



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

*“FORMACIÓN DE NANO-PARTÍCULAS DE Au
EN ZAFIRO SINTÉTICO A PARTIR DEL EFECTO
DE MEZCLA ATÓMICA ENTRE UNA PELÍCULA
DELGADA DE Au Y EL SUSTRATO DE ZAFIRO.”*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C A

P R E S E N T A:

REBECA RAQUEL ROJAS GRANADOS



DIRECTOR DE TESIS:
DR. ALEJANDRO CRESPO SOSA

CIUDAD DE MÉXICO

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

HOJA DE DATOS DEL JURADO

1. Datos del alumno
Rojas
Granados
Rebeca Raquel
55 32 60 39
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
307207821
2. Datos del tutor
Dr.
Alejandro
Crespo
Sosa
3. Datos del sinodal 1
Dr.
Luis
Rodríguez
Fernández
4. Datos del sinodal 2
Dra.
Rosalba
Castañeda
Guzmán
5. Datos del sinodal 3
Dr.
Roberto Ysacc
Sato
Berrú
6. Datos del sinodal 4
Dr.
Guillermo
Santana
Rodríguez
7. Datos del trabajo escrito
Formación de nano-partículas de Au en zafiro sintético a partir de mezcla atómica entre una película delgada de Au y el sustrato de zafiro.
51 p
2016

A mi madre, Leonor, por su amor, comprensión y tiempo.

A mi hermano, Sergio Santiago, por su apoyo y sus risas.

A mi tía, Paola.

A mis primos, Marco, Rut e Hiram.

Los amo.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente agradezco a mi familia que me ha dado todo para superarme, los amo.

Mi madre Leonor por no dejarme nunca sola, tener siempre fe en mí y en mis logros, apoyarme incondicionalmente, gracias a ti más que a nadie, gracias.

Mi hermano Sergio Santiago por ser mi fiel compañía, un confidente en todas las noches de llanto, desesperación y risa.

Mi tía Paola por ser mi más confiable orientadora de vida.

Mis primos Marquito, Rut e Hiram por cada lección que me han dado a su corta edad.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por ser una gran institución que me permitió estudiar Física y desarrollarme como persona íntegra, que me dio tantas oportunidades y no me limitó en mi formación personal.

A la Facultad de Ciencias por hacer posible que sea mi segundo hogar; y a mis profesores por ser una pauta y mi segunda familia.

Al Instituto de Física UNAM por aportarme el espacio y la comunidad con los cuales prosperé.

Al Dr. Alejandro Crespo Sosa por la oportunidad de pertenecer al proyecto, por guiarme en esta Tesis, por todo su apoyo y paciencia, gracias a él esta Tesis existe.

A mis sinodales:

El Dr. Luis Rodríguez Fernández, la Dra. Rosalba Castañeda Guzmán, el Dr. Roberto Ysacc Sato Berrú y el Dr. Guillermo Santana Rodríguez por todas sus atenciones prestadas y el tiempo dedicado a mi trabajo.

Al Sr. Karim López Guzmán, al Ing. Francisco Jaimes Beristain y al Ing. Mauricio Escobar por su amabilidad, asistencia y colaboración a este trabajo; por su valiosa labor en la operación y mantenimiento del Acelerador de Partículas Peletrón del IFUNAM.

Al Ma. Juan Gabriel por su siempre grata ayuda y atención para el manejo, corte, limpieza y calentamiento de las muestras, así como para la manipulación de la cámara de evaporación al vacío y el horno.

A la Dra. María Luisa García Betancourt por su apoyo y colaboración para hacer espectroscopía de RX y microscopía electrónica a las muestras.

Al proyecto DGAPA-PAPIIT IN por el apoyo económico que hizo posible la realización de este trabajo.

Al Programa Universitario México Nación Multicultural por el apoyo económico a lo largo de mi carrera, que me concedió consumir mis estudios.

Al Dr. Ernesto José María de la Salette Belmont Moreno por darme siempre el ánimo y la valentía en tiempos de parálisis.

A mis amigos físicos y no físicos que han sido un pilar para no caer en desesperación en momentos difíciles y que me han impulsado a seguir adelante reafirmando nuestra humanidad. Especialmente quiero mencionar a:

Alfredo, por procurarme la sensación de libertad en cada decisión que he tomado.

Martha, por demostrarme que nada es imposible, lo que se quiere se puede.

Miguel Ángel, por enseñarme que hay que ser fieles a uno mismo, hasta el final.

Karen, por ser la mejor amiga, cuidarnos, querernos y aconsejarnos.

Xareni, por aleccionarme que no todo lo que uno cree bueno está bien.

Ana Paola, por aclararme tantos acertijos de la vida.

Azucena, por definirme que es la madurez y que no está peleada con la idiotez.

Julieta, por ofrecerme tu gran ternura y comprensión.

Jaspe, porque no ser amigos a veces me enseñó más.

Silverio Rainier, por tanto apoyo y por todas las discusiones interminables.

Enrique, porque nadie como tú sabe qué decirme en situaciones críticas.

Zulema, por ser una amiga invaluable y abrirme los ojos en tantas ocasiones.

Laura Anais, por ilustrarme cuan durable puede ser una buena amistad.

Elliot, porque a pesar de que nada es como quisiéramos, todo se puede disfrutar.

Edgar, por recordarme que no vale la pena darse por vencido.

Karla Ximena, por confiar en mí y mostrarme que hay personas que nunca vas a olvidar.

José Said, por cada sonrisa que me puedes lograr con tu ingenio.

Juan Manuel, por revelarme cuan reto es superar las promesas incumplidas de la mejor manera.

Rodrigo por instruirme a que todo en la vida puede ser más difícil de lo que parece y como valorarlo.

Y a muchas otras personas que no me son posible detallar, gracias por dedicarme un poco de su vida, de su tiempo y de su amor.

*“No hay que olvidar que cuando se descubrió el radio,
nadie sabía que resultaría útil en los hospitales.
El trabajo era ciencia pura.
Y esto es una prueba de que el trabajo científico
no debe considerarse desde el punto de vista de la utilidad directa.
Se debe hacer por sí mismo,
por la belleza de la ciencia y, a continuación,
siempre existe la posibilidad de que un descubrimiento científico
pueda llegar a ser como el radio,
un beneficio para la humanidad.”*

-Marie Curie-

“Yo no sé todo, sólo sé el principio de todo.”

-Rebeca Raquel Rojas Granados-

En contestación a la frase “A ver física, tú que lo sabes todo...”

RESUMEN

La nanociencia ha ganado gran valor en las nuevas tecnologías, las nanoestructuras brindan una variedad muy amplia de aplicaciones, que ni los átomos o moléculas aisladas, ni los materiales en bulto pueden otorgar (Gonella, 2000). Las nanopartículas metálicas en dieléctricos transparentes tienen propiedades ópticas no lineales; además la absorción y la emisión ópticas dependen fuertemente del tamaño de la partícula (Palpant, 1998), entonces tener el control del tamaño, también se puede controlar las características ópticas del material.

Previamente se han hecho investigaciones de nanopartículas metálicas dentro de dieléctricos transparentes, dando como resultados la caracterización muy exacta y las tácticas adecuadas de manipulación para algunos metales en específico. Sin embargo la metodología para generar nanopartículas con implantaciones, requieren un largo periodo de tiempo y suelen ser muy profundas, por lo que se buscan métodos alternativos para jugar con la profundidad de la partícula en el material y tener técnicas más eficaces que reduzcan el tiempo de los experimentos.

El zafiro monocristalino ($\alpha - Al_2O_3$) es un material dieléctrico con propiedades únicas, es sumamente transparente en la región UV-Vis-NIR, posee un alto índice de refracción ($n = 1.76$), tiene un alto punto de fusión ($2072\text{ }^\circ C$), por estas razones es idóneo para ser matriz de una implantación de átomos, del crecimiento de nanopartículas a altas temperaturas y observar la resonancia del plasmón de superficie de nanopartículas metálicas por extinción óptica (EO).

La implantación de iones es un método utilizado para introducir átomos en un material. Consiste en acelerar iones de un elemento atómico y hacerlos incidir sobre una matriz sólida (Nastasi M., 1996). Esto requiere una fuente de iones, un sistema acelerador de partículas cargadas que les provea la aceleración y un sistema para direccionarlos hacia el blanco dónde van a ser implantados. Para este trabajo fue utilizado el Peletrón de 3 MV del IFUNAM.

En particular la implantación de iones tiene la ventaja de introducir más átomos de los supuestamente permitidos por la termodinámica, es decir, que se obtiene una solución sobresaturada y esta es requisito para la nucleación.

El proceso de nucleación y de crecimiento de nanopartículas para átomos metálicos implantados en sólidos dieléctricos tiene ventajas que no son posibles con la difusión, como es obtener concentraciones de átomos más allá del límite de solubilidad permitido por la matriz (Rickards-Campbell, 2001), controlar la cantidad de material implantado, tener una distribución muy homogénea y la casi nula introducción de agentes contaminantes. Estos procesos son alcanzados gracias a aplicar temperaturas altas donde el cambio de estado nucleico del material metálico reúne las condiciones para volverse estable.

La mezcla atómica es un fenómeno de transporte de masa por movimiento atómico. Ocurre cuando los átomos de un material se incorporan y mezclan de manera homogénea en una zona de otro material. La condición para que exista la mezcla atómica es que los átomos están en continuo movimiento, la movilidad atómica que requiere 1) un lugar vecino vacío y 2) que el átomo tenga la suficiente energía para romper los enlaces con átomos vecinos y distorsionar la red durante el desplazamiento.

Entonces el proceso de nucleación y crecimiento de nanopartículas por mezcla atómica se obtiene de su condición de movilidad atómica, lo cual implica ya un aumento de temperatura en esa región, que puede ser suficiente para la formación de núcleos.

Este trabajo estudió la formación de nanopartículas de *Au* en el zafiro sintético a partir del efecto de mezcla atómica; para esto se cubrió una cara del zafiro con una película delgada de *Au* y se implantó directamente con iones de Au^{2+} , variando la energía de implantación a 1.5 MeV y 2 MeV, así como el ángulo a 0° y a 45°, también se implantó con iones de Ag^+ a 1 MeV a 0° y a 45°.

Bajo estas condiciones de irradiación, los átomos de *Au* y *Ag* tienen la suficiente energía para implantarse alrededor de unos 400 a 1000 nm, generando vacancias dentro del sustrato de zafiro, además son capaces de transmitir esta energía cinética a la película delgada, pudiendo así ocupar las vacancias y generarse una mezcla atómica superficial entre la película delgada de *Au* el zafiro sintético.

Las muestras implantadas fueron sometidas a un tratamiento térmico de 950 °C con distintos tiempos de permanencia 30, 45, 60 y 90 min, por lo que producen una gama de tamaños de nanopartículas internas bien definidas, entre 1.4 y 6 nm, medidas gracias a la teoría de Mie y el análisis de extinción óptica EO.

Para la caracterización de las muestras se emplearon diferentes técnicas de análisis: Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford (Rutherford Backscattering Spectrometry RBS) para analizar la distribución elemental de los átomos implantados antes y después del tratamiento térmico; Espectrometría de EO para el análisis de radios de las nanopartículas y se hizo un pequeño análisis con Espectrometría de Rayos-X que sirvió para comprobar la creación de aleaciones entre el *Au* de la película delgada y el *Al* del zafiro sintético.

Como resultado de este trabajo se obtuvo que la irradiación con iones provocó el efecto de erosión iónica de la película delgada, este fenómeno puede generar distintos efectos sobre la muestra indeseables para el fin de este experimento, como son la evaporación parcial o total de la película delgada y el rompimiento de ésta concibiendo islas de *Au* en la superficie.

Por otro lado el mezclado atómico por incidencia de iones produjo difusión, la cual fue visualizada por RBS por el crecimiento de la curva del perfil de concentración del *Au* dentro del sustrato, sin embargo este mismo efecto en el análisis RBS puede ser logrado por la formación de islas superficiales de la película delgada, lo cual nos obliga a dar una limpieza de la superficie para poder determinar cuál de los dos fenómenos contribuye en mayor medida al crecimiento de la curva de difusión.

La formación de núcleos en la zona de la interfaz no tuvieron forma definida ni tamaño estimable por medio de la micrografía, después del tratamiento térmico sigue sin ser apreciable el crecimiento nanopartículas por mezcla atómica, gracias al análisis de EO donde se visualiza un segundo plasmón de superficie y la curva difusión aumenta en el análisis RBS. Sin embargo las aglomeraciones por la película delgada de *Au* sobrante generan ruido dentro de los análisis propuestos, por lo que es concluyente que se debe seguir la investigación con mayor rigurosidad, describir los cambios de la película delgada después de la implantación y en medida de lo posible retirar en su totalidad la película delgada para no crear escurrimiento de oro en el tratamiento térmico.

