítulo 2). En nuestro caso el pico de RPS correspondiente al modo longitudinal está a menor energía (mayor longitud de onda) que el transversal (ver figuras 4.18 y 4.19), lo que demuestra que son esferoides prolatos.

A partir de los espectros también se puede demostrar que la deformación ocurre en la dirección de la irradiación con iones de silicio. Como se explicó en el epígrafe 2.4.3 el tercer pico de RPS de un elipsoide, que en los esferoides se encuentra degenerado, solo desaparece completamente para la polarización longitudinal si el ángulo β entre la luz incidente y el eje de rotación es igual a 90° . Además para β igual a cero (iluminando en la dirección de irradiación) la resonancia inherente al eje mayor no se excita para ningún ángulo de polarización de la luz. La figura 4.20 ilustra el significado de β y ϕ .

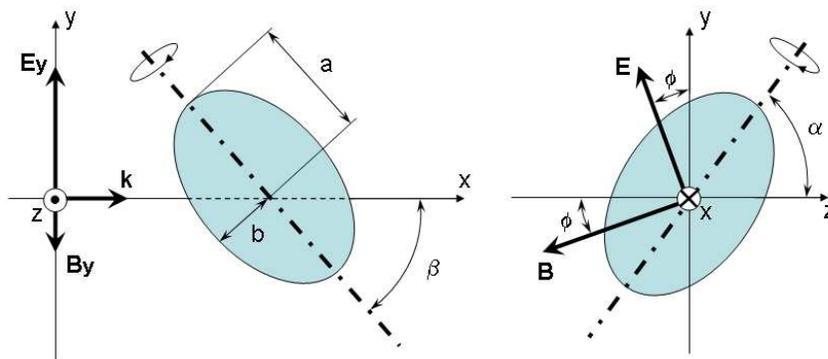


Figura 4.20 Geometría de los NCs estudiados, significado de α , β y ϕ .

Las figuras 4.18 y 4.19 muestran los espectros tomados a una β de 90° y en ellas se observa claramente como desaparece completamente el pico de menor longitud de onda cuando se polariza en el modo longitudinal ($\phi=90^\circ$). Para lograr esto se irradiaron los iones de silicio a un ángulo de 80° con respecto a la normal a la superficie de las muestras

y se giró la muestra un ángulo tal que iluminara los NCs por el lado. Hubo que tener en cuenta la refracción de la luz al pasar entre dos medios de diferente índice, para este caso el ángulo fue de 15° con respecto a la normal de la muestra.

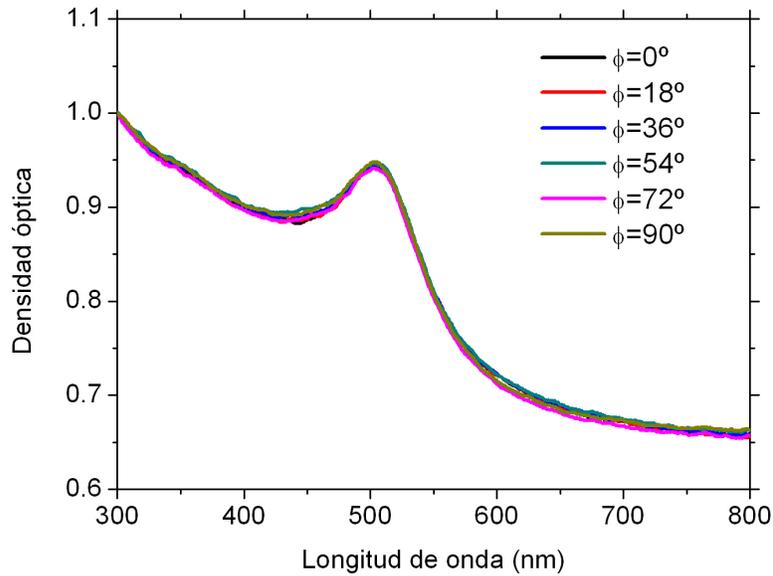


Figura 4.22 Densidad óptica para una muestra con NCs de oro deformados ($\beta=0^\circ$)

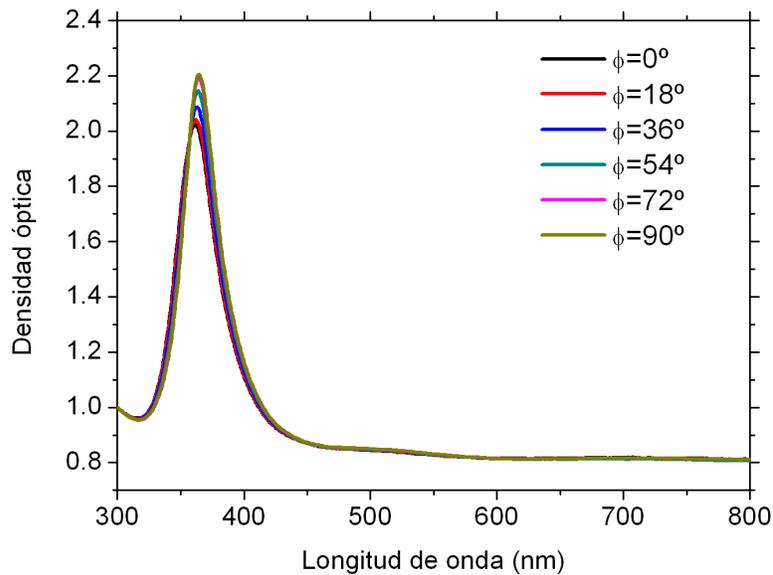


Figura 4.22 Densidad óptica para una muestra con NCs de plata deformados ($\beta=0^\circ$)

Las figuras 4.21 y 4.22 muestran los espectros tomados a una β de 0° (en dirección del haz de iones de silicio) y se puede apreciar que el pico de RPS asociado al eje de rotación, en nuestro caso el mayor, no aparece. Nótese que los picos que aparecen no están en las longitudes de onda típicas de las RPS de NCs esféricos. Para este caso se irradió en dirección normal a la superficie de la muestra y se midió el espectro de densidad óptica en esa misma dirección, aquí el efecto de refracción entre dos medios de diferentes índices no molesta, pues el ángulo de incidencia es de cero grados. **Todo lo anterior demuestra que los NCs se deforman y lo hacen en la dirección de la irradiación.**

4.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión

Para la observación directa de los NCs deformados a través del microscopio electrónico se irradiaron con iones de silicio pedazos de la muestra con NCs esféricos a un ángulo de 80° con respecto a la normal a la superficie y con una fluencia nominal de 1.0×10^{15} iones/cm². Fabricando la muestra de esta manera hace que una proyección de más del 98% del eje mayor quede paralela a la superficie y se puede pulir el trozo de sílice por una de las caras sin necesidad de hacerlo por un costado. Esto último hubiera dificultado mucho la preparación de la muestra para microscopía, teniendo en cuenta los equipos con se contaban para esa tarea. Como se dijo en el epígrafe 4.1.4, para la muestra de oro se utilizó una fluencia de 2.0×10^{16} iones/cm² y para la de plata se implantaron 3.85×10^{16} iones/cm². La figuras 4.23 muestra micrografías de Contraste-Z típicas de estas muestras.

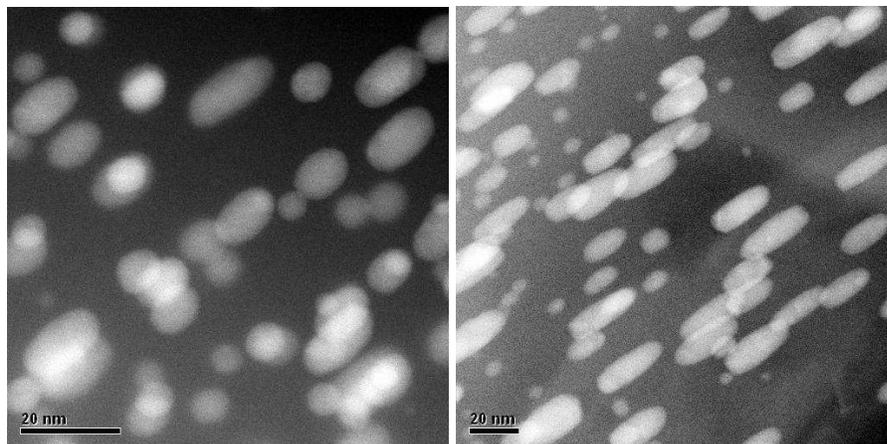


Figura 4.23 Micrografías de Contraste-Z, (izquierda) de una muestra con NCs de oro deformados y (derecha) de una muestra con NCs de plata deformados.