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| 1 Capítulo 1: CONCEPTOS BÁSICOS | 4 |
| 1.1 Poder de frenado | 4 |
| 1.1.1 Poder de frenado nuclear..... | 6 |
| 1.1.2 Poder de frenado electrónico | 7 |
| 1.2 Alcance | 8 |
| 1.3 Factor cinemático..... | 9 |
| 1.4 Sección eficaz | 10 |
| 1.5 Daño | 12 |
| 2 Capítulo 2: EFECTOS ESPECÍFICOS POR IMPLANTACIÓN | 16 |
| 2.1 Erosión iónica (sputtering yield) | 16 |
| 2.2 Mezcla atómica (ion beam mixing) | 17 |
| 2.2.1 Mezcla atómica inducido por haz de iones..... | 18 |
| 2.3 Nucleación y Crecimiento de nanopartículas..... | 20 |
| 2.3.1 Principios Termodinámicos | 20 |
| 3 Capítulo 3: TÉCNICAS DE ANÁLISIS | 23 |
| 3.1 Retrodispersión de Rutherford (RBS)..... | 23 |
| 3.1.1 Altura del Espectro | 26 |
| 3.1.2 Muestras Multicomponentes..... | 27 |
| 3.1.3 Espectros de Películas Delgadas..... | 28 |
| 3.1.4 Medición de Espesores..... | 28 |
| 3.1.5 Resolución de Espectros de RBS..... | 29 |
| 3.1.6 Rugosidad | 31 |
| 3.2 Extinción Óptica | 33 |
| 3.2.1 Propiedades Ópticas de los Nanopartículas Metálicos | 34 |
| 3.2.2 Teoría de Mie | 37 |
| 3.2.3 Resonancia del Plasmón de Superficie..... | 41 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4 | Capítulo 4: DESARROLLO EXPERIMENTAL..... | 48 |
| 4.1 | Preparación de muestras | 48 |
| 4.1.1 | Evaporación..... | 48 |
| 4.2 | Peletrón..... | 49 |
| 4.2.1 | Implantación..... | 51 |
| 4.2.2 | Espectroscopía RBS | 51 |
| 4.3 | Tratamiento Térmico..... | 52 |
| 4.4 | Análisis por Extinción Óptica..... | 53 |
| 5 | Capítulo 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 55 |
| 5.1 | Películas Delgadas de Au y Erosión Iónica..... | 55 |
| 5.2 | Implantación, Rugosidad y Mezcla Atómica | 61 |
| 5.3 | Crecimiento de Nanopartículas..... | 64 |
| 6 | Capítulo 6: CONCLUSIONES..... | 69 |
| | REFERENCIAS..... | 71 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1.1: Esquema que ilustra la pérdida de energía del proyectil al pasar por un medio. Se representan los núcleos con puntos oscuros y la nube de electrones con el círculo alrededor. | 4 |
| Figura 1.2: Se muestra una colisión típica entre dos cuerpos con un parámetro de impacto b . El ion incidente es desviado a un ángulo θ_1 | 6 |
| Figura 1.3: Izquierda: representación de alcance proyectado (R_p) en un material tridimensional. | 8 |
| Figura 1.4: Representación de una colisión elástica, entre un proyectil de masa M_1 , velocidad v y energía E_0 y el átomo del blanco de masa M_2 inicialmente en reposo, en el sistema de referencia del laboratorio. | 9 |
| Figura 1.5: Dispersión y retrodispersión de partículas por un centro de fuerzas. | 10 |
| Figura 1.6 Representación de una cascada de desplazamientos. La trayectoria del ion original se indica con una línea azul. Las demás trayectorias se atribuyen a los átomos desplazados en el material. Los círculos blancos son vacantes atómicas, los círculos en negros son las posiciones finales de los átomos desplazados. La cascada constituye una región rica en vacancias rodeada de una zona rica en intersticiales. | 12 |
| Figura 1.7: Tipos de daño causados por irradiación con iones (Nastasi M., 1996). | 13 |
| Figura 1.8: Una función escalón con valor Ed y la representación de la función de desplazamiento. | 13 |
| Figura 1.9 Gráfica del número de átomos desplazados en la cascada como una función de la energía E del PKA, según el modelo de Kinchin-Peace. | 15 |
| Figura 2.1: $G = GAl_2O_3 + Au < G = GAl_2O_3 + GAu + GSup + GVol > Gcrítico = GAl_2O_3 + GAu$ | 21 |
| Figura 2.2 Gráfica que muestra el aumento de la energía libre de Gibbs por el aumento de la superficie, la contribución de la disminución de la energía libre de Gibbs por el volumen y la superposición de ambas curvas dando como resultado un radio crítico, con el cual se forma un núcleo estable y la probabilidad de crecimiento a nanopartícula aumenta. | 22 |
| Figura 3.1: Arreglo experimental para analizar la Retrodispersión de Rutherford. | 23 |
| Figura 3.2: Espectro de energía de las partículas α retrodispersadas de un sustrato de Al_2O_3 , sus representaciones de altura y espesor el diagrama donde se ilustran sus cambios de energía. | 24 |
| Figura 3.3: Interpretación gráfica de $dEdx - 1$ como función de la energía. Las dos áreas sombreadas deben ser de igual energía. | 25 |
| Figura 3.4: Espectro de RBS de una película delgada de Pb sobre un sustrato de silicio (Chu, 1978) | 31 |
| Figura 3.5: Arreglo experimental para realizar el experimento de Extinción Óptica. | 33 |
| Figura 3.6: Esquema de la interacción de la luz con una nanopartícula. | 35 |
| Figura 3.7: Resonancia del plasmón superficie (oscilaciones colectivas de la nube electrónica de las nanopartículas metálicas) excitado por luz a la frecuencia $1T$ | 41 |
| Figura 3.8: Gráfica de una nanopartícula de Au (izquierda) y Ag (derecha) de 1.5 nm y afluencia de $\phi = 1\text{atmcm}^2$ a diferentes índices de refracción del sustrato. El Zafiro corresponde a un índice de refracción de 1.76. | 43 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.9: Simulación utilizando la teoría de Mie de la EO para nanopartículas de diferentes radios de <i>Au</i> (izquierda) y <i>Ag</i> (derecha) implantadas en zafiro ($n = 1.76$) a una afluencia $\phi = 1atmcm2$. | 44 |
| Figura 3.10: Extinción óptica variando su desviación estándar para nanopartículas de <i>Au</i> a distintos radios | 46 |
| Figura 3.11 : Extinción óptica variando su desviación estándar para nanopartículas de <i>Ag</i> a distintos radios | 47 |
| Figura 4.1 Esquema del sistema de evaporación. | 48 |
| Figura 4.2: Esquema del acelerador de partículas Peletrón del Instituto de Física. UNAM (Rodríguez Fernández, 2009) | 50 |
| Figura 4.3: Diagrama de arreglo experimental para la toma de los espectros de extinción óptica. ... | 53 |
| Figura 4.4: Diagrama del espectrómetro y la esquematización de sus componentes. | 54 |
| Figura 5.1: (Izquierda) Espectro RBS de la muestra A4, se calculó una película delgada de <i>Au</i> de $56nm$, para todas las muestras las películas delgadas son idénticas. (Derecha) Micrografía de la película delgada (tal como fue depositada) a 25000 aumentos. | 55 |
| Figura 5.2: (Izquierda) Espectro RBS, muestra A4 después de la implantación de iones con afluencia de $1.2E16 Au/cm2$, una energía de $1.5 MeV$ y un ángulo a 0° . (Derecha) Micrografía a 25000 aumentos de la muestra A4 después de la implantación de iones de <i>Au2+</i> , con afluencia de $1.2 \times 1016atomcm2$ a $1.5 MeV$, con un ángulo de 0° | 56 |
| Figura 5.3: (Izquierda) Espectro RBS, muestra A2 implantada con una afluencia de $1.1E16 Au/cm2$ a $1.5 MeV$ a 45° . (Derecha) Micrografía de la muestra A2 a 25000 aumentos. | 56 |
| Figura 5.4: Espectros RBS de las muestras A4 (línea azul), A5 (línea negra), A6 (línea roja), B09 (línea verde) | 58 |
| Figura 5.5 Erosión iónica del Au por iones de Ag a 1 MeV variando la afluencia. Los puntos circulares de color azul so las muestras a las que se implanto a 0° los cuadrados rojos se les implanto a 45° . | 59 |
| Figura 5.6: Erosión iónica del Au por iones de <i>Au</i> a 1.5 MeV variando la afluencia. Los puntos cuadrados de color rojo representan las muestras a las que se les implanto a 45° . | 60 |
| Figura 5.7: Gráfica de la muestra A4 después de la implantación (línea negra) y después del tratamiento térmico (línea roja), se ilustra el crecimiento en el ancho de la interfaz del canal 500 al 540. | 61 |
| Figura 5.8 Incremento del ancho de la interfaz $\Delta\sigma_2$ como función de la afluencia ϕ , medida a partir del RBS, para la película delgada de <i>Au</i> irradiada con <i>Ag</i> | 62 |
| Figura 5.9 Incremento del ancho de la interfaz $\Delta\sigma_2$ como función de la afluencia ϕ , medida a partir del RBS, para la película delgada de <i>Au</i> irradiada con <i>Au</i> | 63 |
| Figura 5.10: Espectros de Extinción óptica (Izquierda) Muestra con restos de película delgada (islas), (Derecha) Muestra Limpia. Ejemplar A4 afluencia $1.2e16 Au/cm2$ a $1.5 MeV$ a 0° , después del tratamiento térmico a $950^\circ C$ durante 60 min. | 64 |
| Figura 5.11 RX del ejemplar A4 afluencia $1.2e16 Au/cm2$ a $1.5 MeV$ a 0° , después del tratamiento térmico a $950^\circ C$ durante 60 min | 65 |
| Figura 5.12: Espectros de Extinción Óptica. (Izquierda) Muestra A6 afluencia $1.6e16 Au/cm2$ a $1 MeV$ a 0° , después del tratamiento térmico a $950^\circ C$ durante 60 min (Derecha) Muestra B09 | |

| | |
|--|----|
| afluencia $1.5e16 \text{ Au/cm}^2$ a 1 MeV a 45° , después del tratamiento térmico a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 90 min | 66 |
| Figura 5.13 Micrografías. (Izquierda)muestra A6 afluencia $1.6e16 \text{ Au/cm}^2$ a 1 MeV a 0° , después del tratamiento térmico a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 min. (Derecha) B09 afluencia $1.5e16 \text{ Au/cm}^2$ a 1 MeV a 45° , después del tratamiento térmico a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 90 min | 66 |
| Figura 5.14: Espectros Rx. (Izquierda)muestra A6 afluencia $1.6e16 \text{ Au/cm}^2$ a 1 MeV a 0° , después del tratamiento térmico a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 min. (Derecha) B09 afluencia $1.5e16 \text{ Au/cm}^2$ a 1 MeV a 45° , después del tratamiento térmico a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 90 min | 66 |

INTRODUCCIÓN

La nanociencia lleva un poco más de 30 años de investigación exhaustiva, con un creciente interés en el estudio y aplicación de descubrir nuevos materiales, esto nos guía a buscar nuevas alternativas que nos permitan estudiar sus propiedades, a partir del refinamiento de aparatos de medición, así como distintas formas de manipulación; esto ha producido una creatividad ilimitada en este ámbito de la ciencia y sus ramificaciones.

Se justifica la apuesta en el estudio y aplicación de nuevos materiales, por el impacto tecnológico, económico, social y político que estos producen. Así que generar nuevos materiales, implica optimizar versiones de antiguos materiales, perfeccionar métodos de caracterización, producir de la manera más eficiente y con la menor pérdida de energía el mismo resultado.

Todo esto nos lleva a un punto culminante en la investigación de la nanotecnología, ¿Qué nuevos métodos puedo conseguir, haciendo rendir los antiguos métodos? Este trabajo busca alcanzar con un mismo procedimiento un resultado doble ¿será posible obtener nanopartículas en la interfaz de una película delgada de oro y el sustrato de zafiro a partir de la implantación de iones, además de garantizar la formación de nanopartículas implantadas?

OBJETIVOS

Este trabajo se propone caracterizar la formación de nanopartículas de *Au* en zafiro sintético ($\alpha - Al_2O_3$) a partir de una película delgada de *Au* que es bombardeada por iones de *Au* y *Ag*, esto causa el fenómeno de mezcla atómica entre la película delgada y el zafiro, las nanopartículas formadas en este proceso son cuasi-superficiales, introduciéndose al material unos cuantos nanómetros, a diferencia de las nanopartículas que se formarían por implantación, donde el alcance son cientos de nanómetros.

Estudiar la nucleación de nanopartículas por mezcla atómica, que se lleva a cabo en el momento de la implantación. Así mismo estudiar el crecimiento de las nanopartículas por tratamiento térmico alrededor de los 950°.

Medir dichas nanopartículas formadas por mezcla atómica por los métodos de extinción óptica y microscopía electrónica.

Medir la profundidad y la difusión de la película delgada de *Au* dentro del zafiro mediante la técnica RBS y analizar cuantitativamente con el programa RUMP la implantación de iones de *Au* y *Ag* que se lleva a cabo en el acelerador de partículas Peletrón del IFUNAM.

Evaluar el método de mezcla atómica para generar nanopartículas optimizando los recursos que se poseen, es decir, a partir del procedimiento de implantación de iones (una técnica ardua y cara) hacer distintos procedimientos a la par, para el ahorro y eficacia de la energía suministrada.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Medir a escalas nanométricas es un reto fundamental al hablar de nanociencia, los materiales sometidos a implantación sufren daños que pueden ser despreciables, importantes o hasta útiles, dependiendo de las escalas que se manejen, la cantidad producida, la homogeneidad, las características que presenten ciertas condiciones, etcétera.

En este trabajo el daño no es lo interesante, pero es una de las razones fundamentales por la que se genera la mezcla atómica, por esto mismo se puede decir que la fina manipulación del daño producido, por medio de elegir los iones, la energía de implantación, la afluencia, el ángulo y otras variables, será indispensable para obtener una mezcla atómica adecuada para cumplir la necesidad de formar núcleos en la interfaz de la película delgada de *Au* y el zafiro.

Los plasmones de superficie de las nanopartículas de *Au* y *Ag* ya está bien caracterizados para distintas variables y con distintas teorías, sin embargo puede haber factores por los cuales estos plasmones se vean afectados y no coincidan del todo con la teoría, por ejemplo, la no homogeneidad del medio dieléctrico, cambio en el índice de refracción, tamaños no uniformes en las nanopartículas, elementos contaminados, productos de aleaciones, etcétera.

Uno de los retos de este trabajo es comparar los cambios sufridos de las nanopartículas de *Au* y *Ag* implantadas con la presencia de la película delgada de oro y además caracterizar las nanopartículas superficiales formadas por mezcla atómica.

El tiempo estimado del tratamiento térmico para la formación de nanopartículas aún no es preciso, más aun tomando en cuenta las distintas condiciones en las que se encuentran los átomos implantados y los que están en la interfaz.

ESTRUCTURA DE LA TESIS

Este trabajo está dividido en seis capítulos.

El Capítulo 1 nos introduce a los conceptos generales que son fundamentales para entender la física del experimento, son básicamente los procesos que se llevan a cabo en la interacción de iones acelerados en un medio sólido.

El Capítulo 2 nos introduce a las definiciones de fenómenos más específicos en la interacción ion-materia, utilizados para fundamentar esta tesis, este capítulo se compone de tres subpartes: la primera es la explicación del proceso de erosión iónica, la segunda detalla el concepto y la medición de la *mezcla atómica* y por último la tercera parte se concentra en el proceso de *nucleación y crecimiento de nanopartículas*, el tema estrella de este trabajo.

El Capítulo 3 habla de las técnicas de análisis que fueron utilizadas para caracterizar, cuantificar, sustentar y comparar los conceptos teóricos anteriormente mencionados, estas técnicas dan validez al experimento y dan muestra de los grandes avances que se han hecho para caracterizar materiales en tamaños nanométricos, empatando la teoría con variables asertivas del experimento, pero también dan cuenta de lo que falta por mejorar, ya que la experimentación está envuelta en variables que la teoría discrimina.

El Capítulo 4 explica el proceso experimental, expone el funcionamiento de los equipos y programas manipulados y desarrolla los pasos a seguir para que este experimento pueda ser reproducido o mejorado si en otra ocasión se requiere. Los equipos utilizados fueron: el acelerador Peletrón del IFUNAM,

El Capítulo 5 expone el análisis de resultados y la discusión de los mismos, se presentan imágenes y gráficas que ilustran lo que se obtuvo en los experimentos y programas, dando así las herramientas al lector de un análisis propio, las ilustraciones elegidas son las que mejor ilustran el comportamiento esperado. Las tablas y gráficas incluyen todos los valores obtenidos en el experimento para no dar una visión sesgada o preferente. La discusión pone en evidencia lo que se esperaba en cada análisis y compara con lo que realmente se obtiene, logrando un trabajo de investigación que genera nuevas dudas y sugerencias para continuar con el tema.

El Capítulo 6 expone las conclusiones para facilitar al lector los resultados de la investigación.

1 Capítulo 1: CONCEPTOS BÁSICOS

En este capítulo se habla brevemente de los fenómenos más importantes y generales ocurridos al irradiar un material con iones, para ello se define al proyectil (haz incidente) cuando éste colisiona con el material (blanco), algunos iones penetran en el material y otros regresan dispersados. Primeramente se explica el poder de frenado debido a los electrones y núcleos del material, el cual superficialmente da lugar al proceso de erosión iónica por el desprendimiento de los átomos; aquellos iones que traspasan la superficie se van deteniendo al seguir chocando con los átomos, hasta haber perdido toda su energía y tener un alcance dentro del material.

1.1 PODER DE FRENADO

El poder de frenado S (Flewitt, 2003), define la profundidad a la que los iones penetran un material. El poder de frenado disminuye al aumentar la energía E de los iones o el aumento en su densidad atómica. Los iones se detendrán en un intervalo de distancias. La distancia de penetración x se define normalmente como el alcance promedio en el perfil de la implantación, es decir, la distancia de frenado para el mayor número de iones.

$$S = -\frac{dE}{dx} \quad (1.1)$$

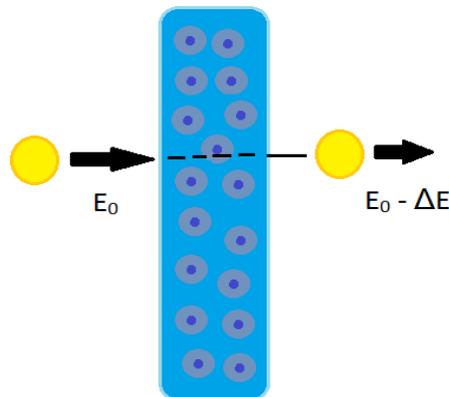


Figura 1.1: Esquema que ilustra la pérdida de energía del proyectil al pasar por un medio. Se representan los núcleos con puntos oscuros y la nube de electrones con el círculo alrededor.