Las micrografías evidencian claramente lo anteriormente deducido por absorción óptica, **los NCs se elongan y lo hacen en una misma dirección**. En este caso no es posible saber si fue en la dirección del haz de iones de silicio, pero eso quedó bien justificado con los espectros de densidad óptica en el epígrafe anterior. Además también se puede apreciar que no todos se deforman y que la razón de proporcionalidad no es la misma para todos los NCs. A partir de varias micrografías como las de la figura anterior se realizó un estudio de la distribución de tamaño y de la razón de proporcionalidad. Las figuras 4.24 y 4.25 muestran los histogramas de las distribuciones de radios equivalentes y la razón de proporcionalidad para oro y plata respectivamente.

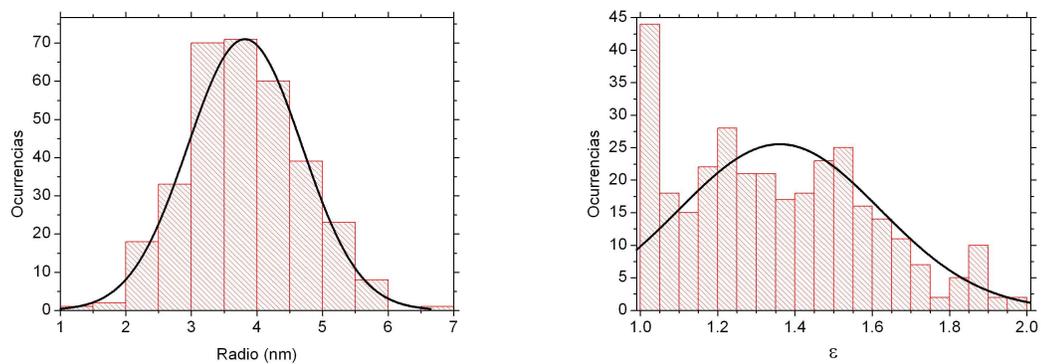


Figura 4.24 Histogramas de distribución de radios equivalentes (izquierda) y razón de proporcionalidad (derecha) obtenido por Contraste-Z en muestra con NCs de oro deformados.

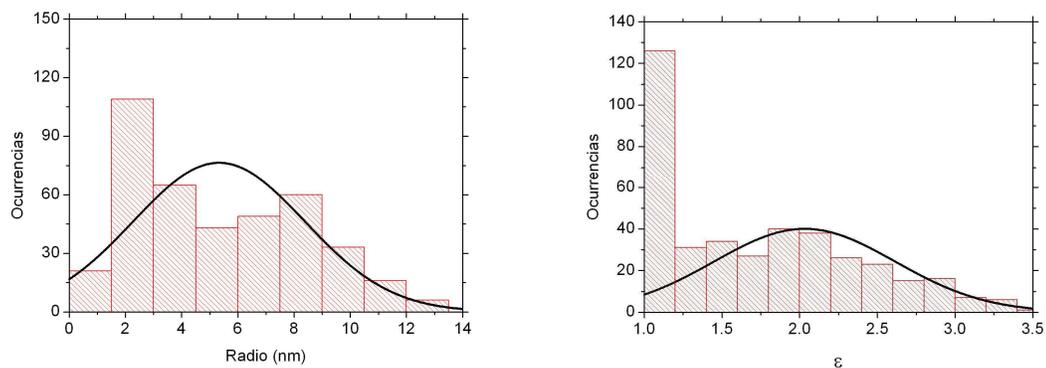


Figura 4.25 Histogramas de distribución de radios equivalentes (izquierda) y razón de proporcionalidad (derecha) obtenido por Contraste-Z en muestra con NCs de plata deformados.

Para la muestra de oro se obtuvo que el radio equivalente promedio fue de 3.8 nm y para plata de 5.4 nm, mientras que los promedios de las razones de proporcionalidad fueron de 1.37 y 2.0 para oro y plata respectivamente. Se debe notar que en ambas muestras la cantidad de NCs esféricos ($\epsilon=1$) es apreciable, aunque son, en su gran mayoría, NCs pequeños que aportan poco a la densidad óptica. Para la estadística se midieron 326 NCs de oro y 402 NCs de plata, procedentes de varias micrografías.

Pese a que, al igual que con las esféricas, se promediaron una cantidad apreciable de NCs, también se recurrió a GISAXS como técnica de caracterización global para complementar los resultados locales de TEM.

4.2.5 Dispersión de Rayos X de Pequeño Ángulo con Incidencia Rasante

Con el objetivo de determinar la distribución del tamaño y de forma (razón de proporcionalidad) de los NCs elongados se realizaron estudios de GISAXS. Para aumentar la sensibilidad de la técnica la irradiación con iones de silicio se realizó a 0° con respecto a la normal, de esta manera los NCs quedan casi perpendiculares al haz de Rayos X que es rasante a la superficie de la muestra. La fluencia utilizada para ambas muestras fue de 1.0×10^{16} iones/cm². Las medidas se realizaron bajo un ángulo de 0.4° y se utilizó una muestra de sílice virgen para la sustracción del fondo.

Para descartar posibles fuentes de errores en la medición se realizó el experimento de GISAXS para una muestra de sílice virgen irradiada con iones de silicio en las mismas condiciones con que se prepararon las muestras con NCs de oro y plata. Lo único que se observó en los espectros obtenidos fue ruido de fondo debido a la dispersión y reflexión en la sílice. De lo cual se entiende que cualquier señal obtenida en las muestras sería por causa de los NCs embebidos en estas.

Luego de obtener los espectros de GISAXS de las muestras se procedió a la simulación, donde como primera aproximación se trató de ajustar a una distribución de NCs esféricos. La figura 4.26 muestra las intensidades medidas para diez cortes realizados en el espectro bidimensional de la muestra de oro así como la simulación utilizando el modelo de una distribución gaussiana de NCs esféricos. Como se puede observar este tipo de modelo no ajustó correctamente a los espectros. De ahí se puede concluir que la irradiación con iones de silicio definitivamente modificó la forma de los NCs.

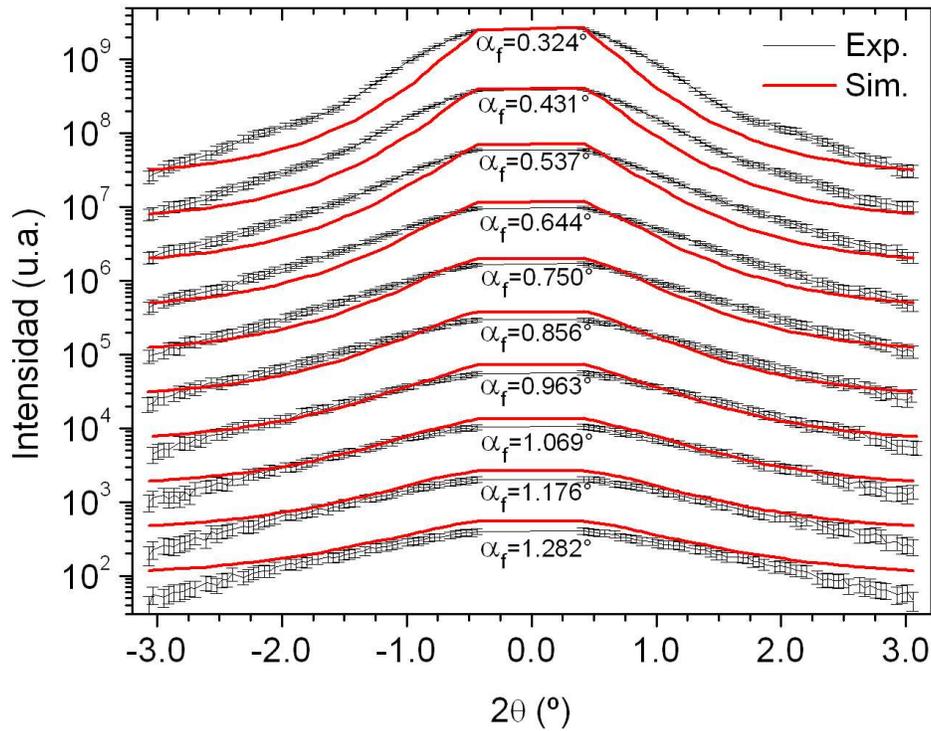


Figura 4.26 Experimento y simulación ajustando a esferas de diez cortes paralelos a la superficie para distintos ángulos de una muestra de oro deformada

Como segunda aproximación se simuló utilizando como modelo distribuciones de NCs esferoidales prolatos, con dispersión en los radios y en las razones de proporcionalidad. Esta aproximación mejoró considerablemente el ajuste pero aún así no era del todo bueno, comparado con los obtenidos para muestras sin irradiar con iones de silicio.