Podemos observar en la Figura 1.2 como después de atravesar una distancia x tendrá una energía $E(x)$, el frenamiento como función de la profundidad:

$$E(x) = E_0 + \int_0^x \left(-\frac{dE}{dx}\right) dx \quad (1.3)$$

Para una profundidad x en el blanco se debe conocer $\frac{dE}{dx}(x)$:

$$\Delta E = \int_0^x \left(-\frac{dE}{dx}\right) dx \quad (1.6)$$

Sin embargo generalmente se conoce el frenado en función de la energía:

$$\Delta x = \int_{E_0}^E \left(-\frac{dE}{dx}\right)^{-1} dE \quad (1.7)$$

Así se puede saber la distancia recorrida por el ion, puesto que es el área bajo la curva $\left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1}$

En la transferencia de energía de un ion que atraviesa un material, se distinguen dos tipos de procesos: la interacción del ion incidente con los núcleos del blanco (frenado nuclear) y la interacción con los electrones del material (frenado electrónico). El ion inmediatamente después de atravesar una distancia dx dentro del blanco, habrá perdido cierta caga de energía dE por cada contribución.

$$S = S_n + S_e = \left(-\frac{dE}{dx}\Big|_n\right) + \left(-\frac{dE}{dx}\Big|_e\right) \quad (1.2)$$

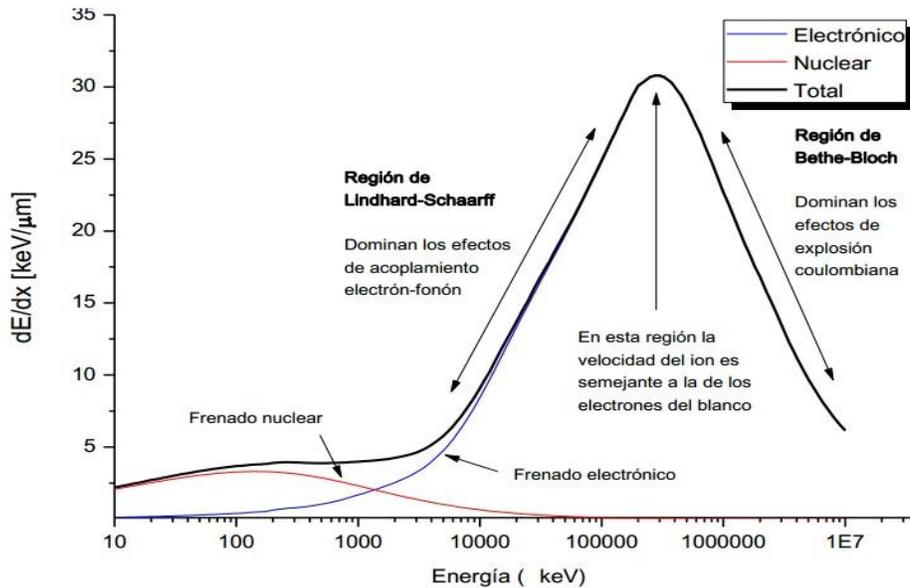


Figura 1.2: Poder de frenado nuclear (curva roja), electrónico (azul) y total (negro) en función de la energía incidente de los iones. (García H., 2013)

A bajas energías (KeV) el poder de frenado nuclear es más significativo, mientras que a altas energías (MeV) el poder de frenado electrónico es mayor (Alford, 2007) como se muestra en la Figura 1.2.

1.1.1 PODER DE FRENADO NUCLEAR

El frenado nuclear S_n es significativo, cuando la velocidad del ion incidente es pequeña (KeV), la masa de los iones es comparable con la masa de los núcleos atómicos del blanco, lo que provoca una mayor desviación en la trayectoria del ion en cada colisión. El proyectil cede gran parte de su energía a los átomos del blanco, como resultado los átomos del material se pueden desplazar, creando un desorden estructural, expulsando los átomos de su lugar original para generar huecos y átomos intersticiales, producto de las colisiones.

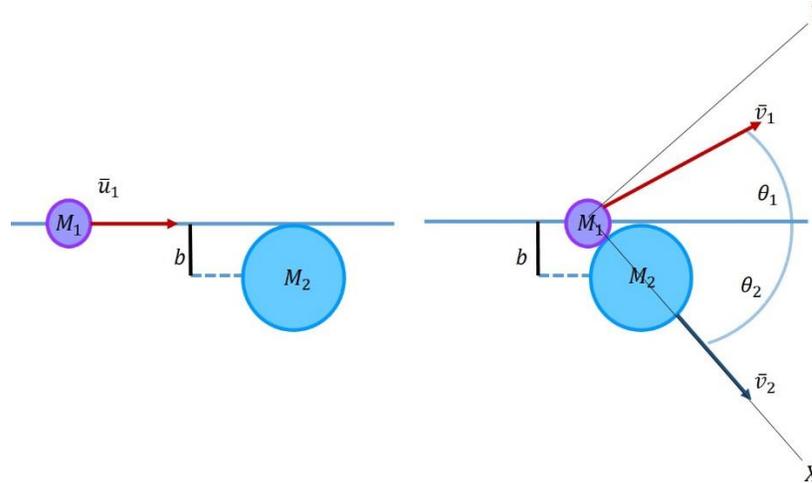


Figura 1.3: Se muestra una colisión típica entre dos cuerpos con un parámetro de impacto b . El ion incidente es desviado a un ángulo θ_1 .

En 1913 Bohr deduce una expresión para la pérdida de energía de una partícula cargada con consideraciones clásicas, para una partícula pesada con carga Z_1e , masa M_1 y velocidad v_1 que pasa, colisiona con un átomo de masa M_2 a una distancia b (Figura 1.2), por lo que definimos el poder de frenado nuclear o tasa de pérdida de energía nuclear (Alford, 2007), como la energía perdida por una partícula en movimiento, debido a las colisiones elásticas coulombianas con los núcleos por unidad de longitud recorrida en el objetivo.

$$-\frac{dE}{dx}\Big|_n = N \left[\frac{4\pi(Z_1Z_2e^2)^2}{M_2v_1^2} \right] \ln \frac{b_{max}}{b_{min}} \quad (1.8)$$

donde M_2 es la masa del átomo del blanco, b_{min} representa al parámetro de impacto mínimo con el cual se da la máxima transferencia de energía T_{max} a un átomo en una colisión frontal (Alford, 2007):

$$T_{max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \quad (1.9)$$

donde E es la energía del proyectil y M_1 la masa del átomo del proyectil, entonces b_{min} se convierte en:

$$b_{min} = \frac{2Z_1Z_2e^2}{vp} E \quad (1.10)$$

Mientras que para b_{max} (el parámetro de impacto máximo) involucra la energía E_d (energía de desplazamiento) con la siguiente expresión:

$$b_{max} = \frac{2Z_1e^2}{\sqrt{2M_2v_1^2E_d}} \quad (1.11)$$

1.1.2 PODER DE FRENADO ELECTRÓNICO

El ion al moverse en el material, también pierde energía al interactuar con los electrones, que son excitados o expulsados del átomo según la energía del ion, por lo que el poder de frenado electrónico, se describe bajo interacción coulombiana y colisiones inelásticas. Dado que el radio del núcleo es mucho menor que el radio del átomo, la interacción del ion con los electrones es dominante a energías más altas. No obstante, la masa del ion es mayor que la masa del electrón, por lo que la interacción electrónica no produce desviación significativa en su trayectoria.

El intervalo de altas energías es de $(0.5 - 5.0) \text{ Mev}$, en estos casos la energía del ion es comparable o mayor que la velocidad del electrón orbital. Ya en 1913 Bohr calculó el poder de frenado clásicamente, interacción ion-electrón, con $v_0 = \frac{Z_1 e^2}{h}$ (velocidad de Bohr). Y en 1931 Bethe-Bloch, hizo el cálculo de manera cuántica, obteniendo la siguiente ecuación:

$$-\frac{dE}{dx}\Big|_e = NZ_2 \left[\frac{4\pi(Z_1 e^2)^2}{m_e v^2} \right] \ln \frac{2m_e v^2}{I} \quad (1.12)$$

donde m_e es la masa del electrón, v es la velocidad del proyectil e I es la energía promedio del electrón (generalmente $10Z_2 \text{ eV}$ (Nastasi, 2006)). Es importante subrayar que en el cálculo de la expresión anterior existen dos contribuciones: una debida a las colisiones directas entre el ion y los electrones y otra debida a la transferencia de energía a distancia por resonancia, ambas de magnitudes similares. (Crespo S. A. , 1991).

1.2 ALCANCE

El proyectil penetra en el material con energía E_0 va frenando gradualmente hasta detenerse, si el material es lo suficientemente grueso, el ion queda implantado en él a una distancia R_L (alcance lineal), su trayectoria es tridimensional de carácter aleatoria gracias a las desviaciones por el frenado nuclear y electrónico por lo que no hay dos trayectos iguales; el proceso de frenado es estocástico, por lo que R_p (alcance proyectado) es el valor esperado de la mayor profundidad de penetración alcanzada por la partícula en su dirección inicial (Attix, 1986), es decir, la proyección del vector R_L en R_p representa la distancia media a la que quedan implantados los iones.

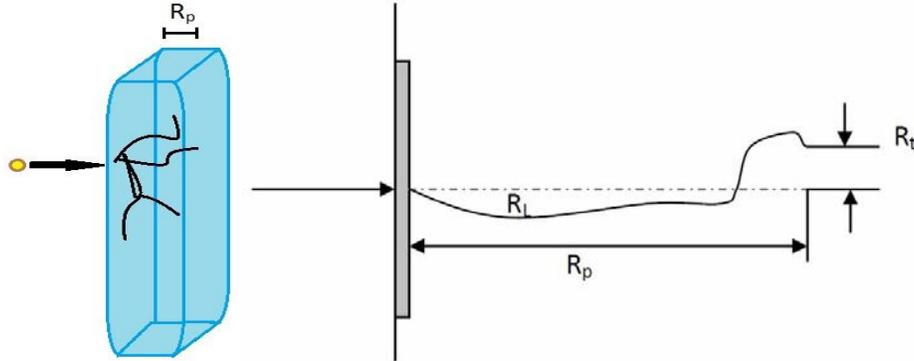


Figura 1.4: Izquierda: representación de alcance proyectado (R_p) en un material tridimensional. Derecha: representación del alcance lineal (R_L), alcance proyectado (R_p) y alcance transversal (R_t)

El alcance lineal es dependiente de la energía incidente, a mayor energía E_0 del proyectil, mayor alcance. Su relación con el poder de frenado es:

$$E_0 = \int_0^{R_p} \left(-\frac{dE}{dx} \right) dx \quad (1.13)$$

O equivalente:

$$R_p(E_0) = \int_{E_0}^0 \left(-\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (1.14)$$

Si la distribución de los iones implantados es una curva gaussiana, el centro es R_p . La desviación estándar $\sigma = \Delta R_p$ (en cm) de la distribución se llama "stragglings".

Por lo anterior podemos escribir la distribución de profundidad o concentración $C(x)$ (en átomos/cm³) de los átomos implantados como función de la profundidad de la siguiente forma:

$$C(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.15)$$

Donde Φ (en átomos/cm²) es la cantidad total de iones implantados (por unidad de área). Suponiendo que todos los iones quedaron implantados en el sustrato, la relación de la dosis implantada con la distribución de los iones es:

$$\Phi = \int_{-\infty}^{\infty} C(x) dx \quad (1.16)$$

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

$$C(R_p) \equiv C_p = \frac{\Phi}{(2\pi)^2 \sigma} \quad (1.17)$$

1.3 FACTOR CINEMÁTICO

El factor cinemático de dispersión, proporciona información sobre la masa del átomo del blanco. Cuando un haz de iones monoenergético generalmente más ligero que el blanco, es retrodispersado como resultado de la interacción con la muestra, entonces se puede detectar y analizar.

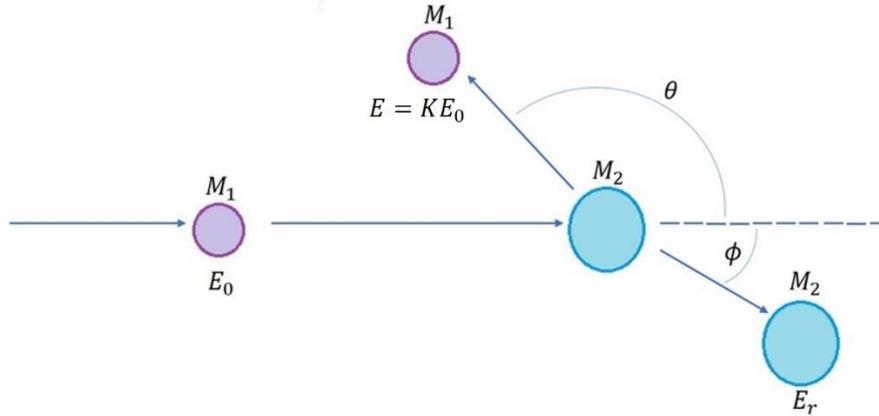


Figura 1.5: Representación de una colisión elástica, entre un proyectil de masa M_1 , velocidad v y energía E_0 y el átomo del blanco de masa M_2 inicialmente en reposo, en el sistema de referencia del laboratorio.

El ion de masa M_1 se mueve a velocidad v constante y colisiona con los núcleos en reposo de M_2 , se transfiere energía de manera elástica, aplicando los principios de conservación de la energía y momento lineal. Para los iones dispersados por la superficie se tiene la siguiente expresión:

$$E = KE_0 \quad (1.18)$$

donde $E_0 = \frac{1}{2}M_1v^2$ es la energía del ion incidente y K el llamado factor cinemático.

Tenemos entonces que:

$$E_0 = E + E_r \quad (1.19)$$

$$\sqrt{2M_1E_0} = \sqrt{2M_1E} \cos \theta + \sqrt{2M_1E_r} \cos \phi \quad (1.20)$$

$$0 = \sqrt{2M_1E_0} \sin \theta + \sqrt{2M_1E_r} \sin \phi \quad (1.21)$$

Los valores de las velocidades y energías se determinan en función de los ángulos dispersados θ y de retroceso ϕ , como se ilustra en la Figura 1.4, definiendo así el factor cinemático como:

$$K = \frac{E}{E_0} = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (1.22)$$

1.4 SECCIÓN EFICAZ

La sección eficaz $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)$ está asociada a la probabilidad de que el proyectil interactúe con la muestra por un determinado proceso, como la ionización de los átomos bombardeados, la pérdida de energía del proyectil, una reacción nuclear o en nuestro caso la dispersión de la partícula. La probabilidad de que ocurra este evento en particular entre el proyectil y un núcleo del blanco, está relacionada con la distribución de los átomos en la muestra; en general definimos un blanco con N_s centros dispersores (densidad atómica) por unidad de área.

Para calcular la probabilidad de que el ion sufra una dispersión entre un ángulo θ y $\theta + d\theta$ respecto a la dirección de incidencia, se coloca un detector contando cada partícula dispersada que subtende a un ángulo sólido $d\Omega$ (Figura 1.5). Sea Q_D , el número de partículas detectadas y Q el número de partículas incidentes totales, entonces la sección eficaz diferencial es:

$$\left[\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}\right] d\Omega N_s = \frac{Q_D}{Q} \tag{1.23}$$

Donde $\left[\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}\right]$ es la contribución de cada centro dispersor (Crespo S. A. , 2014). Esta definición supone que el espesor de la muestra es muy delgada y por tanto la pérdida de energía de los iones es pequeña, de tal modo que la energía es prácticamente la misma en cualquier profundidad del material (Muñoz O., 2002).

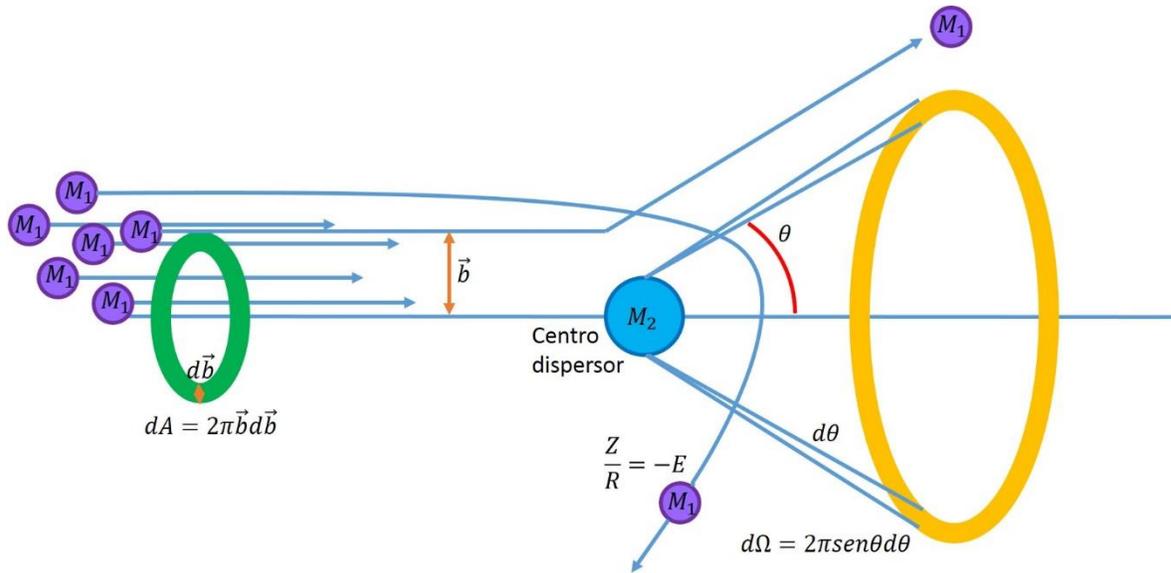


Figura 1.6: Dispersión y retrodispersión de partículas por un centro de fuerzas.

En la espectroscopía de retrodispersión, el ángulo sólido del detector es pequeño, por lo que la sección eficaz es muy definida, del orden de 1×10^{-2} steradianes, se puede definir la sección eficaz diferencial promedio $\sigma(\theta)$ como (Alford, 2007):

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{\Omega} \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \tag{1.24}$$

donde $\sigma(\theta)$ es la sección eficaz. Para un detector pequeño de área A , a una distancia l del blanco el ángulo sólido está dado por $\frac{A}{l^2}$. Para este tipo de detectores (Ω pequeño) $\sigma \rightarrow d\sigma/d\Omega$.

Cuando el potencial repulsivo es colombiano entonces las colisiones son elásticas y la sección eficaz diferencial se expresa en la forma general en el sistema centro de masa:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot 4E \sin^2 \frac{\theta}{2}} \right)^2 \quad (1.25)$$

Donde Z_1 y Z_2 son los números atómicos del proyectil y del blanco respectivamente. Enfatizando que la sección eficaz aumenta con el cuadrado de los números atómicos y disminuye con el aumento de la energía del ion, al medir la sección eficaz con respecto al sistema del laboratorio obtenemos (Mayer, 2003):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot 4E \sin^2 \frac{\theta}{2}} \right)^2 \frac{[(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta]^2}{M_2 (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}} \quad (1.26)$$

1.5 DAÑO

En los subtemas anteriores hemos visto los efectos generales que le ocurren al ion cuando se introduce en un material, a continuación se describen los efectos de la implantación sobre el material

La irradiación en sólidos produce defectos en forma de desplazamientos atómicos metaestables que pueden ser permanentes. Tales desplazamientos se producen por la transferencia directa de momento de uno de sus iones del haz incidente a uno o más de sus núcleos en la muestra, conocidos como PKA (*Primary Knock-on Atom*). Los PKA son capaces a su vez de desplazar otros núcleos los cuales se conocen como SKA (*Secondary Knock-on Atom*), los cuales pueden desplazar a otros núcleos y así sucesivamente, creando una cascada de colisiones atómicas.

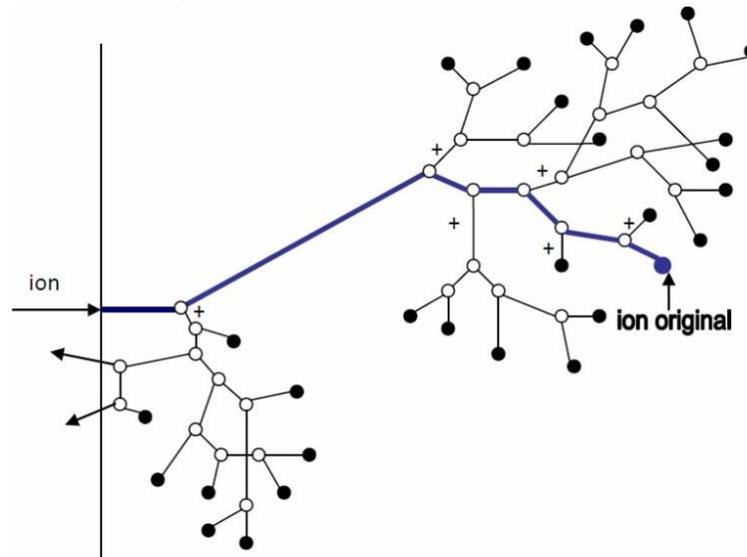


Figura 1.7 Representación de una cascada de desplazamientos. La trayectoria del ion original se indica con una línea azul. Las demás trayectorias se atribuyen a los átomos desplazados en el material. Los círculos blancos son vacantes atómicas, los círculos en negros son las posiciones finales de los átomos desplazados. La cascada constituye una región rica en vacancias rodeada de una zona rica en intersticiales.

Los desplazamientos ocurren siempre y cuando la energía transferida al núcleo sea mayor a la energía de desplazamiento, la cual es característica del tipo del material y generalmente es isotrópica en el mismo (Rickards-Campbell, 2001) (Hellborg, 2009). Tal como se muestra en la Figura 1.6 los desplazamientos forman vacantes, átomos intersticiales y otros tipos de desorden en la región alrededor de la traza del ion (Nastasi M., 1996).

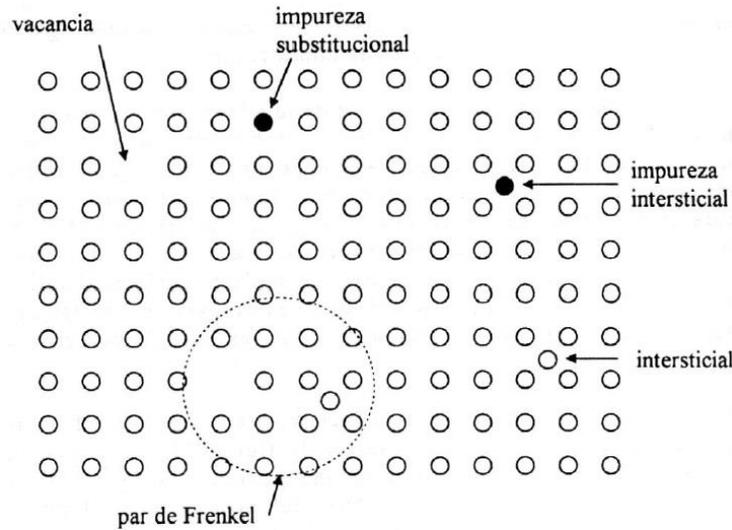


Figura 1.8: Tipos de daño causados por irradiación con iones (Nastasi M., 1996)

La energía de desplazamiento E_d , es la energía que se debe transmitir al átomo del blanco para producir un desplazamiento permanente, es decir, que no exista recombinación. La E_d depende de la composición del material, la dirección de colisión, las condiciones estructurales y la temperatura.

Definimos una función de desplazamiento $P_d(E)$, como la probabilidad de generar un traslado al transferirse energía E . Idealmente $P_d(E)$ estaría representada por una función escalón para un valor preciso E_d , como se muestra en la Figura 1.8. No obstante, debido a que la energía enlace del átomo depende de sus propias condiciones., estadísticamente $P_d(E)$ real tendrá un cambio más suave en torno al escalón.

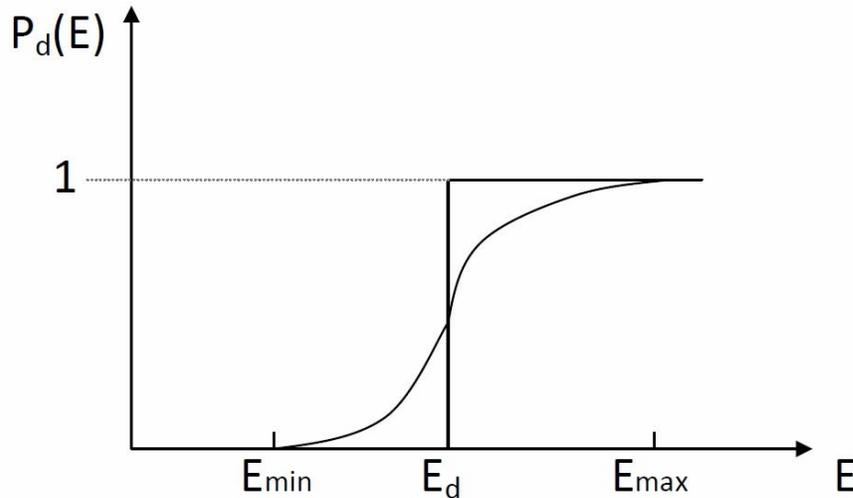


Figura 1.9: Una función escalón con valor E_d y la representación de la función de desplazamiento.

De esta manera se establece una región en donde si $E < E_{min}$ no puede haber desplazamiento: y otra en que si $E < E_{max}$ siempre es posible el desplazamiento y por tanto su valor será constante e igual a 1 (Nastasi M., 1996). Análíticamente $P_d(E)$ puede expresarse como:

$$P_d(E) = 1 - \frac{1}{C_e^{-C(E-E_d)/T} + 1} \tag{1.27}$$

en dónde T es la temperatura del sólido y C una constante.

También, la función (1.27) puede expresarse con ayuda de una *función error* o *función de error de Gauss*, utilizada en la Ley de Fick, la cual describe el fenómeno de difusión en el que inicialmente no existe equilibrio térmico. Desde una perspectiva macroscópica la difusión depende del tiempo, por lo que se puede conocer a qué velocidad ocurre la difusión, velocidad de la transferencia de masa. Esta velocidad se expresa como el flujo de difusión J , definida como la masa. (Callister, 2007)

Existe gran interés en el estudio de daños producidos en los materiales por la radiación, esta cantidad es $\langle N_d(E) \rangle$ el número promedio de átomos desplazados en una cascada producido por un PKA de energía E , conocida como *función de desplazamiento* o *función de daño*.

El cálculo más simple de la función de daño, se basa en el modelo de esfera rígida de Kinchin y Pease de 1955. Este modelo necesita ciertas condiciones para su validez (Muñoz O., 2002):

- a) Las colisiones deben ser entre átomos parecidos.
- b) Existe una probabilidad de transferir energía durante el proceso de colisión, determinada por una esfera rígida
- c) La cascada se crea por una secuencia de colisiones de dos cuerpos.
- d) Todas las colisiones son elásticas, es decir, únicamente procesos nucleares intervienen, ignorando el frenado electrónico.
- e) La energía necesaria para desplazar un átomo es despreciable para la energía de colisión binaria, que transfiere energía cinética al átomo golpeado.
- f) El arreglo de los átomos es al azar y los efectos producidos debido a la estructura del cristal es despreciable.
- g) Un átomo de la red que recibe menor energía cinética E_d no es desplazado. Igualmente si un átomo impactado emerge de una colisión con $E < E_d$ no comás a la cascada. Y los átomos que han recibido energía entre E_d y $2E$ son desplazados pero no pueden por sí mismos incrementar el número total de desplazamientos.

La función de daño total del PKA según Kinchin-Pease se considera de la siguiente forma:

$$\text{Si } E < E_d \quad N_d(E) = 0 \quad (1.28)$$

$$\text{Si } E_d \leq E \leq 2E_d \quad N_d(E) = 1 \quad (1.29)$$

$$\text{Si } 2E_d \leq E < E_c \quad N_d(E) = \frac{E}{2E_d} \quad (1.30)$$

$$\text{Si } E < E_c \quad N_d(E) = \frac{E_c}{2E_d} \quad (1.31)$$

La ecuación (1.28) corresponde al caso en que no hay suficiente energía inicial para producir desplazamientos. La ecuación (1.29) se la correspondiente a la función de desplazamiento $P_d(E)$ cuando alcanza la energía para producir un desplazamiento. De ahí en adelante, se supone que $N_d(E)$ es lineal con E , e igual al promedio de la energía transferida $\frac{E}{2}$ dividido entre la energía de desplazamiento.

Finalmente, a partir de cierta energía de corte E_c , impuesta por Kinchin-Pease, para adecuar la pérdida de energía del electrón debido a los PKA's a energías altas (KeV), se ha observado que es constante.

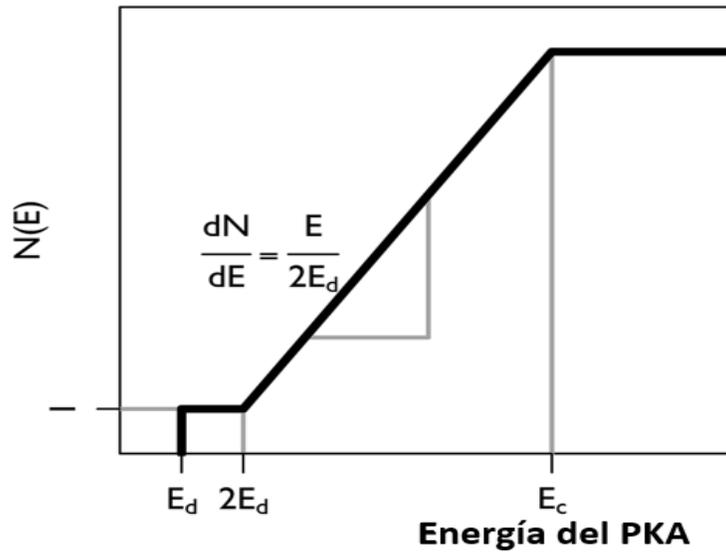


Figura 1.10 Gráfica del número de átomos desplazados en la cascada como una función de la energía E del PKA, según el modelo de Kinchin-Peace (Muñoz O., 2002)

Para el caso en que se toma en cuenta el frenado electrónico, usando una interacción real del potencial atómico para describir dichas interacciones atómicas, se tiene el modelo de Kinchin-Peace modificado:

$$\text{Si } 0 < E < E_d \quad N_d(E) = 0 \quad (1.32)$$

$$\text{Si } E_d \leq E \leq \frac{2E_d}{0.8} \quad N_d(E) = 1 \quad (1.33)$$

$$\text{Si } \frac{2E_d}{0.8} \leq E < \infty \quad N_d(E) = \frac{0.8F_d}{2E_d} \quad (1.34)$$

Donde F_d se refiere comúnmente a la energía de desplazamiento o daño, que tiene que ver con el frenado nuclear, mientras que el factor 0.8 se calculó teóricamente con simulaciones de cómputo por Kinchin-Peace.

2 Capítulo 2: EFECTOS ESPECÍFICOS POR IMPLANTACIÓN

Este capítulo nos introducirá más profundamente a los procesos de erosión iónica, mezcla atómica y nucleación de nanopartículas, estos conceptos se enfatizan ya que son medulares para caracterizar el experimento, este trabajo se distingue por tener una película delgada sobre el sustrato (blanco), ambas, tanto la película como el sustrato sufrirán una serie de faces, las cuales modificaran su estructura.

2.1 EROSIÓN IÓNICA (SPUTTERING YIELD)

La erosión iónica es la expulsión en cascada de los átomos que se encuentran más próximos a la superficie del material, causado por el bombardeo de iones. Esto depende del tipo de ion y la composición del material. La erosión iónica Y , se define como la cantidad de átomos expulsados N_s por cada ion incidente ϕ :

$$Y = \frac{N_s}{\phi} = \frac{N_0 - N_r}{\phi} \quad (2.1)$$

donde N_0 son los átomos totales en la superficie y N_r los átomos restantes.

La erosión iónica depende de la masa del proyectil como la del blanco, de la energía de bombardeo, de la dirección de los iones incidentes con respecto a la normal de la superficie del material, de la estructura cristalina del blanco y de la temperatura (Nastasi M., 1996).

La erosión iónica es comúnmente tratada como función de la energía de incidencia del proyectil, los átomos eyectados son aquellos átomos superficiales que reciben una cantidad de momento y energía suficientes como para romper sus enlaces, los iones incidentes perderán su energía cinética debido a las colisiones con los átomos del blanco y éstos, a su vez, provocaran el desplazamiento de átomos vecinos a través de nuevas colisiones generando así lo que se denomina como *cascada de colisiones*. Los resultados más importantes de tal análisis se engloban en la teoría de Sigmund (Sigmund, 1969), a bajas energías se representa como:

$$Y = \Lambda F_d(E_0) \quad (2.2)$$

donde F_d es la densidad de energía depositada en la superficie que depende del proyectil y su ángulo de incidencia como la energía de ligadura superficial y Λ contiene todas las propiedades del material.

$$F_d(E_0) = \alpha N \left(\frac{dE}{dx} \right)_n \quad (2.3)$$

donde la constante $\alpha = \alpha \left(\frac{m_2}{m_1} \right) \cong 0.25$ se aproxima del potencial de Thomas-Fermi para describir la dispersión elástica de los átomos, la relación de masa $\frac{m_2}{m_1}$ representa la fracción de energía que escapa del material.

$$\Lambda \cong \frac{0.042}{NU_0} \left[\frac{\text{Å}}{eV} \right] \quad (2.4)$$

2.2 MEZCLA ATÓMICA (ION BEAM MIXING)

Ya antes se ha mencionado a manera de daño las colisiones PKA, SKA, TKA, etc., este proceso explica la remoción de los átomos dentro del material logrando después de una cierta cantidad de colisiones una reestructuración del material, es decir, que el material incidente y el sustrato estarán aleatoriamente combinadas, con cierta distribución, a esto lo conocemos como mezcla atómica.