Por último, luego de realizarse las observaciones por microscopía electrónica donde se evidenció la apreciable cantidad de NCs de pequeños tamaños que no se deformaron con la irradiación con iones de silicio, se procedió a simular considerando que una parte sería una distribución de NCs esféricos de pequeño tamaño y la otra una distribución de NCs elongados con dispersión tanto en el radio como en la razón de proporcionalidad.

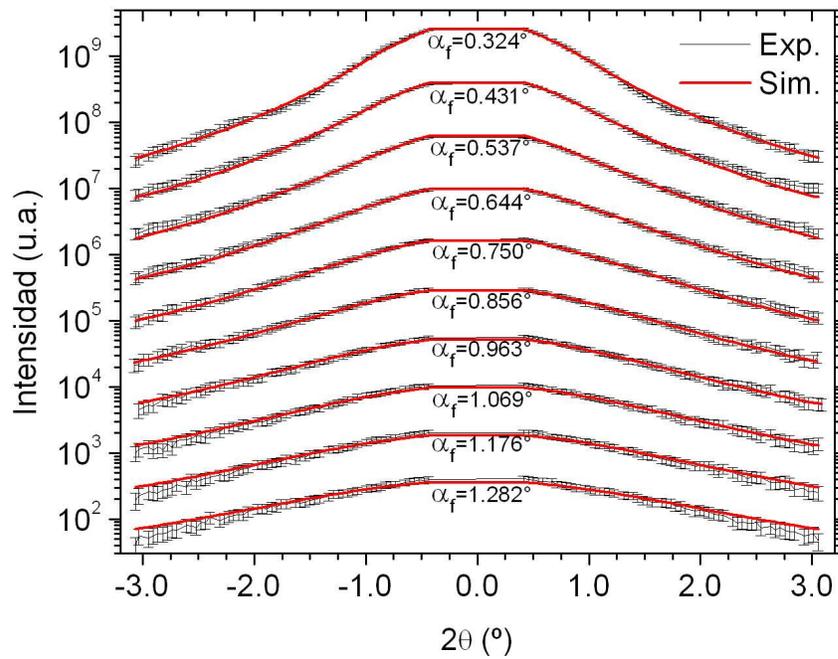


Figura 4.27 Experimento y simulación ajustando a esferoides de diez cortes paralelos a la superficie para distintos ángulos de una muestra de oro deformada

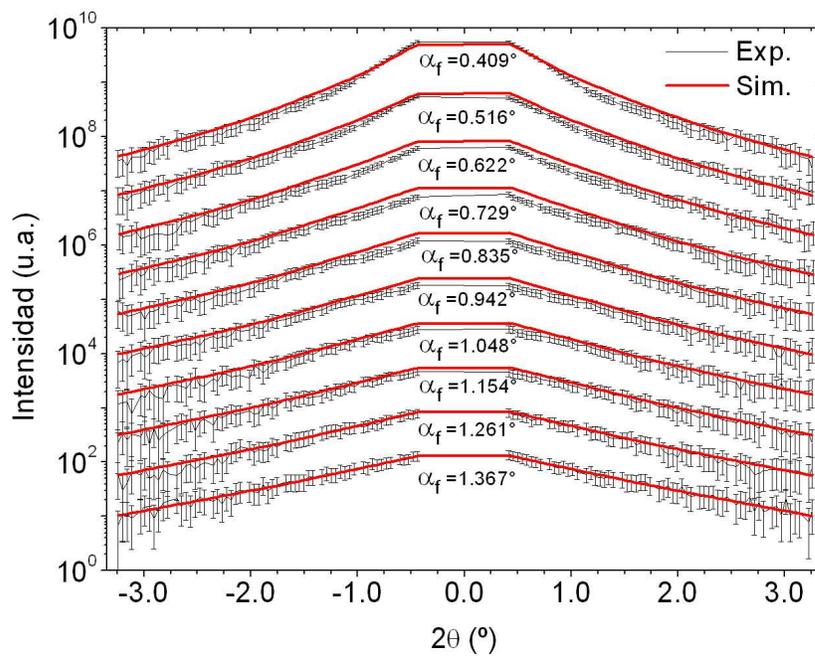


Figura 4.28 Experimento y simulación ajustando a esferoides de diez cortes paralelos a la superficie para distintos ángulos de una muestra de plata deformada

Las figuras 4.27 y 4.28 muestran las intensidades medidas para diez cortes realizados en los espectros bidimensionales para muestras con NCs deformados de oro y plata respectivamente. Como se puede apreciar el ajuste que tienen las simulaciones a los datos experimentales teniendo en cuenta el modelo anteriormente descrito es excelente.

Las figuras 4.29 y 4.30 muestran las distribuciones de los radios de los NCs, esféricos y esferoidales, utilizadas en las simulaciones para las muestras de oro y de plata respectivamente. En la tabla 4.2 se exponen los parámetros de la simulación.

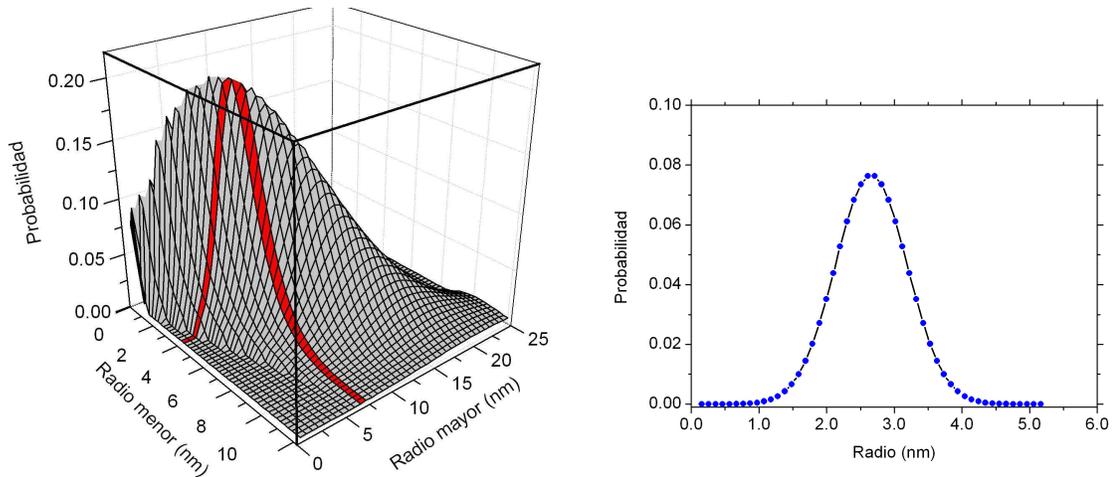


Figura 4.29 Distribución de radios obtenidos por GISAXS en muestra con NCs de oro elongados (izquierda) para los esferoides y (derecha) para esferas