Como ya se ha ilustrado en la Figura 1.6, las cascadas colisionales, son cascadas muy densas las cuales poseen un volumen limitado, donde los átomos están temporalmente en movimiento simultaneo, a este proceso se le conoce como “*spike*” (*punzón*). (Muñoz O., 2002)

La distribución espacial de daños de irradiación está determinada por la distancia promedio o *camino libre medio* λ_d que tiene una partícula energética E entre desplazamientos de colisiones con átomos del sustrato, se define como:

$$\lambda_d = \frac{1}{N\sigma(E)} \quad (2.5)$$

Donde N es la densidad atómica del sustrato y $\sigma(E)$ es la sección eficaz total de colisión. Esta ecuación calcula el espacio medio entre defectos para un proyectil de energía E .

El tiempo que le toma al ion o PKA con energía E en llegar al reposo final de su alcance, es el tiempo necesario para formar un *spike de desplazamiento*, esto se describe como:

$$t = \int_0^E \frac{dE}{vNS_n(E)} \cong \frac{R(E)}{2v} \quad (2.6)$$

donde $v = \left(\frac{2E}{M}\right)^{1/2}$ es la velocidad del ion, $S_n(E) = \left.\frac{1}{N} \frac{dE}{dx}\right|_n$ es la sección eficaz del frenado nuclear (en $eVcm^2/\text{átomos}$) y $R(E)$ es el alcance del ion (Nastasi M., 1996).

En esta tesis el ion de Au^{2+} tiene una masa $M = 197$ con energía de $1.5 MeV$ y $2 MeV$, recordamos que $1 uma = 931.5 \frac{MeV}{c^2}$.

Cuando todos los átomos desplazados estando en movimiento alcanzan un punto donde tienen la energía insuficiente para causar más desplazamientos, la formación del *spike de desplazamiento* llega a su fin. En este punto la energía debe estar compartida entre los átomos vecinos y disipándose como vibraciones de red o “calor”.

El tiempo de enfriamiento t_0 para un *spike* térmico de radio extremadamente pequeño está dado por:

$$t_0 = \frac{r^2}{4D_t} \quad (2.7)$$

donde D_T es la difusividad térmica del blanco.

Con esta ecuación se calcula un posible estado de equilibrio termodinámico, que se localiza en aproximadamente $1 \times 10^{-12} s$, es decir, puede resultar un estado de equilibrio dinámico, cuando la distribución de energía de vibración comienza a aproximarse a una función de distribución de velocidades Maxwell-Boltzman (Díaz Peña, 1979).

Al periodo de calentamiento de la red es conocido como *spike térmico (punzón térmico)* de la cascada de colisión, y puede existir varios segundos antes de enfriarse a la temperatura ambiente. Una vez establecido el equilibrio dinámico, el calor local y la temperatura disminuye. Para una distribución de energía de Maxwell-Boltzman, la temperatura T está relacionada a la densidad de energía media de depósito $\bar{\theta}_D$, dada en el *spike* por:

$$\bar{\theta}_D = \frac{3}{2} k_B T \quad (2.8)$$

donde k_B es la constante de Boltzman.

El tiempo de enfriamiento, t_0 , para un *spike* térmico de radio r es extremadamente pequeño y puede ser calculado por:

$$t_0 \cong \frac{r^2}{4D_T}$$

donde D_T es la efusividad térmica del blanco (Nastasi M., 1996)

2.2.1 MEZCLA ATÓMICA INDUCIDO POR HAZ DE IONES.

La función de perfil de concentración del sistema bicapa, $C(x, t)$, está dada por la solución de la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.9)$$

Donde D es el coeficiente de difusión.

Con las condiciones a la frontera dadas por:

$$C(x0) = C_0 \quad \text{si } x \geq 0 \quad (2.10)$$

$$C(x0) = 0 \quad \text{si } x < 0 \quad (2.11)$$

Se tiene la solución del perfil de concentración para un flujo infinito. Para el caso de un sistema bicapa el origen $x=0$ se coloca en la interface, teniendo como solución de la ecuación (2.8), el perfil de concentración $C(x)$ para la profundidad x de un sistema bicapa, ajustada a una función de error de ancho 2σ está dada por:

$$C(x) = C_0 \left(1 - \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{(x-d)}{2\sigma}} e^{-z^2} dz \right) \quad (2.12)$$

Donde C_0 es la concentración inicial a un tiempo t_0 , d es la posición de interfase tomando el espesor de la capa superior y σ es la desviación estándar.

El *modelo balístico* de Sigmaud y Gras-Martí (Sigmud, 1980) describe al mezclado atómico como consecuencia de colisiones entre esferas rígidas. De acuerdo con este modelo la mezcla atómica de dos materiales es proporcional a la cantidad de radiación, por lo tanto el cambio en la varianza σ^2 del perfil de concentración del sistema bicapa, es proporcional a la energía depositada F_D , cuya expresión es:

$$\Delta\sigma_{bal}^2 = \frac{\Gamma_0}{3\rho} = D \frac{R_c^2}{E_d} F_D \Phi \quad (2.13)$$

donde $\Gamma_0 = 0.608$ es un parámetro adimensional, ρ es la densidad atómica promedio en la interface, E_d es la energía de desplazamiento umbral, R_c es la distancia de separación mínima de un par de Frenkel y Φ es la afluencia iónica. Remarquemos que este modelo únicamente depende de las propiedades cinemáticas del material y no de las propiedades termodinámicas del sistema, siendo el parámetro más importante la energía depositada F_D .

Experimentalmente se encuentra que en la mayoría de los sistemas bicapa, las medidas de las tasas de mezclado se elevan diez veces o más por las predichas balísticamente, por lo que se propone una difusión transitoria en un *spike térmico*. Tal proceso de difusión puede estar basado en la fuerza motriz química y de hecho se encuentra un aumento en la cantidad de mezclado debido al incremento de la afinidad termodinámica en sistemas bicapa con iguales respuestas balísticas para el mezclado atómico, es decir, que sus parámetros se aproximan a las interacciones ion-sólido: densidad atómica, número atómico y masa atómica.

Cheng (Cheng, 1990), usando teoría de fractales determinó que un número atómico promedio $\bar{Z} > 20$, era una condición necesaria para la formación del *spike térmico*. En el modelo de Johnson y colaboradores, consideran un *spike térmico global* formado por el paso del ion, dando lugar a la difusión. La estimulación de la fuerza de mezclado en los sistemas bicapa está fuertemente influenciado por factores termodinámicos, siendo notables el calor de mezclado negativo ΔH_{mez} y la energía de cohesión ΔH_{coh} . En este modelo la energía depositada F_D , tiene una dependencia al cuadrado, que se expresa como:

$$\frac{\Delta\sigma^2}{\Delta\Phi} = \frac{1}{2} \frac{k_1 F_D^2}{\rho^{5/3} (\Delta H_{coh})^2} \left(1 + k_2 \frac{\Delta H_{mez}}{\Delta H_{coh}} \right) \quad (2.14)$$

Donde Φ , σ^2 y ρ se definen en la ecuación (2.12), K_1 y K_2 , son parámetros de ajuste, cuyo valor experimental encontrado es: $k_1 = 0.0035 nm$ y $k_2 = 27.4$ y ΔH_{coh} es la energía de cohesión del sistema bicapa.

Por otra parte, diversos autores propusieron la formación del *spike térmico local* donde F_D depende linealmente, uno de esos modelos fue propuesto por Bolse (Borse, 1994), cuya ecuación, cambia por un factor de $\bar{Z}^{1.77}$ el número atómico promedio del sistema bicapa, es:

$$\frac{\Delta\sigma^2}{\Delta\Phi} = \frac{1}{2} \frac{k_1 \bar{Z}^{1.77} F_D^2}{\rho^{5/3} (\Delta H_{coh})^2} \left(1 + k_2 \frac{\Delta H_{mez}}{\Delta H_{coh}} \right) \quad (2.15)$$

Ahora $K_1 = 2.7 \times 10^{-7} nm^3 KeV$ y $K_2 = 50$, con los demás parámetros ya mencionados.

Borse también predijo que a altas densidades de depósito de energía, se podría producir la formación de *spikes térmicos globales*, Borse calculó la energía de depósito crítica $F_{D_{cr}}$, para la transición de un *spike térmico local* a uno global:

$$F_{D_{cr}} = k_m \rho \frac{Z_1 Z_2}{Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23}} \frac{M_1}{M_1 + M_2} \quad (2.16)$$

Donde $k_m = 3.2 \times 10^{-4} nm^2 KeV$ es una constante empírica. Sin embargo esta transición no ha sido confirmada, debido a que no es fácil alcanzar la energía de depósito arriba del valor crítico.

El modelo de *spike térmico* propone que el calor del *spike* cilíndrico producido durante la irradiación por iones pesados, inducen a los átomos a saltar y cruzan hacia las fronteras del "grano".

2.3 NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS

La nucleación y el crecimiento de nanopartículas, se describe por medio del parámetro de supersaturación $S(t)$ definido como:

$$S(t) = \frac{C(t) - C_{\infty}}{C_{\infty}} \quad (2.17)$$

Donde $C(t)$ es la concentración del soluto a un cierto tiempo t y C_{∞} es la solubilidad del *bulto*. Ya que la implantación de iones es un proceso meta-estable o de no-equilibrio, es posible introducir al sustrato un número de iones por arriba de la solubilidad de equilibrio. Por lo que S_C , la supersaturación crítica es generalmente mayor que la solubilidad del bulto, es decir $S_C > 1$.

Cuando el soluto es introducido en el sustrato, $S(t)$ aumenta linealmente en función de átomos depositados, tras alcanzar el valor crítico S_C , la nucleación comienza, en cuanto la concentración $S(t)$ excede el valor crítico, se empiezan a formar núcleos estables, estos son los responsables de la nucleación y posteriormente de su crecimiento (Persans, 1995).

El análisis de estos procesos requiere tomar en consideración el cambio en la distribución de los iones y tamaños, porque de eso depende el cambio de saturación y el radio que influyen las nanopartículas sobre los monómeros. Esto se puede describir por dos procesos distintos: el primero como un sistema cerrado, donde el flujo neto de materia entre las nanopartículas y la región vecina es cero, el segundo como un sistema abierto y las nanopartículas actúan como sumidero del soluto y la precipitación de nuevos átomos ocurrirá en una región finita con intercambio de masa con las regiones vecinas (Rizza, 2007).

2.3.1 PRINCIPIOS TERMODINÁMICOS

Una sustancia al ser química y físicamente homogénea se considera en una fase. Diferentes estados de agregación o estados cristalinos, constituyen diferentes fases, Los cambios de fase pueden ocurrir de manera abrupta a cierta temperatura crítica (Reichl, 1998).

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

En la transición de fase de primer orden, ocurre una discontinuidad en $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_j}$ implica que hay una discontinuidad en el volumen de las dos fases (Kubo, 1968):

$$\Delta V = V^I - V^{II} = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_j}^I - \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_j}^{II} \quad (2.18)$$

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

$$\Delta S = S^I - S^{II} = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_j}^I - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_j}^{II} \quad (2.19)$$

La energía libre de Gibbs es la misma para las dos fases en la transición. La ecuación fundamental $H = G + TS$ muestra que la entalpía de las dos fases difiere (Callen, 1985):

$$\Delta H = H^I - H^{II} = T\Delta S = dq \quad (2.20)$$

para transiciones de primer orden. La diferencia en entalpía ΔH es también llamado el *calor latente* o *calor de formación*.

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

$$S^I - S^{II} = \max \quad (2.21)$$

Sin embargo, cuando el sistema no es cerrado y está inmerso en un baño térmico con temperatura (T_0) y la presión (P_0), existe un flujo de calor desde y hacia el baño térmico.

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

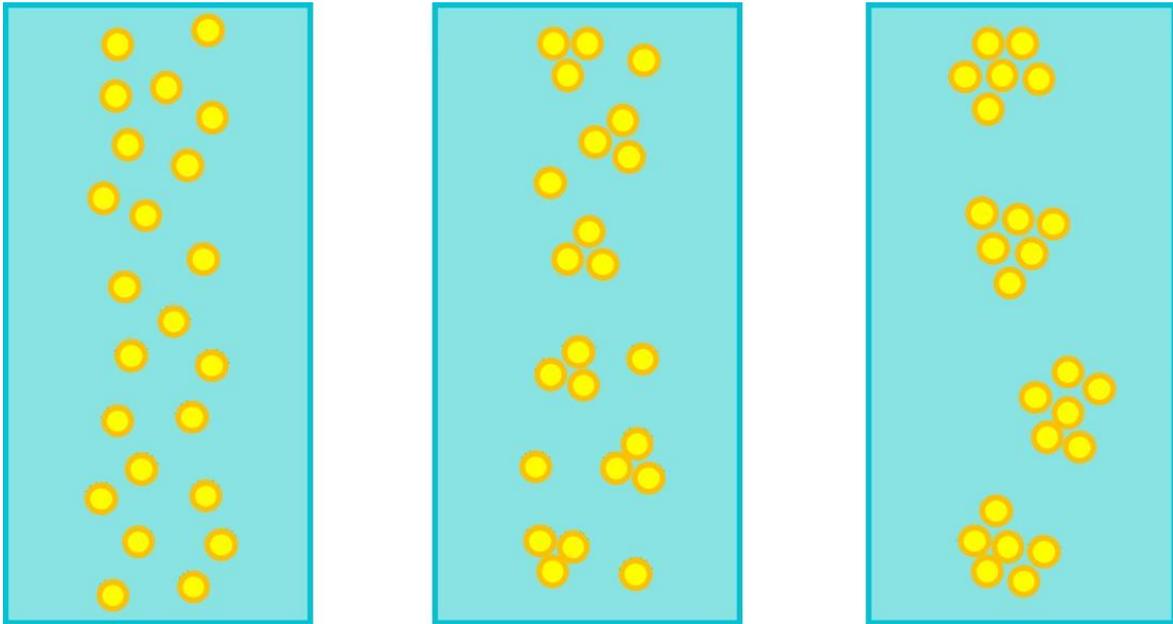


Figura 2.1: $G = G_{Al_2O_3+Au} < G = G_{Al_2O_3} + G_{Au} + G_{Sup} + G_{Vol} > G_{critico} = G_{Al_2O_3} + G_{Au}$

La formación de una nanopartícula comienza con un pequeño núcleo, el cual crece a partir de átomos que llegan y se alejan del mismo como se ilustra en la Figura 2.1; en algunos casos aparecen barreras en la formación de nuevas fases. Al estudiar el proceso de nucleación, se toman en cuenta dos tipos de nucleación: la homogénea y la heterogénea. La primera se caracteriza por una formación espontánea e inmediatamente el crecimiento de partículas pequeñas en nueva fase. La segunda es iniciada en un material ajeno, por lo que presenta una menor barrera a la formación inicial de una nueva fase.

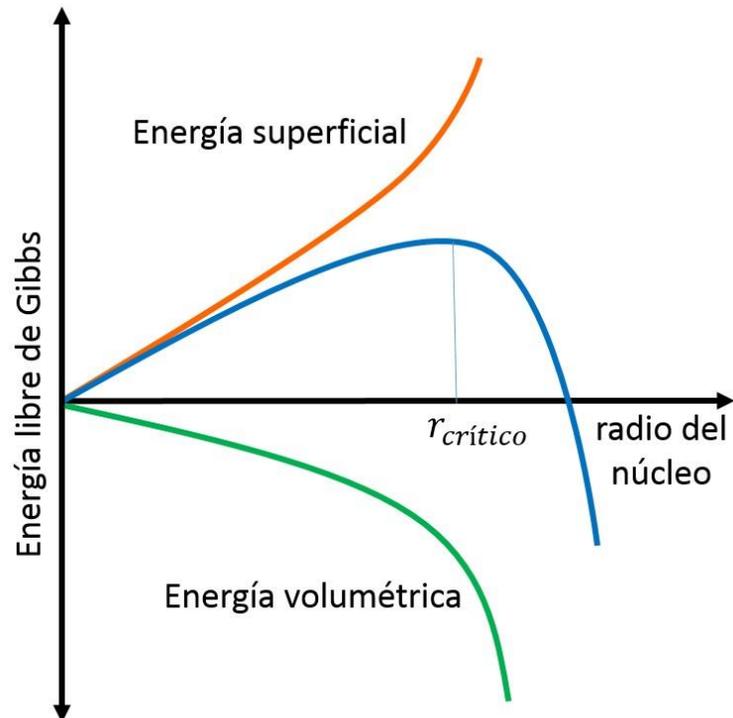


Figura 2.2 Gráfica que muestra el aumento de la energía libre de Gibbs por el aumento de la superficie, la contribución de la disminución de la energía libre de Gibbs por el volumen y la superposición de ambas curvas dando como resultado un radio crítico, con el cual se forma un núcleo estable y la probabilidad de crecimiento a nanopartícula aumenta.