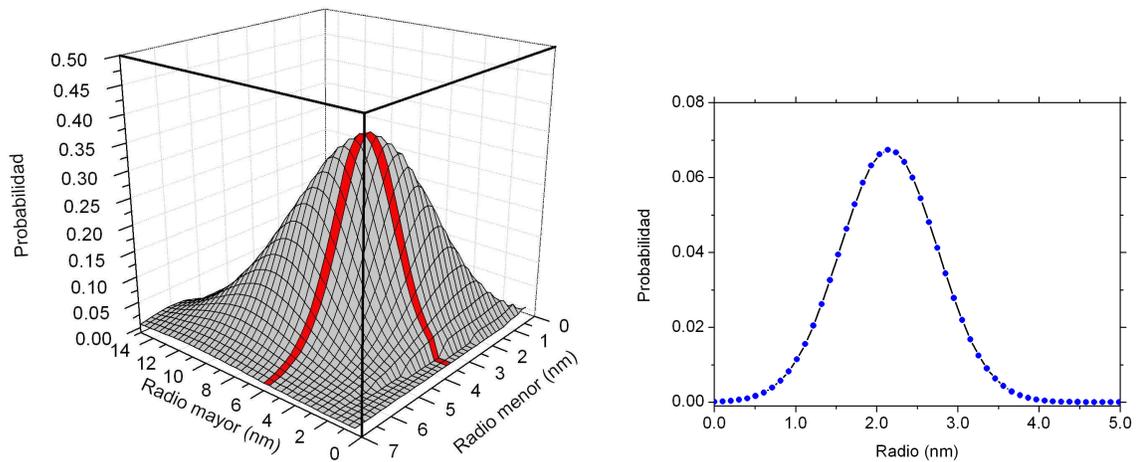


Figura 4.30 Distribución de radios obtenidos por GISAXS en muestra con NCs de plata elongados (izquierda) para los esferoides y (derecha) para esferas

Tabla 4.2. Radios promedios calculados y parámetros de las simulaciones del espectro de GISAXS de las muestras con NCs elongados de oro y plata

	Oro	Plata
% de NCs esféricos (P_{esfera})	25 %	30 %
Radio prom. esféricos (R_{esfera})	2.66 nm	2.16 nm
Desviación estándar del R_{esfera} (σ_{esfera})	0.51 nm	0.58 nm
% de NCs esféroidales ($P_{\text{esferoide}}$)	75 %	70 %
Radio equivalente prom. ($R_{\text{esferoide}}$)	4.38 nm	6.24 nm
Desviación estándar del $R_{\text{esferoide}}$ ($\sigma_{\text{esferoide}}$)	3.13 nm	4.29 nm
Razón de proporcionalidad prom. (ϵ)	1.74	1.67
Desviación estándar de la ϵ	0.24	0.51
Radio promedio ($R_{\text{esfera}}P_{\text{esfera}}+R_{\text{esferoide}}P_{\text{esferoide}}$)	3.95 nm	5.12 nm
Desviación estándar promedio ($\sigma_{\text{esfera}}P_{\text{esfera}}+\sigma_{\text{esferoide}}P_{\text{esferoide}}$)	2.48 nm	3.18 nm

Como se puede observar tanto para el caso de la muestra de oro como para la de plata, los radios promedios están muy próximos a los obtenidos para NCs esféricos en la muestra sin irradiar con iones de silicio (3.91 nm y 5.47 nm respectivamente), lo que indica que el volumen de material se conserva como era de esperarse.

4.2.6 Simulación de la densidad óptica

Para corroborar los resultados anteriores se realizó la simulación de la densidad óptica utilizando los datos de las distribuciones de radios obtenidos por microscopía y GISAXS y las afluencias medidas por RBS. Para esto, al igual que en epígrafe 4.1.6, se utilizó el método de la matriz de transición descrita en el capítulo 2. Como índice de refracción de la sílice se usó el valor de 1.46, las simulaciones se llevaron a cabo entre 450 y 800 nm para el caso de la muestra con NCs de oro y entre 300 y 800 nm para la que contiene NCs de plata. Los cambios del índice de refracción de la matriz ya sean por defectos durante la implantación o por su débil variación con la longitud de onda (en el caso de la sílice) no se consideraron para la simulación.

En las figuras 4.31 y 4.32 se muestran los espectros de absorción óptica experimentales así como su respectiva simulación de las muestras con NCs elongados de oro y plata observadas en el microscopio.

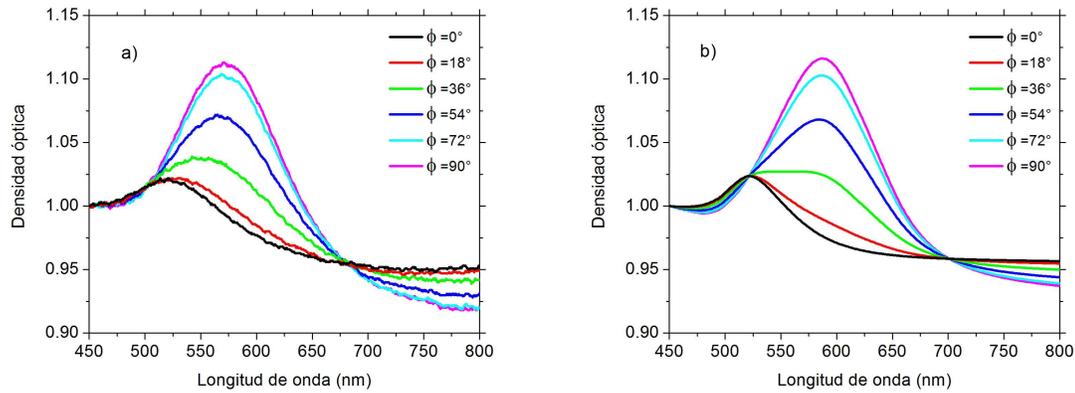


Figura 4.31 Densidad óptica para muestra de oro deformada $\alpha=0^\circ$; $\beta=90^\circ$ a) Espectro experimental, b) Simulación a partir de datos de RBS y microscopía

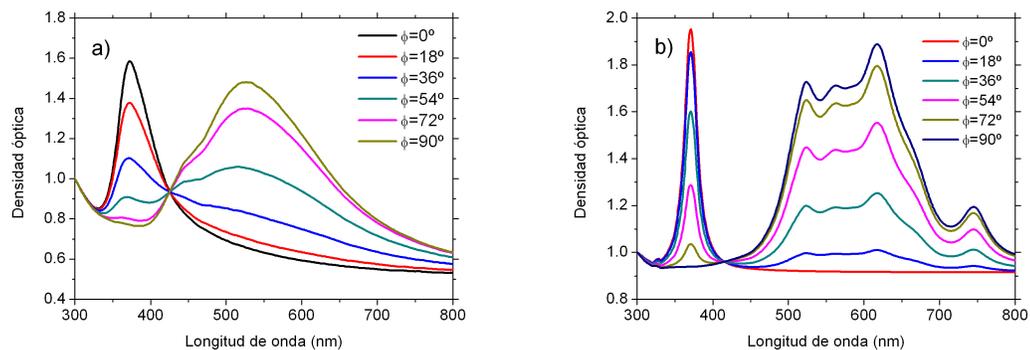


Figura 4.32 Densidad óptica para muestra de plata deformada $\alpha=0^\circ$; $\beta=90^\circ$ a) Espectro experimental, b) Simulación a partir de datos de RBS y microscopía

Se puede decir que para la muestra de oro (figura 4.31) la simulación tiene muy buena concordancia con el experimento, tanto en intensidad de los picos de RPS como en las posiciones y en los anchos. Sin embargo la de la plata (figura 4.32) tiene poco parecido al resultado experimental. Esto significa que la estadística de la muestra de oro es representativa de la muestra, no siendo así para la muestra de plata. Además también suceden dos cosas que empeoran la estadística de la plata. Lo primero es que la plata es más sensible al cambio de razones de proporcionalidad que el oro, es decir, para iguales cambios de ϵ los picos de RPS para la plata se recorren un mayor intervalo de longitud de

onda que los del oro. Y lo segundo es que el haz de electrones del microscopio electrónico al interactuar con los NCs elongados, provoca que estos vayan perdiendo su alargamiento. Siendo este efecto mayor para la muestra de plata debido a que esta se difunde con mayor facilidad dentro de la sílice que el oro.