El cambio de la energía libre cuando se forma una nanopartícula en una fase se describe por dos contribuciones, una debida a la disminución de su energía libre asociada con la formación de la nueva fase y la otra relacionada con la tensión superficial de la nanopartícula, asumiendo que la nanopartícula posee una geometría esférica, ambas contribuciones se escriben como:

$$\Delta G_r = -\Delta G_V \frac{4}{3} \pi r^3 + 4\pi r^2 \sigma \quad (2.22)$$

En este caso, ΔG_V es el cambio en energía libre por unidad de volumen asociada con la transformación y σ la tensión superficial.

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

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_V} = \frac{2\sigma V_m}{\Delta H} \left[\frac{T_0}{T_0 - T} \right] \quad (2.23)$$

3 Capítulo 3: TÉCNICAS DE ANÁLISIS

Para este trabajo se requiere analizar diferentes aspectos de la muestra, dependiendo del tratamiento que se le haya hecho y el fenómeno que se desea analizar, por lo que el mismo análisis se puede hacer para ilustrar y detectar los cambios en cada fase y retratar la evolución de la muestra. La espectroscopía RBS se puede usar para determinar la composición química, la concentración areal, el espesor de películas delgadas, la distribución de elementos y su profundidad, es decir, perfiles de concentración. Mientras que la extinción óptica nos arroja información sobre el comportamiento resonante a nanoescalas de los materiales, su composición y tamaño. A continuación se explicará la caracterización de las películas delgadas de Au, de los iones implantados, de la difusión del material y de la caracterización de las nanopartículas.

3.1 RETRODISPERSIÓN DE RUTHERFORD (RBS)

La técnica de Espectroscopía por Retrodispersión de Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry*, RBS) (Chu, 1978) es una técnica con gran cantidad de posibilidades para el estudio de materiales, aquí se explicarán las técnicas utilizadas para este experimento.

Básicamente esta técnica consiste en hacer incidir un haz de partículas (usualmente ${}^4\text{He}^{++}$, (partículas alfas) con energía E_0 sobre una muestra, algunas partículas son retrodispersadas por los átomos del blanco, con energía $E < E_0$, la reducción de la energía de la partícula dispersada depende de la masa de los átomos del blanco.

Estas partículas retrodispersadas son analizadas con un detector que al llegar a él se envía a un preamplificador un pulso eléctrico proporcional a la energía de la partícula, después este pulso pasa a un amplificador y finalmente a un multicanal (analizador de pulsos) que cuenta el número de pulsos que recibe en cada intervalo de energía (canal), como se muestra en la Figura 3.1.

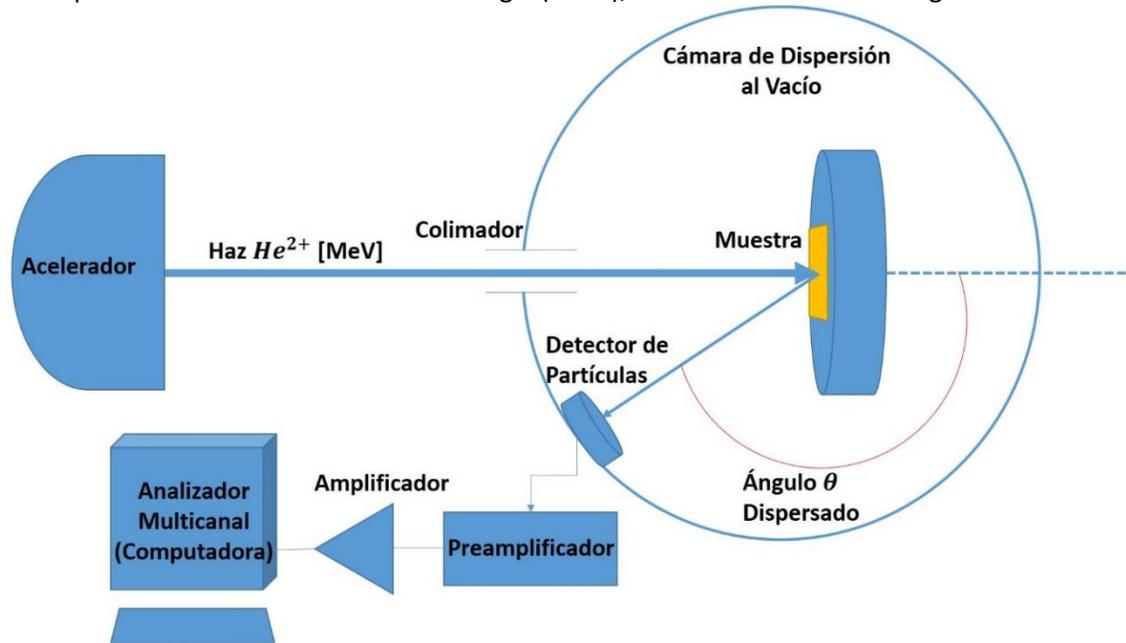


Figura 3.1: Arreglo experimental para analizar la Retrodispersión de Rutherford

Un evento cuya magnitud cae en un canal en particular es registrado como una cuenta, cada canal registra el número de cuentas, por lo que la salida del multicanal es una serie de cuentas contenidas en los distintos canales.

La señal contiene información cuantitativa sobre algún parámetro en particular energía, momento, velocidad, carga, etc., de esta manera se genera un espectro de retrodispersión analizando cualquiera de los parámetros del proyectil, generalmente se utiliza la energía.

La relación entre la energía de una partícula retrodispersada detectada y el número de canal es lineal, donde la pendiente es el intervalo de energía correspondiente a un canal y la ordenada al origen es ajustable a la calibración del sistema electrónico analizador; así es posible determinar que especie atómica existe en el blanco.

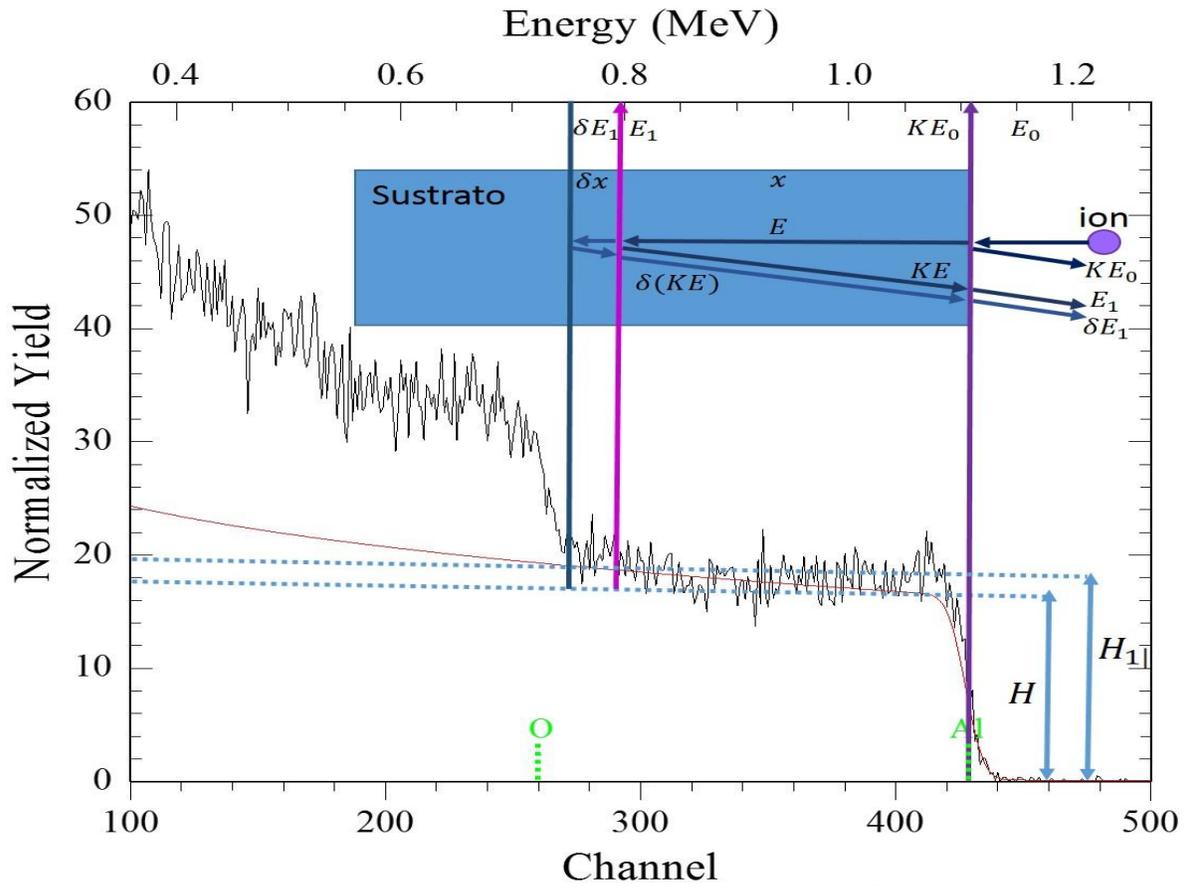


Figura 3.2: Espectro de energía de las partículas α retrodispersadas de un sustrato de Al_2O_3 , sus representaciones de altura y espesor el diagrama donde se ilustran sus cambios de energía.

Para una partícula incidente que es dispersada por un átomo superficial de la muestra con una colisión elástica reescribimos las ecuaciones del Capítulo 1.3, para definir el factor cinemático de dispersión, el cual nos dice que la energía de las partículas retrodispersadas es menor a la energía de las partículas incidentes, $E = KE_0$. Para las partículas que pierden energía al penetrar la muestra y son retrodispersadas a cierta profundidad, vuelven a perder energía al salir a la superficie, por lo que en el multicanal aparece con una energía aún menor E_1 , los caminos recorridos están dados por $\frac{x}{\cos \theta'}$, se representa la pérdida de energía $\frac{dE}{dx}$ por unidad de longitud como:

$$\frac{x}{\cos \theta_1} = \int_{E_0}^E \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} dE \quad (3.1)$$

$$\frac{x}{\cos \theta_2} = \int_{KE}^{E_1} \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} dE \quad (3.2)$$

Suponiendo que $\frac{dE}{dx}$ es constante en cada una de las trayectorias de entrada y de salida, obtenemos:

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{entrada} \quad (3.3)$$

$$E_1 = E_0 - \frac{x}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{salida} \quad (3.4)$$

Así tenemos que la diferencia entre la energía de entrada y la de salida es:

$$\Delta E = KE_0 - E_1 = \left(\frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{entrada}\right) + \left(\frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{salida}\right) = [S]x \quad (3.5)$$

Donde $[S]$ es denominado el *factor de pérdida de energía o frenado total* que sufrió la partícula durante todo el recorrido dentro del sustrato. Tomando en cuenta la definición de sección eficaz de frenado con la ecuación (1.4) entonces la ecuación (3.5) se puede reescribir como:

$$[\varepsilon] = \left(\frac{K}{\cos \theta_1} \varepsilon_{entrada}\right) + \left(\frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon_{salida}\right) \quad (3.6)$$

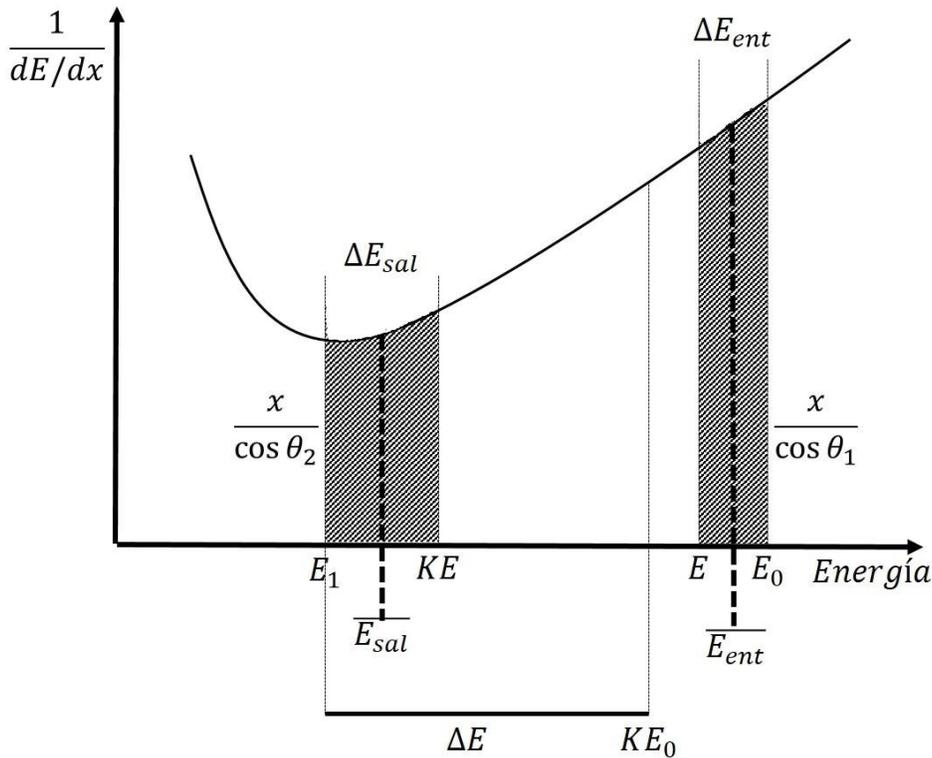


Figura 3.3: Interpretación gráfica de $\left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1}$ como función de la energía. Las dos áreas sombreadas deben ser de igual energía.

Entonces la ec (3.5) tiene la forma:

$$\Delta E = [\varepsilon]Nx \quad (3.7)$$

La relación lineal entre la profundidad de la dispersión y la diferencia de energía ΔE es valida sólo mientras se pueda suponer $\frac{dE}{dx}$ constante; hasta ahora se puede considerar constante pero no se le ha asignado ningún valor, ya que depende de la energía, debe evaluarse entre E_0 y E a la entrada y entre KE y E_1 a la salida, evaluando

$$\bar{E}_{entrada} = \frac{E_0 + E}{2} \quad (3.8)$$

$$\bar{E}_{salida} = \frac{KE + E_1}{2} \quad (3.9)$$

Si se supone que la mitad de la energía total perdida $\Delta E = KE_0 - E_1$ es pérdida durante la entrada, y la otra mitad durante la salida, es decir que $E \approx E_0 - \frac{1}{2}\Delta E$, por tanto (3.8) y (3.9) quedan:

$$\bar{E}_{entrada} = \frac{E_0 - \Delta E}{4} \quad (3.10)$$

$$\bar{E}_{salida} = \frac{E_1 + \Delta E}{4} \quad (3.11)$$

Evaluando $\frac{dE}{dx}$ en los valores anteriores se obtiene $[S]$, aproximación de energía media.

3.1.1 ALTURA DEL ESPECTRO

En el multicanal un intervalo de energía de ancho ε corresponde al espesor de una capa τ_i , a una profundidad x bien determinada. La altura del espectro depende de la densidad atómica N , es decir, se relaciona con el número de centros dispersores por unidad de área donde ocurrió la dispersión; del ángulo sólido Ω que cubre el detector, por tanto de la sección eficaz evaluada en la energía E_i , promediada en Ω , inmediatamente anterior a la colisión; del espesor del material τ y del número total de partículas Q que inciden en la muestra.