En las figuras 4.33 y 4.34 se muestran los espectros de absorción óptica experimentales así como su respectiva simulación de las muestras con NCs elongados de oro y plata analizados por GISAXS.

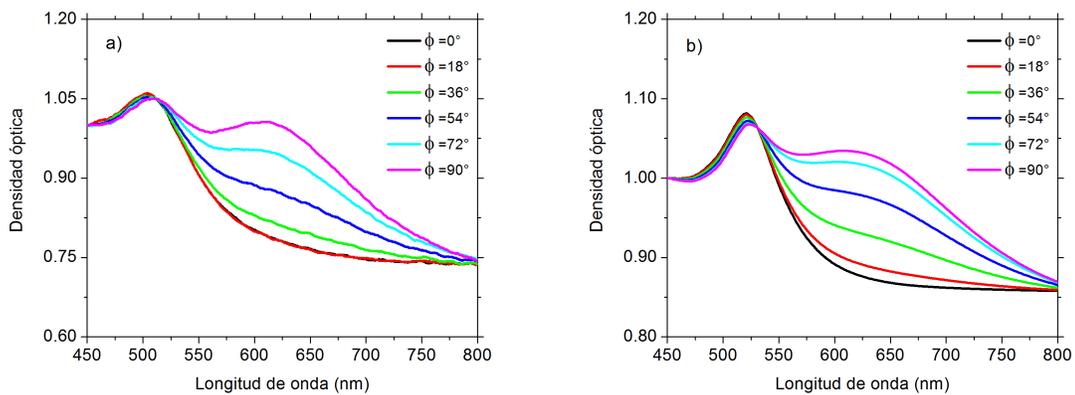


Figura 4.33 Densidad óptica para muestra de oro deformada $\alpha=0^\circ$; $\beta=29^\circ$ a) Espectro experimental, b) Simulación a partir de datos de RBS y GISAXS

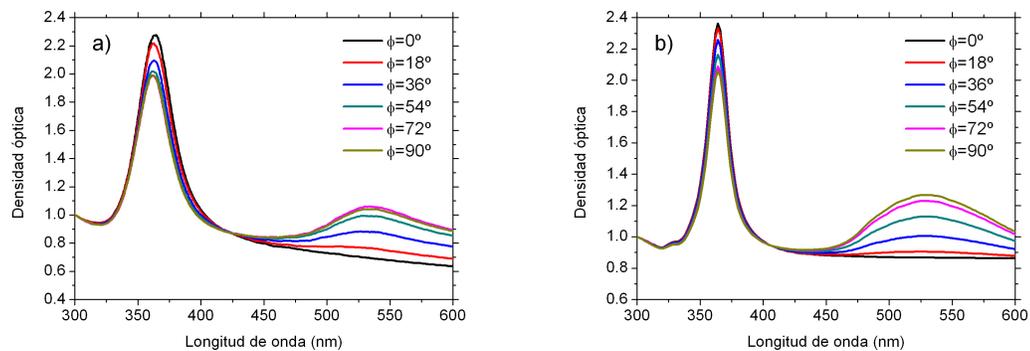


Figura 4.34 Densidad óptica para muestra de plata deformada $\alpha=0^\circ$; $\beta=29^\circ$ a) Espectro experimental, b) Simulación a partir de datos de RBS y GISAXS

En ambos casos se puede ver que los picos correspondientes a las resonancias en el eje menos están más estrechos para los espectros simulados. Como se explicó anteriormente

esto se puede atribuir a la variación del índice de refracción con la profundidad de implantación que provoca un ensanchamiento adicional en el pico de RPS.

A pesar de lo anterior se puede decir que existe una buena concordancia entre la densidad óptica simulada y los experimentos para las muestras de GISAXS, lo que demuestra el carácter global de esta técnica y que los modelos utilizados para el procesamiento de los datos son adecuados para este tipo de muestra.

4.2.7 Mezclado de dos ondas

Para medir la respuesta óptica no lineal de tercer orden se prepararon dos muestras con NCs de oro y una con NCs de plata. Las de oro fueron implantadas con afluencias de 2.6×10^{16} y 5.0×10^{16} iones/cm² a 0° de inclinación con respecto a la normal de la muestra y la de plata con 4.7×10^{16} iones/cm² a 45° de inclinación. Posterior al tratamiento térmico, cada muestra de oro se cortó en tres pedazos y dos de ellos se irradiaron con iones de silicio para inducir la deformación de los NCs con afluencias de 1.0×10^{16} y 2.0×10^{16} iones/cm² respectivamente. Por otro lado la de plata se corto en seis pedazos y cinco de ellos se irradiaron con iones de silicio con afluencias entre 0.5×10^{15} y 5.0×10^{15} iones/cm².

Tabla 4.3 Valores medidos de $|\chi_{eff}^{(3)}|$ para cada posición angular de los NCs de oro

$$\Delta|\chi_{eff}^{(3)}| = \pm 10^{-10} \text{ esu}$$

Afluencia Au ($\times 10^{16}$ iones/cm ²)	Afluencia Si ($\times 10^{16}$ iones/cm ²)	$ \chi_{eff}^{(3)} $ polarización paralela al eje mayor ($\times 10^{-7}$ esu)	$ \chi_{eff}^{(3)} $ polarización perpendicular al eje mayor ($\times 10^{-7}$ esu)
2.6	0.0	0.714	0.714
	1.2	1.894	0.563
	2.0	1.670	0.481
5.0	0.0	1.064	1.064
	1.2	1.587	0.485
	2.0	1.851	0.636

Tabla 4.4 Valores medidos de $|\chi_{eff}^{(3)}|$ para cada posición angular de los NCs de plata

$$\Delta|\chi_{eff}^{(3)}| = \pm 10^{-11} \text{ esu}$$

Si fluence ($\times 10^{15}$ ions/cm ²)	$ \chi_{eff}^{(3)} $ incidencia normal, polarización a 45° con el eje mayor ($\times 10^{-7}$ esu)	$ \chi_{eff}^{(3)} $ polarización paralela al eje mayor ($\times 10^{-7}$ esu)	$ \chi_{eff}^{(3)} $ polarización perpendicular al eje mayor ($\times 10^{-7}$ esu)
0.0	2.77	2.77	2.77
0.5	2.73	3.42	1.46
0.8	2.29	3.09	1.80
1.0	2.28	3.26	1.33
2.0	1.99	2.12	1.44
5.0	3.36	2.79	2.05

Para cada muestra preparada, incluyendo las esféricas, se obtuvo la susceptibilidad eléctrica de tercer orden efectiva $|\chi_{eff}^{(3)}|$ a partir de las mediciones de autodifracción realizadas a diferentes ángulos de incidencia de la luz, tal como se explicó en el Capítulo 3. El diseño del experimento se hizo para poder medir la intensidad autodifractada cuando la luz incidiera en la muestra polarizada paralela o perpendicular al eje mayor de los NCs deformados.

La tabla 4.3 y 4.4 muestran los resultados obtenidos para oro y plata respectivamente y se puede observar que para las muestras con NCs esféricos el valor de $|\chi_{eff}^{(3)}|$ no varía cuando se cambia el ángulo de incidencia de la luz. Sin embargo para las muestras irradiadas se ve claramente la anisotropía de las mismas donde existe una dependencia con el ángulo, lo cual nos permite hacer una asociación directa de esos valores con diferentes componentes del tensor de susceptibilidad eléctrica de tercer orden $\chi^{(3)}$. Los valores de $|\chi_{eff}^{(3)}|$ para las posiciones donde la polarización es paralela al eje mayor son siempre mayores al valor de la muestra con NCs esféricos (isotrópica) y estos a su vez siempre son mayores a los de las posiciones donde la polarización es perpendicular al eje mayor $|\chi_{eff}^{(3)}|_{\parallel} > |\chi_{eff}^{(3)}|_{isotrópica} > |\chi_{eff}^{(3)}|_{\perp}$. Estos resultados muestran el control alcanzado sobre

la respuesta óptica no lineal en estos nanomateriales, lo que les agrega un valor suplementario para su utilización en futuras aplicaciones tecnológicas.