Por tanto el número de cuentas H_i , en el canal i , detectadas se describe como:

$$H_i = \sigma(E_i)\Omega QN\tau_i \quad (3.12)$$

Si la incidencia del haz no es normal, $\theta_1 > 0$, la trayectoria del haz en el canal i tiene una longitud $\frac{\tau_i}{\cos\theta_1}$, incrementándose el número de átomos por unidad de área; la energía expresada en la capa i es $E_{1,i}$ del multicanal, así que podemos omitir el subíndice i , para este caso se tiene:

$$H(E_1) = \frac{\sigma(E)\Omega QN\tau}{\cos\theta_1} \quad (3.13)$$

De la Figura 3.2 podemos relacionar la diferencia de energías entre dos partículas retrodispersadas en dos diferentes capas $\delta(KE)$, tomando la ecuación (3.7) tenemos que:

$$\delta(KE) = [\varepsilon(E)]N\tau \quad (3.14)$$

Con:

$$[\varepsilon(E)] = \left(\frac{K}{\cos\theta_1}\varepsilon(E)\right) + \left(\frac{1}{\cos\theta_2}\varepsilon(KE)\right) \quad (3.15)$$

Entonces:

$$H(E_1) = \frac{\sigma(E)\Omega Q}{\cos\theta_1} \frac{\delta(KE)}{\varepsilon(E)} \quad (3.16)$$

Relacionando la diferencia de energías entre dos partículas después de sus respectivas colisiones $\delta(KE)$ en las dos caras de la capa y la diferencia de energías $\delta(E_1)$ con que son detectadas después de atravesar la distancia x dentro del material. La pérdida de energía en la trayectoria de salida está dada por la ecuación (3.2), como:

$$N \frac{x}{\cos \theta_2} = \int_{KE}^{E_1} \frac{dE}{\varepsilon} \quad (3.17)$$

Si se considera que el espesor τ es mucho menor que x , la trayectoria de salida para las dos partículas es esencialmente la misma, por lo que podemos escribir la siguiente ecuación:

$$\int_{KE}^{E_1} \frac{dE}{\varepsilon} = - \int_{\delta KE}^{\delta E_1} \frac{dE}{\varepsilon} \quad (3.18)$$

De la Figura 3.2 observamos que la diferencia entre $\delta(KE)$ y KE como entre $\delta(E_1)$ y E_1 son extremadamente chicas por eso se consideran diferenciales, entonces:

$$\frac{\delta(KE)}{\delta(E_1)} = \frac{\varepsilon(KE)}{\varepsilon(E_1)} \quad (3.19)$$

Y sustituimos en la ecuación (3.16):

$$H(E_1) = \frac{\sigma(E)\Omega Q}{\cos \theta_1} \left(\frac{\delta(E_1)}{\varepsilon(E)} \right) \left(\frac{\varepsilon(KE)}{\varepsilon(E_1)} \right) \quad (3.20)$$

Esto quiere decir que conforme el haz incidente penetra la muestra la energía del proyectil disminuye. Como consecuencia, la sección eficaz de dispersión $\sigma(E)$ aumenta. Este efecto tiende a incrementar la altura $H(E_1)$ con forme disminuya la energía E_1 de las partículas detectadas.

Nótese que en la ecuación anterior si $E = E_0$, es decir en la superficie, entonces $E_1 = KE_0$ y por lo tanto:

$$H(E_1) = \frac{\sigma(E)\Omega Q}{\cos \theta_1} \left(\frac{\delta(E_1)}{\varepsilon_0} \right) \quad (3.21)$$

3.1.2 MUESTRAS MULTICOMPONENTES

El análisis anterior puede ser trasladado a muestras con más de una componente; simplemente se debe tomar en cuenta que el haz de partículas pierde energía por su interacción con más de un elemento, por lo que su sección eficaz depende de los componentes del blanco, esto se explicó brevemente en el capítulo 1 con la ecuación (1.5), la regla de Bragg. Por otra parte el proyectil puede tener más de una forma de ser retrodispersada dependiendo del átomo con el que interacciona, es decir, el factor cinemático depende del átomo en cuestión.

Supóngase que se tiene una muestra con dos elementos A y B , por lo tanto de la ecuación (3.7), se tienen dos posibles interacciones:

$$\Delta E_A = [\varepsilon]_A N_x \quad (3.22)$$

$$\Delta E_B = [\varepsilon]_B N_x \quad (3.23)$$

Donde:

$$[\varepsilon]_A = \left(\frac{K_A}{\cos \theta_1} \varepsilon_{entrada} \right) + \left(\frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon_{salida} \right) \quad (3.24)$$

$$[\varepsilon]_B = \left(\frac{K_B}{\cos \theta_1} \varepsilon_{entrada} \right) + \left(\frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon_{salida} \right) \quad (3.25)$$

Ahora tenemos dos relaciones entre la profundidad de la colisión y la energía de la partícula retrodispersada al ser detectada.

En el multicanal se observa el resultado de los dos tipos de interacción simultáneamente, es decir, el espectro del compuesto aparece como una superposición de los espectros de cada elemento, con el frenado del compuesto $\varepsilon = \varepsilon^{AmBn}$.

La altura del espectro, por lo tanto, es la suma de las alturas de cada espectro:

$$H = H_A + H_B \quad (3.26)$$

Donde

$$H_A(E_1) = \frac{\sigma(E)\Omega Q}{\cos \theta_1} \left(\frac{\delta(E_1)}{\varepsilon(E)} \right) \left(\frac{\varepsilon(K_A E)}{\varepsilon(E_1)} \right) \quad (3.27)$$

$$H_B(E_1) = \frac{\sigma(E)\Omega Q}{\cos \theta_1} \left(\frac{\delta(E_1)}{\varepsilon(E)} \right) \left(\frac{\varepsilon(K_B E)}{\varepsilon(E_1)} \right) \quad (3.28)$$

Para $E_1 < K_A E_0$ y $E_1 < K_B E_0$ respectivamente y para $E > K E_0$ según sea el caso.

3.1.3 ESPECTROS DE PELÍCULAS DELGADAS

En el caso de una muestra con una película delgada, el espectro de RBS sirve para calcular el espesor de estas a partir de la ecuación (3.7). Las partículas son retrodispersadas en la superficie de la película delgada y estas son detectadas con una energía $K E_0$, al atravesar toda la película de un espesor τ y retrodispersarse en la cara posterior, las partículas son detectadas con energía E_1 . De la ecuación (3.5) tenemos que la profundidad donde ocurre la retrodispersión y la diferencia de energía esta relaciona por:

$$\tau = \frac{\Delta E}{[S]} \quad (3.29)$$

donde τ es el espesor de la película.

Los valores $K E_0$ y E_1 se obtienen directamente del espectro, véase la Figura 3.X, sin embargo, las fluctuaciones en la energía, la resolución del sistema y las irregularidades de la película hacen que el espectro tenga caídas, esto hace que el espectro se asemeje a una distribución gaussiana, con lo que para determinar ΔE se toman los valores medios.

3.1.4 MEDICIÓN DE ESPESORES

Además de analizar las películas delgadas, el espectro RBS genera el espectro de impurezas, en este caso tratamos a los iones implantados como impurezas, dependiendo su concentración en una profundidad y área definida. El cálculo del número de $N\tau$ de las impurezas por cm^2 se realiza directamente, siempre y cuando su concentración sea lo suficientemente bajo para despreciarse su contribución al poder de frenado. A partir del área A de la señal por el número total de cuentas integrado sobre la región de interés:

$$A_i = \sigma_i \Omega Q N \tau_i \quad (3.30)$$

Sustituyendo esta ecuación con la ecuación (3.20) se reescribe la dosis de la impureza como:

$$N \tau_i = \frac{A_c \sigma_A(E) \delta(E_1)}{H_A \sigma_c(E) \varepsilon_A} \quad (3.31)$$

donde c representa el elemento implantado y A el elemento que compone la muestra.

La máxima concentración de la impureza c en la muestra A puede ser estimada por la altura del espectro de contribución:

$$\frac{N_c}{N_A} = \frac{H_c \sigma_A(E) \varepsilon_c^A}{H_A \sigma_c(E) \varepsilon_A^A} \quad (3.32)$$

Esta ecuación permite calcular la máxima densidad de la impureza en el sustrato.

El perfil de concentración se obtiene utilizando el factor de la sección eficaz de frenado ε_c^A , que proporciona una conversión de energía por profundidad de la muestra.

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

$$N_A R_p = \frac{\Delta E}{\varepsilon_c^A} \quad (3.33)$$

Cuando la distribución de la implantación es Gaussiana, el perfil de profundidad puede describirse por medio de un alcance esperado R_p y una dispersión del alcance ΔR_p , que es la desviación estándar de la distribución Gaussiana con la profundidad. La desviación estándar σ puede relacionarse con el *FWHM* (*Full Width at Half Maximum*) de la distribución Gaussiana por medio de:

$$FWHM = 2(2\ln 2)^{\frac{1}{2}} \sigma = 2.355\sigma \quad (3.34)$$

En este trabajo se utiliza un programa para el análisis de espectros, el RUMP calcula por métodos numéricos los valores del frenado nuclear y electrónico, se obtiene el espectro teórico que mejor se ajusta a los valores experimentales, el cual nos provee de los perfiles de concentración, el alcance esperado, la distribución de iones implantados y la concentración de los elementos que componen la muestra.

3.1.5 RESOLUCIÓN DE ESPECTROS DE RBS

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

$$FWHM_{corregida} = [(FWHM)_{medida}^2 (Resolución)^2 (Dispersión)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (3.35)$$

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

Experimentalmente no es posible tener haces de partículas completamente monoenergéticos. En ellos, la energía de los iones está distribuida en forma gaussiana en torno al valor promedio.

Por otra parte, el haz al pasar por el interior de la muestra, la dispersión aumenta en torno al valor medio, debido a que los iones sufren diferentes interacciones con los átomos, perdiendo unos más energía que otros. Este fenómeno es conocido como *straggling* (desviaciones), que da como resultado fluctuaciones en las energías de los iones que llegan y salen de la muestra.

La teoría más simple para explicar estas fluctuaciones en la energía es atribuida a Niels Bohr, indicando en ella que la varianza σ_B^2 en la distribución de energías por el *stragglings* para la incidencia normal del haz, está dada como:

$$\sigma_B^2 = 4\pi(Z_1 e^2)^2 N Z_2 \tau \quad (3.36)$$

Esta cantidad sólo depende de la densidad de electrones por unidad de área.

Estas fluctuaciones afectan la forma de las caídas del espectro. Para el caso de las partículas que son dispersadas por la superficie, la fluctuación en el espectro se debe principalmente a la varianza que tiene el haz σ_{haz}^2 después de ser retrodispersado y la producida por el sistema de detección σ_{detect}^2 . La suma de estas dos nos da la varianza para las fluctuaciones de energía de la resolución del sistema σ_r^2 .

Las varianzas correspondientes a los iones retrodispersados en el extremo de la muestra son debidas al *stragglings* σ_S^2 , relacionada a su vez con la que tiene cuando entran en la muestra al ser retrodispersado σ_{ent}^2 y al salir de ella σ_{sal}^2 . Por lo que la suma de estas con la debida a la resolución, se obtiene una varianza total para las fluctuaciones.

$$\sigma_{S+r}^2 = \sigma_S^2 + \sigma_r^2 \quad (3.37)$$

Además de las fluctuaciones en la energía la resolución en los espectros RBS depende también entre otras cosas, de la sección eficaz, los componentes de la muestra y la energía de incidencia.

De acuerdo con el factor cinemático, la resolución de las masas de los elementos del blanco depende de la masa del proyectil y de la cercanía del ángulo de dispersión a 180° . Al emplear 1H se resuelven bien las masas menores de 40 uma en el blanco, debido a que el factor cinemático de dispersión comienza a variar muy lentamente para masas mayores. Los 4He tienen un intervalo mayor de resolución de masas que los 1H , pero para elementos más pesados se va haciendo menor.

A su vez la resolución en el espesor depende también de la masa y de la partícula incidente. Los protones pueden usarse para analizar mayores espesores por su menor poder de frenado que los 4He con la misma energía.

De esta manera se tiene que la resolución del blanco es mejor a medida que la masa y la energía del proyectil sean mayores, así también la resolución en energías del sistema de detección; para un detector de barrera superficial se obtiene mejor resolución empleando 1H y 4He , al mantener la resolución del sistema independiente de la energía de incidencia, en comparación de iones más pesados que disminuye a medida que aumenta la energía de incidencia. Por este motivo el intervalo más amplio de resolución de masas se obtiene al emplear iones de 4He , siendo estos los más usados.

3.1.6 RUGOSIDAD

En casos con películas delgadas es fácil que la muestra se dañe superficialmente, se genere un perfil no uniforme y esto complique la interpretación del espectro de RBS, es por eso que se debe tener claro cuando una muestra no tiene un perfil uniforme. El RBS en muchas ocasiones no es suficiente para dar cuenta de este hecho, no obstante hay algunas señales que revelan la posibilidad de este fenómeno.

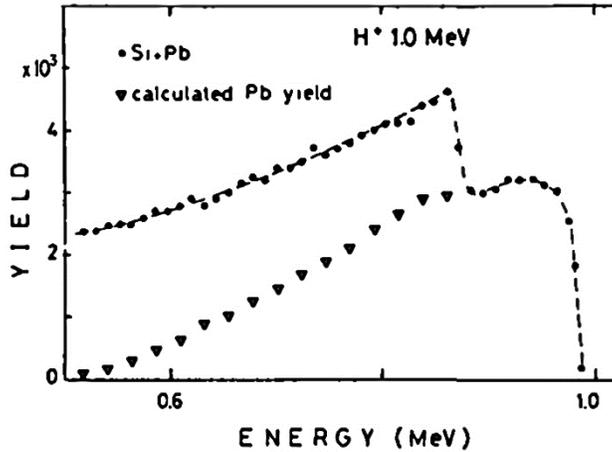


Figura 3.4: Espectro de RBS de una película delgada de Pb sobre un sustrato de silicio (Chu, 1978)

Después de hacer un tratamiento térmico a la muestra, se calcula teóricamente el espectro y se compara con el obtenido experimentalmente de plomo sobre un sustrato de silicio, estos espectros no coinciden, dando cuenta que el espectro RBS experimental tiene un perfil no uniforme, debido a que durante el tratamiento de calentamiento la película de Pb se rompió, formando islas deformes tendiendo a generar pequeñas esferas.

La señal aumenta bruscamente a una energía específica, pero la señal originada en el borde de la superficie disminuye de energía, este es un indicativo de la falta de uniformidad, expliquemos un poco más.

Consideremos un objetivo elemental que conste de una esfera de radio r y es irradiado por un haz de partícula incidente cuya sección eficaz excede a la de la esfera. Para simplificar, suponemos que las partículas dispersadas son detectadas a un ángulo de 180° , es decir, a lo largo de la dirección del haz incidente, y la energía perdida $\frac{dE}{dx}$ es independiente de la energía y tiene un valor f . Las partículas que contribuyen a la retrodispersión a una energía E_1 del espectro están todas sujetas a la misma energía perdida a lo largo de su paso interior y exterior. Para la condición $\frac{dE}{dx}$ constante y $\theta = 180^\circ$, significa que las partículas son dispersadas desde la misma profundidad bajo la superficie.

Los puntos que satisfacen esta condición, caen sobre la sección de una esfera del mismo radio r cuyo centro está desplazado desde el blanco por una distancia l en la dirección del haz incidente. El espectro de retrodispersión a la energía E_1 es proporcional al volumen diferencial extendido para esta superficie local de puntos de dispersión a profundidad l y la superficie local para la profundidad $l + dl$. Este volumen es igual a la proyección de la superficie local para la profundidad l sobre un plano perpendicular a la dirección del haz incidente dl veces.

El área S de esta proyección es:

$$S = \pi \left[r^2 - \left(\frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (3.38)$$

La profundidad de l esta dada por $\frac{(E_0 + E_1)}{f}$ por su paso hacia el interior y por $(KE - E_1)f$ por su paso de regreso, así que:

$$E = \frac{(E_0 + E_1)}{(K + 1)} \quad (3.39)$$

y

$$l = \frac{(KE_0 - E_1)}{(K + 1)} \quad (3.40)$$

La altura del espectro está dada en la ec. (3.12), sustituimos el espesor τ por Δl :

$$H = \sigma(E)\Omega\phi S(l)N\Delta l \quad (3.41)$$

Donde ϕ es el flujo de partículas (por área) del haz incidente y Δl es el ancho que corresponde a la energía E_c de un canal del analizador multicanal, es decir, $\Delta l = \frac{E_c}{[\varepsilon]}$. El poder de frenado $[\varepsilon]$ es independiente de la energía puesto que, por suposición, $\frac{dE}{dx} = cte = f$ y del átomo del blanco de modo tal que la densidad de volumen de átomos N es el mismo en todas partes. La dependencia funcional del espectro a la altura H es dada por la sección eficaz $\sigma(E)$ y el área $S(l)$.