4.3 Control de la deformación

Como es de esperarse las propiedades ópticas lineales y no lineales de estos materiales están estrechamente relacionadas con el nivel de deformación (razón de proporcionalidad) de los NCs embebidos en su interior. Con el objetivo de controlar la deformación se utilizan dos métodos. El primero consiste en variar la afluencia de iones de silicio. A. Oliver *et al* reportan en [8] variaciones en la razón de proporcionalidad que van desde $\epsilon=1.57$ a $\epsilon=1.65$ para muestras con NCs de plata obtenidas por implantación de iones, afluencia de 5×10^{16} iones/cm² e irradiadas con iones de silicio a afluencias en el intervalo entre 0.1×10^{16} y 2.0×10^{16} iones/cm². El segundo método, que ha sido propuesto originalmente por nosotros, consiste en realizar un tratamiento térmico posterior a la irradiación. Los detalles relativos al mismo se describen a continuación.

4.3.1 Método del recocido

Las formas diferentes a la esférica son menos estables, aunque existen trabajos publicados donde reportan formas cuasi-esféricas (esferas faceteadas) como más favorables energéticamente. En el proceso de irradiación con iones de silicio, que se realiza para lograr la deformación en los NCs esféricos, la transferencia de energía del ión al medio es extremadamente rápida (del orden de 10^{-15} s [9]). De igual modo se enfría en muy poco tiempo lo que hace que el NC no esté en equilibrio termodinámico. Poco después de haber pasado el ión, los átomos del NCs se encuentran formando una figura alargada, pero sin energía suficiente para continuar moviéndose hacia su forma más estable que sería la esfera (o la cuasi-esfera). El método del recocido consiste en calentar la muestra irradiada durante un tiempo determinado a una temperatura suficientemente alta para que ocurra difusión de los átomos del metal que forman a los NCs dentro de la sílice y de esta forma vayan perdiendo razón de proporcionalidad hasta llegar a la esfera.

El control de la deformación depende de numerosos factores como son: conductividad térmica del material de la matriz, coeficiente de difusión del metal que forma los NCs en la matriz, temperatura de recocido, tiempo de recocido, profundidad de la implantación, tamaños de los NCs, razón de proporcionalidad inicial, etc. .

En este trabajo se realizó el experimento para una muestra con NCs de plata que se implantó con fluencia de 2.3×10^{16} iones/cm² a 80° con respecto a la normal de la superficie. La irradiación con iones de silicio se realizó también a 80°, con una fluencia de 0.5×10^{14} iones/cm². Según los análisis por RBS los NCs se formaron a una profundidad media de 0.25 μm con un FWHM de 0.18 μm. La temperatura de recocido fue de 750 °C y el tiempo de calentamiento varió entre 10 y 75 minutos. A las muestras se les realizó el experimento de absorción óptica a fin de monitorear la posición de los picos de RPS que son consecuencia directa del valor de la razón de proporcionalidad (ver Capítulo 2).

En la figura 4.35 se muestra una gráfica con las posiciones de los picos de RPS en función del tiempo de recocido. En la figura 4.36 se pueden observar el espectro de densidad óptica para cada tiempo de recocido.

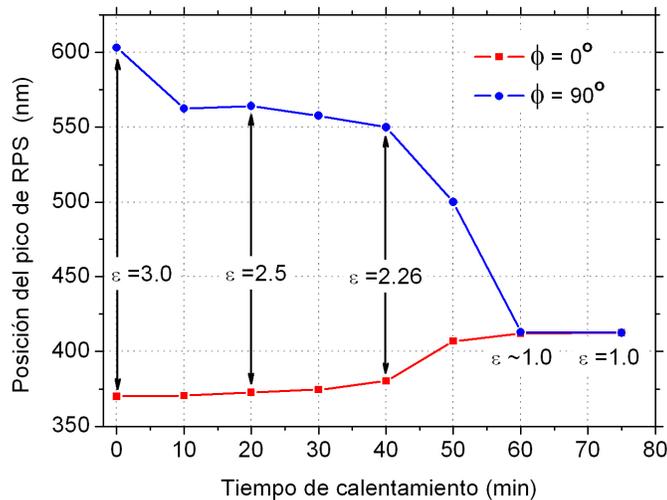


Figura 4.35 Posición de los picos de RPS para una muestra de plata a diferentes tiempos de calentamiento a 750 °C

Para este caso se puede ver como la posición del pico de RSP correspondiente a la polarización longitudinal ($\phi=90^\circ$) varía en un amplio intervalo, que va desde 603 nm a 412 nm, mientras que pico de RPS correspondiente a la polarización transversal ($\phi=0^\circ$) lo hace en el intervalo de 370 nm a 412 nm. La razón de proporcionalidad, estimada por simulaciones, varía desde 3.0 hasta 1.0. **Este experimento muestra que es posible controlar la forma de los NCs, aspecto este de vital importancia para las aplicaciones tecnológicas y procesos de fabricación de dispositivos.**

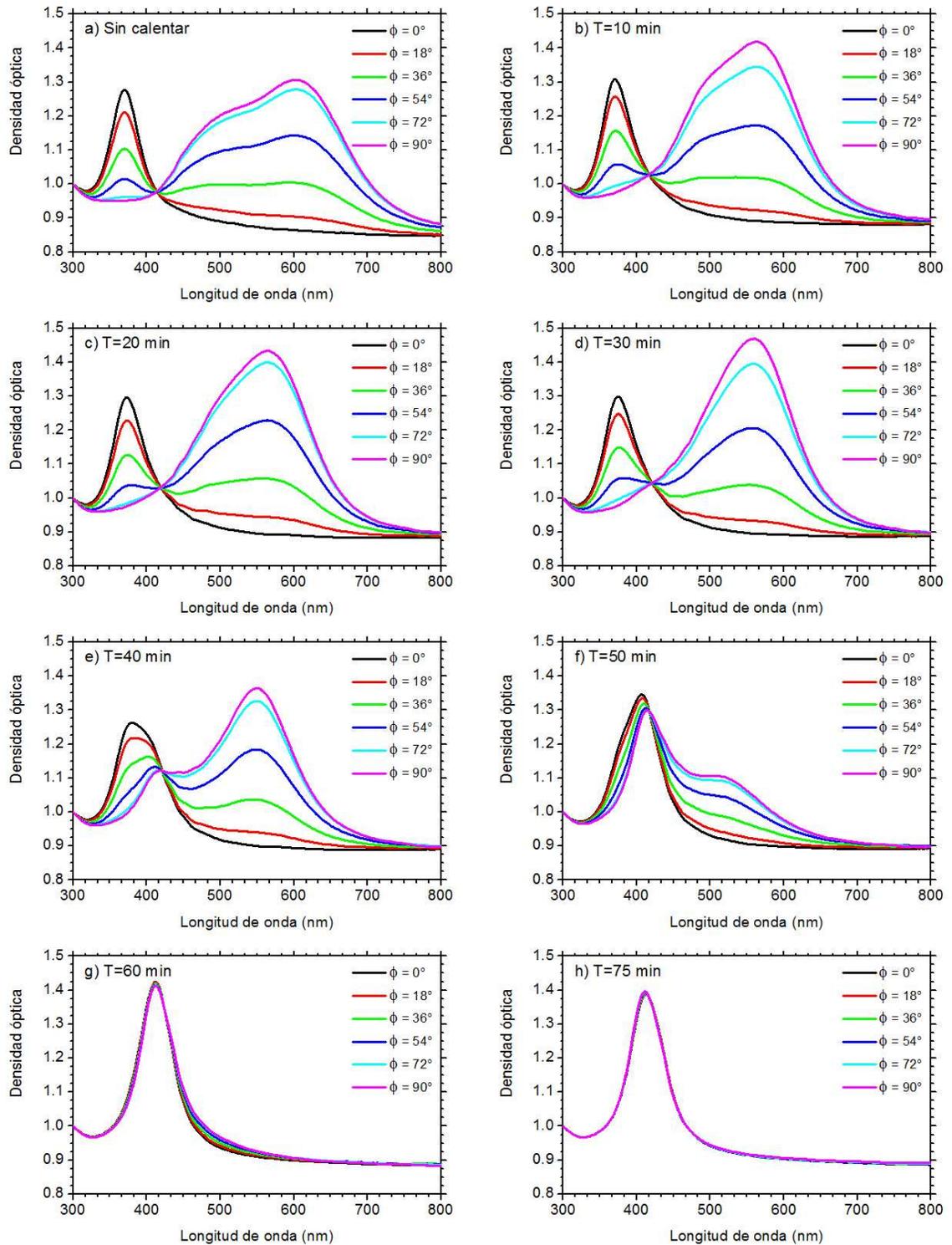


Figura 4.36 Espectro de absorción para una muestra de plata a diferentes tiempos de calentamiento a 750°C

Cabe destacar que los NCs de menor tamaño necesitan que se mueva menor cantidad de material para perder su alargamiento. Por tanto el tiempo de recocido para llegar a esfera es menor que para los de mayor tamaño. Esto provoca que a medida que el tiempo de recocido es mayor los NCs esféricos en la muestra aumentan en número y en tamaño y va emergiendo en la longitud de onda de 412 nm el pico de RPS correspondiente a estos últimos (ver figura 4.36 d, e y f). En caso que este efecto no sea deseado se debe comenzar el proceso con una razón de proporcionalidad inferior.

4.4 Mecanismos de deformación

A lo largo del desarrollo de la tesis varios experimentos realizados han aportado información que ayudan a esclarecer los fenómenos que permiten la elongación de los NCs luego de la irradiación con iones de silicio. Como sugerencia de los sinodales que evaluaron la candidatura, se realizó el experimento de las franjas de Newton. Con este experimento se pretendía indagar acerca de que si la muestra se encontraba estresada producto a la irradiación, que es el basamento del modelo del flujo plástico.

La figuras 4.37 y 4.38 muestran las fotografías tomadas de las franjas de Newton para las dos caras de una muestra de sílice virgen y para otra con NPs elongadas de plata, respectivamente.

Como se puede observar las dos muestras presentan resultados similares, la muestra sin implantar ya presenta las franjas en una de sus caras en formas redondeadas, lo que indica que tiene cierta curvatura. Por lo tanto no se puede afirmar que las franjas que aparecen en la muestra irradiada con iones de silicio son producto al estrés provocado por este fenómeno.

Adicionalmente el modelo del flujo plástico es inconsistente con el hecho de que sería imposible comprimir las distancias interplanares a tal grado que provoque un alargamiento con razones de proporcionalidad tan grandes como las que se obtuvieron en este trabajo (mayores a dos). Los NCs fueron vistos por microscopía donde para la preparación de la muestra hubo que pulir la sílice hasta dejarla en espesores muy pequeños. Si la presión ejercida por el flujo plástico fuese la causa de la deformación no se hubieran podido observar los NCs elongados, puesto que de la muestra se ha eliminado gran parte de la matriz que estaría supuestamente comprimiéndolos. Además el estrés de la matriz se elimina luego de aplicarle un tratamiento térmico y en el acápite anterior se vio como luego de varios minutos de calentamiento a una temperatura elevada de 750°C (considere

que el tratamiento térmico para la nucleación y crecimiento de los NCs de plata es de sólo 600 °C durante una hora) la muestra aún continuaba con un número considerable de NCs alargados (figura 4.36 f).

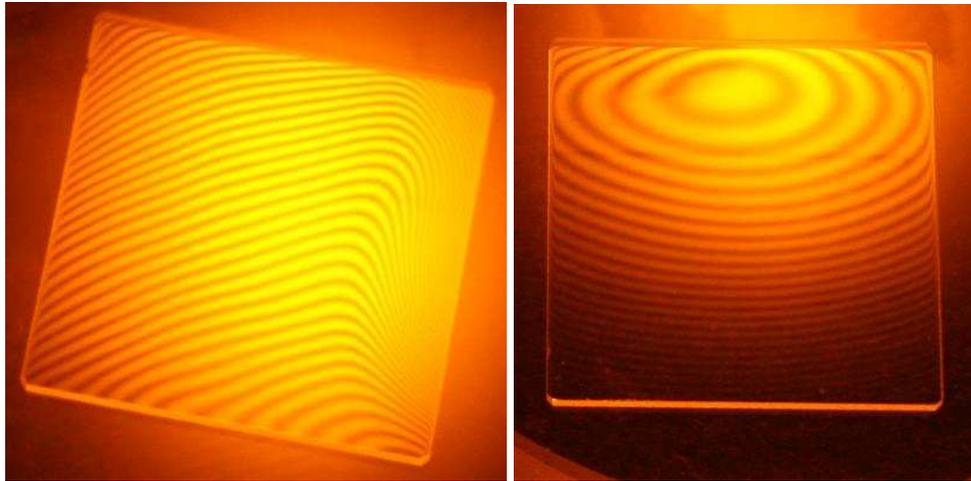


Figura 4.37 Interferencia de luz monocromática en una placa de sílice sin implantar sobre una placa de cuarzo plana

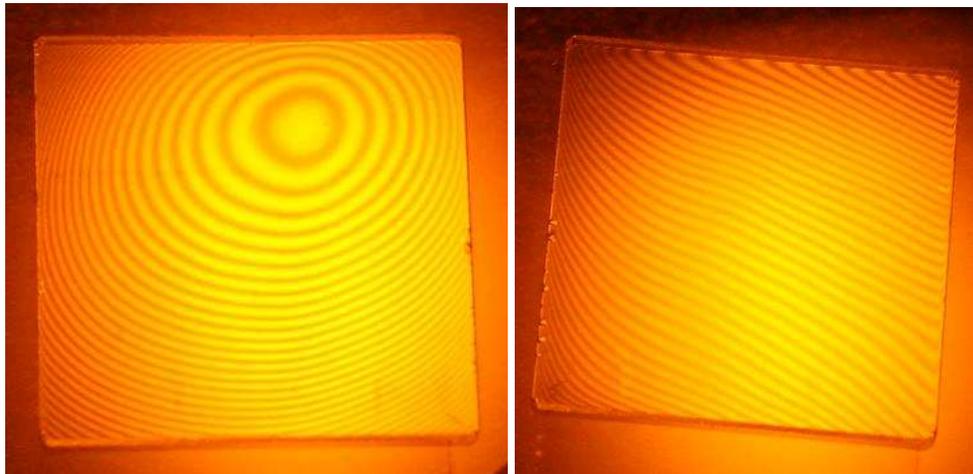


Figura 4.38 Interferencia de luz monocromática en una placa de sílice implantada e irradiada sobre una placa de cuarzo plana

Por otro lado el modelo de D'Orleans supone tres regiones (ver Capítulo 1) una donde las NCs por debajo de cierto radio crítico aumentan su temperatura por encima de la de evaporación y estas explotan y sus fragmentos pasan a formar otro NC o se adhieren a otras NCs, aunque esto último es poco probable porque las NC no están muy cerca unos

de otros. Una segunda región donde el tamaño favorece el alargamiento y finalmente una tercera región que los tamaños son tan grandes que el ión no provoca ninguna deformación apreciable (ver capítulo 1). Las micrografías de microscopía corroboran la teoría al igual que los experimentos de GISAXS, donde en los resultados aparecen una cantidad apreciable de NCs esféricos pero que son de radios pequeños. Los tamaños típicos de los NCs están dentro de la región uno y dos, siendo muy esporádicos los NCs de radios lo suficientemente grandes para pertenecer a la región tres, pero como se puede observar en la figura 4.39 las escasas apariciones se presentan sin deformación apreciable.

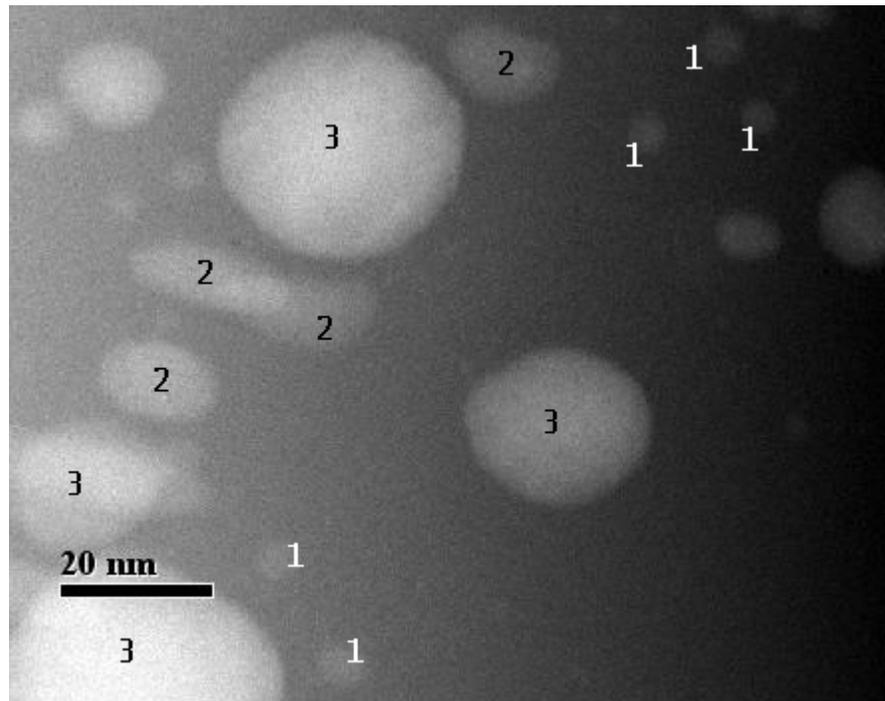


Figura 4.39 Micrografía donde se observan NCs pertenecientes a las tres regiones del modelo de D'Orleans.

4.5 Referencias

1. Jorge Rickards Campbell, "La física de radiaciones en materia", Dirección General de Divulgación de la Ciencia. UNAM, México DF, 2001.
2. J. Roiz, "Formación de nanocúmulos por implantación de metales nobles en sílica", Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales, 2004, IIM, UNAM.
3. O. 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 Ciencia e Ingeniería de Materiales, 2007, IIM, UNAM.
4. A. Oliver, J.C. Cheang-Wong, J. Roiz, L. Rodriguez-Fernández, J.M. Hernández, A. Crespo-Sosa, E. Muñoz, "Metallic nanoparticle formation in ion-implanted silica after thermal annealing in reducing or oxidizing atmospheres", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 191 (2002) 333-336.
5. R. F. Haglund Jr., H. C. Mogul, R. A. Weeks and R. A. Zuhr, "Changes in the refractive index of fused silica due to implantation of transition-metal ions", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 130 (1991) 326-331.
6. P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical Constants of the Noble Metals", *Physical Review B*, 6 (1972) 4370-4379.
7. J. F. Ziegler, "The Stopping and Range of Ions in Matter", vol. 2-6, Pergamon Press, 1977-1985.
8. A. Oliver, J. A. Reyes-Esqueda, J. C. Cheang-Wong, C. E. Roman-Velazquez, A. Crespo-Sosa, L. Rodriguez-Fernandez, J. A. Seman, Cecilia Noguez, "Controlled anisotropic deformation of Ag nanoparticles by Si ion irradiation", *Physical Review B*, 74 (2006) 245425.
9. D.A. Thompson, "High density cascade effects", *Radiation Effects*, **56** (1981) 105-150.

Conclusiones y recomendaciones

Se estudió la formación de NCs metálicos de oro y plata embebidos en una matriz de sílice de alta pureza, sintetizados por medio de la implantación de iones a energías de 2 MeV y que fueron sometidos a tratamientos térmicos posteriores. Se encontró que los NCs formados tienen simetría esférica y presentan una resonancia del plasmón de superficie bien definida en los espectros de absorción óptica.

Para el caso de las muestras de oro se corroboró por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM), experimentos de dispersión a ángulo pequeño de rayos X incidentes a ángulos rasantes (GISAXS) y simulaciones de la densidad óptica por el método de la matriz de transición (T-Matrix) que los NCs presentan una distribución de tamaños cercanos a una gaussiana. Para el caso de las muestras de plata, las mediciones de tamaño realizadas por TEM, muestran una distribución bimodal. Sin embargo el espectro de densidad óptica de la muestra no pudo ser reproducido exitosamente mediante simulaciones por T-Matrix, donde se utilizaron los datos arrojados por esta técnica para la realización de la misma. Por otro lado los resultados obtenidos por GISAXS ajustan perfectamente a una distribución gaussiana, los cuales si pudieron reproducir al espectro de densidad óptica en las simulaciones con T-Matriz. Las diferencias entre las técnicas se atribuyen a la falta de estadística en las mediciones de TEM debido a su carácter local.

También, de acuerdo con las observaciones realizadas por medio de TEM, así como por absorción óptica y medidas por GISAXS, fue posible demostrar que los NCs metálicos de oro y plata embebidos en una matriz de sílice se pueden alargar por medio de la irradiación con iones de silicio de alta energía. Además, este alargamiento es realizado en una orientación privilegiada, coincidente con la dirección de incidencia del haz de iones de silicio. Esto último quedó perfectamente demostrado por medio de la técnica de absorción óptica donde se analizaron espectros obtenidos para varios ángulos de incidencia de la luz en la muestra y varios ángulos de polarización de la luz incidente.

Esta deformación de los NCs se consigue bajo ciertas condiciones como son el tamaño de la partícula y la energía de los iones de silicio. En cuanto al tamaño de los NCs se encuentra que solamente van a ser deformados aquellos que tengan un radio intermedio entre dos valores críticos. Cuando son más pequeñas o más grandes que estos radios, los nanocúmulos con simetría esférica de oro y plata no sufren alargamiento, estando esto en concordancia con el modelo propuesto por D'Orleans y sus colaboradores.

Para estas partículas elongadas las propiedades ópticas lineales y no lineales, ante luz polarizada, presentan respuestas selectivas dependiendo de la orientación de los NCs. Esta fue la motivación principal de este trabajo

Las simulaciones teóricas del plasmón de superficie indicaron que los cambios de forma de los NCs y los diferentes ángulos de polarización de la luz generan variaciones en la respuesta óptica de las muestras. Además, estos resultados son consistentes con los reportados en la literatura y los experimentos realizados en este trabajo.

Se cumplió el objetivo principal de esta tesis de doctorado, que fue la obtención y el estudio de materiales que contengan NCs de oro y plata a los que se les puedan alterar sus propiedades ópticas a través de variaciones controladas de su forma. La elongación de las partículas se puede controlar por medio de un proceso de estiramiento inicial por irradiación con iones de silicio de alta energía, seguido de un recocido a alta temperatura, según se requiera, para lograr el efecto deseado. Se realizaron experimentos en los que se midieron las propiedades ópticas lineales y no lineales, y se apreció que estas propiedades varían en un amplio intervalo, en concordancia con la relación de radios de los NCs, el ángulo de incidencia y el de polarización de la luz incidente.

Durante la realización del trabajo se han identificado algunos puntos que sería conveniente continuar profundizando para lograr una mejor comprensión de los fenómenos aquí descritos. Dentro de estos podemos mencionar los siguientes:

- Mejorar el programa utilizado en las simulaciones de la densidad óptica para que considere distribuciones en los valores del índice de refracción en la matriz.

- Sintetizar muestras que contengan una dispersión mayor en el tamaño de los NCs para poder estudiar experimentalmente los límites de las tres zonas propuestas por D'Orleans.
- Realizar microscopía de alta resolución a las muestras deformadas para estudiar su microestructura.
- Realizar un estudio mas profundo del método de las afluencias de iones de silicio que abarque un intervalo mayor de afluencias y energías de irradiación.
- Realizar estudios más profundos del método del recosido que incluyeran, espectro de absorción óptica, medidas de birrefringencia, susceptibilidad eléctrica de tercer orden, TEM y GISAXS para cada tiempo de calentamiento, así como tener en cuenta varias temperaturas de recosido y muestras preparadas con NCs a diferentes profundidades de implantación.