Con las ecuaciones previas y que $\sigma(E) = \sigma(E_0) \left(\frac{E_0}{E} \right)^2$, obtenemos:

$$H = \sigma(E_0)\Omega\phi N\Delta l F \quad (3.42)$$

Donde F contiene los términos dependiente de la energía:

$$F = \pi r^2 \left(\frac{E_0}{E} \right)^2 \left[1 - \left(\frac{l}{2r} \right)^2 \right] \quad (3.43)$$

Así podemos escribir F como:

$$F = \pi r^2 \left(\frac{K + 1}{x + 1} \right)^2 \frac{[b^2 - (K - x)]}{b^2} \quad (3.44)$$

Donde $x = \frac{E_1}{E_0}$ es la energía detectada E_1 del espectro normalizado a la energía detectada E_0 . Y el parámetro b es la energía perdida por la partícula que atraviesa la esfera a lo largo del diámetro de longitud $2r$ en la dirección del haz y es normalizado a E_0 :

$$b = 2r \left(\frac{dE}{dx} \right) \frac{(K + 1)}{E_0} \quad (3.45)$$

Este parámetro da el máximo ancho ΔE de la señal de retrodispersión en unidades de E_0 . El borde o perfil de la señal es a $x = \frac{KE_0}{E_0} = K$. Más allá de este punto la señal es cero. Debajo de $x = K - \frac{\Delta E}{E_0} = K - b$, la señal también desaparece. El valor de F a la señal en el borde o perfil de la señal $x = K$ es πr^2 . Es conveniente normalizar F en términos de este valor debido a que la dependencia de la energía del espectro de retrodispersión para diferentes esferas puede ser entonces fácilmente comparada.

El espectro representativo Figura 3.4 de una muestra, debe ser derivado para dar una descripción estadística de las formas y tamaños presentes en el blanco. En principio, el espectro RBS es capaz de dar información estadística desde un análisis de la forma; tal análisis no ha sido hecho para este espectro, pero puede hacerse para un número finito de formas diferentes de islas.

3.2 EXTINCIÓN ÓPTICA

Partiendo de que la materia está compuesta por cargas eléctricas discretas, la interacción de las ondas electromagnéticas (EM), en específico la luz, con la materia da como resultado dos importantes fenómenos la dispersión y la absorción.

La dispersión está relacionada con la heterogeneidad del sistema y tiene su origen en la disminución en la velocidad de propagación de la luz al atravesar un medio, los electrones obstaculizan el camino óptico, estos se excitan, acoplándose al movimiento oscilatorio de la onda EM incidente, estos electrones acelerados reemiten la luz a su frecuencia de oscilación natural en todas direcciones, a esto se le conoce como *radiación dispersada* por los obstáculos del material, esta variación de velocidad depende del índice de refracción del material; y cumple con la siguiente relación (Bohren, 1998):

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

La absorción se debe a que las cargas elementales excitadas pueden transformar parte de la energía electromagnética incidente en energía de otro tipo, por ejemplo, energía térmica, o la partícula EM puede llevar un electrón que ese encuentra en una banda ocupada a una vacía, denominado transición *interbanda*, otro mecanismo de absorción son las transiciones del nivel de Fermi (electrón libre) hacia bandas que no están llenas, transiciones *intrabanda*.

La dispersión y la absorción son procesos no del todo independientes, la suma de ambos crean una atenuación de la onda EM mientras atraviesa el medio que se le conoce como *extinción óptica*:

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

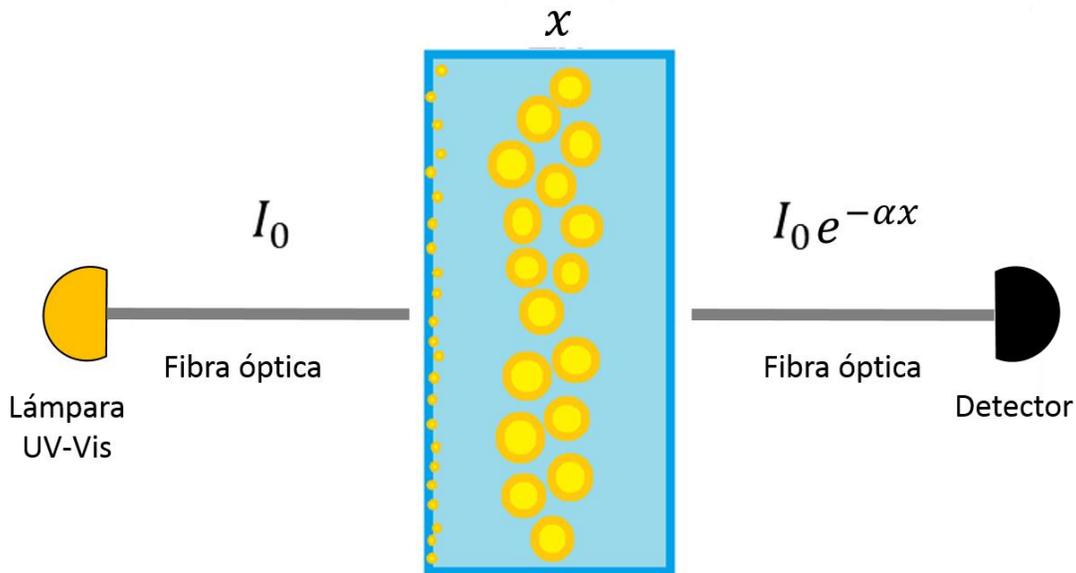


Figura 3.5: Arreglo experimental para realizar el experimento de Extinción Óptica.

La espectroscopía de transmisión es un experimento sencillo que consiste en hacer pasar un haz de luz de intensidad I_0 que incide a través de una muestra transparente de grosor x tras la interacción entre el haz y la muestra ocurrirá el fenómeno de *extinción*, detectándose una intensidad I transmitida, distinta a la incidente, de esto se obtiene un espectro de *extinción óptica*.

En este caso, la *transmitancia* T está definida como la razón entre la intensidad de la luz transmitida y la luz incidente. De este modo se tiene:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.46)$$

No obstante según la ley de Beer-Lambert (Born, 1970), es conveniente presentar los datos en términos de la *absorbancia* de la muestra como (Bohren, 1998):

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (3.47)$$

Ya que la absorbancia está relacionada linealmente a la concentración de las especies absorbentes, es decir la densidad óptica, la cual como puede apreciarse no tiene unidades:

$$O.D. = \log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \log_{10}(e) = \mu x \quad (3.48)$$

De acuerdo a la ley Beer-Lambert, cuando la reflexión es baja, la intensidad transmitida es:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (3.49)$$

Donde μ es el 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.

3.2.1 PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS NANOPARTÍCULAS METÁLICOS

Las propiedades físicas de los nanopartículas son intermedias entre la de los átomos y la de los sólidos. Evidentemente, estas propiedades van cambiando de un átomo a un dímero, a un trímero y así sucesivamente con el aumento del número de átomos., hasta llegar a las propiedades de un sólido, por lo que el rango de variación es amplio.

Las propiedades ópticas como la extinción depende de la composición química de las partículas, su tamaño, forma, orientación, el medio circundante, el número de partículas, el estado de polarización y la frecuencia del haz incidente (Rioz Wilson, 2003). Esta dependencia es conocida como *efectos cuánticos de tamaño*. Sin embargo las características generales son comunes para todas las partículas.

Los efectos cuánticos de tamaño se deben precisamente a la naturaleza discreta del espectro de niveles electrónicos, al aumentar el número de átomos que componen el cúmulo los niveles tienden a conformar una banda continua del material en bulto y se produce una transición entre el comportamiento covalente y metálico del material. En general el tamaño en 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 menores a 10 nm (Kreibig, 1995).

Las propiedades ópticas de los metales nobles se deben en mayor medida a los electrones de las bandas d y $s-p$ que están ubicadas a unos pocos eV por debajo del nivel de Fermi y otras que están casi libres, las transiciones electrónicas interbanda se deben a transiciones de los estados 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 de los electrones de la banda de conducción.

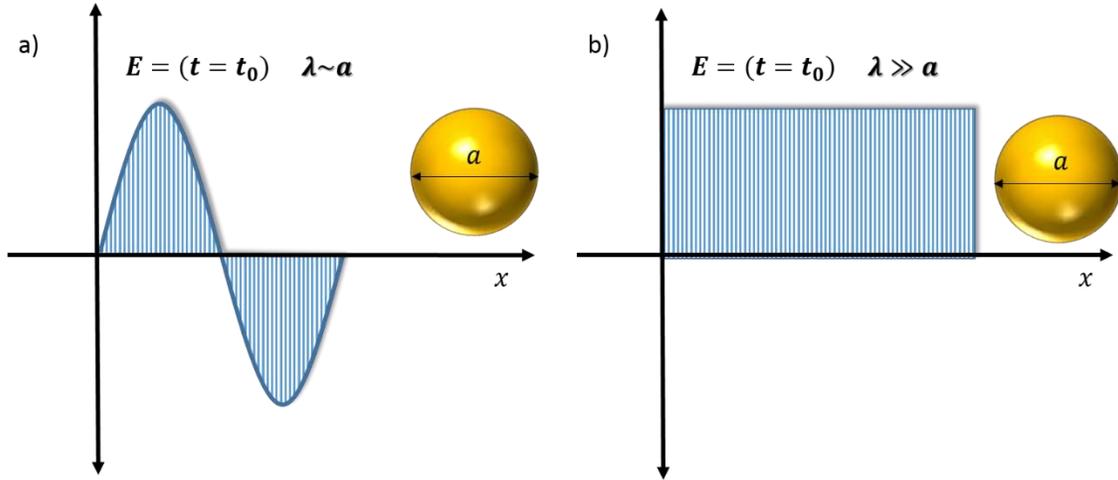


Figura 3.6: Esquema de la interacción de la luz con una nanopartícula
 a) Caso general, corrimientos de fase que provocan excitación multipolar $\lambda \sim a$
 b) Caso cuasi-estático, polarización homogénea que provoca excitación dipolar $\lambda \gg a$

Muchas de las propiedades ópticas de los nanopartículas metálicas en el régimen cuasi-estático valido para tamaños R tales que $\frac{R}{\lambda} \leq 0.01$, son convenientemente tratadas en términos de electrodinámica clásica, en estos casos el efecto de retardo del campo magnético sobre el diámetro de la partícula es despreciable y la respuesta electrónica se limita a la interacción dipolar eléctrica.

$$\mathbf{E}_{in} = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \mathbf{E}_0 \quad (3.50)$$

$$\mathbf{E}_{out} = \mathbf{E}_0 + \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi r^3 \epsilon_0 \epsilon_m} \quad (3.51)$$

donde \mathbf{p} es el momento dipolar inducido en la nanopartícula, que es proporcional al campo eléctrico incidente:

$$\mathbf{p} = 4\pi r^3 \epsilon_0 \epsilon_m \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \mathbf{E}_0 \quad (3.52)$$

o bien

$$\mathbf{p} = \alpha \epsilon_0 \epsilon_m \mathbf{E}_0 \quad (3.53)$$

donde α es la polaridad de la nanopartícula dada por:

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (3.54)$$

Nótese que la polaridad es máxima cuando $\epsilon = -2\epsilon_m$. En este caso se obtiene una resonancia.

El campo eléctrico \mathbf{E} y magnético \mathbf{H} radiado por un dipolo que oscila con velocidad c , frecuencia $\omega = 2\pi\nu$ y número de onda $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, están dados por:

$$\mathbf{H} = \frac{ck^2}{4\pi} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \frac{e^{ikr}}{r} \quad \mathbf{E} = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0 \epsilon_m}} \mathbf{H} \times \mathbf{n} \quad (3.55)$$

en el límite $kr \gg 1$

Ahora supongamos que colocamos una o más partículas en un haz de electromagnético, la velocidad a la que la energía electromagnética es recibida por el detector D después de pasar por las partículas se denota U . Si la potencia recibida es U_0 , donde $U_0 > U$, nos indica que la presencia de las partículas ha dado como resultado la extinción del haz incidente; la diferencia $U_0 - U$ se explica por la absorción (transformación de energía electromagnética en otras formas) y dispersión de las nanopartículas (Bohren, 1998).

Consideremos la extinción de un haz EM incidente por una sola partícula arbitraria incrustada en un medio. Construimos una esfera de radio r alrededor de ésta, el valor neto a la que la energía electromagnética atraviesa la superficie A de la esfera es (Bohren, 1998):

$$W_a = - \int_A \vec{S} \cdot \hat{e}_r dA \quad (3.56)$$

Donde \vec{S} es el vector de Poynting promediada en el tiempo en cualquier punto circundante, por lo que puede escribirse como la suma de tres términos $\vec{S} = \vec{S}_i + \vec{S}_{sca} + \vec{S}_{ext}$. En el cual \vec{S}_i es el vector de Poynting asociado a la onda incidente, \vec{S}_s el vector de Poynting del campo dispersado y \vec{S}_{ext} se interpreta como la interacción entre el incidente y el dispersado.

Si $W_a > 0$, la energía es absorbida dentro de la esfera, como suponemos que el medio no es absorbente, implica que W_a es la velocidad a la cual la energía es absorbida por la partícula; por lo anterior podemos escribirla como la suma de los tres términos: $W_a = W_i - W_s + W_{ext}$

$$W_i = - \int_A \vec{S}_i \cdot \hat{e}_r dA \quad W_s = - \int_A \vec{S}_{sca} \cdot \hat{e}_r dA \quad W_{ext} = - \int_A \vec{S}_{ext} \cdot \hat{e}_r dA \quad (3.57)$$

W_i la energía incidente se desvanece en el medio absorbente, por lo que W_{ext} es solamente la suma de las energías de absorción y dispersión:

$$W_{ext} = W_{abs} + W_{sca} \quad (3.58)$$

Ahora definimos la sección eficaz como:

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_i} \quad (3.59)$$

Donde I_i es la irradiación incidente. Se deduce entonces que la *extinción de la sección eficaz* C_{ext} se puede expresar como la suma de las secciones eficaces de absorción C_{abs} y la sección eficaz de dispersión C_{dis} ; estas tienen unidades de área.

$$C_{abs} = \frac{k^2}{6\pi} |\alpha|^2 \quad C_{sca} = k \text{Im}[\alpha] \quad C_{ext} = 9 \frac{\omega}{c} \epsilon_m^{\frac{3}{2}} V \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \quad (3.60)$$

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

$$\mu = N_{esf} C_{ext} = N_{esf} (C_{abs} + C_{dis}) \quad (3.61)$$

Donde N_{esf} es una constante dependiente de la densidad de cúmulos en la muestra $\left(\frac{atm}{cm^2}\right)$ para obtener la mayor información posible de este análisis. Entonces de acuerdo de la ley de Lambert-Beer, tenemos que la intensidad de la luz ΔI_{ext} que se pierde al atravesar la muestra es:

$$\Delta I_{ext} = I_0 (1 - e^{-N_{esf} C_{ext} x}) \quad (3.62)$$

Además recordemos que en cada esfera de radio a hay N átomos y que:

$$N = n \frac{4}{3} \pi a^3 \quad (3.63)$$

Donde n es la densidad atómica del material, por tanto tenemos:

$$\phi = N \cdot N_{esf} \quad (3.64)$$

Entonces ϕ es el número total de átomos implantados (por unidad de área) dentro de la muestra. Es decir, la afluencia.

La meta de este estudio es interacción de una onda EM plana con una esfera inmersa en un sistema homogéneo. Suponemos que la partícula puede ser descrita en cada punto en términos macroscópicos, es decir sus propiedades ópticas pueden ser definidas por medio de la función dieléctrica compleja dependiente de la frecuencia. Sin embargo la es bien sabido que sólo en casos muy específicos es posible contar con la solución analítica exacta a las ecuaciones de Maxwell, como es el caso de la interacción de una onda plana con una esfera inmersa en un sistema homogéneo, que es estudiada con la Teoría de Mie y su extensión a esferoides y cilindros de longitud infinita (Reyes-Esqueda, 1996).

3.2.2 TEORÍA DE MIE

El problema más importante exactamente soluble en la teoría de absorción y dispersión para partículas pequeñas es para esferas de radio e índice de refracción arbitrarios. Gustave Mie en 1908 desarrolló la teoría en un esfuerzo de entender la absorción y dispersión de esferas homogéneas, isotrópicas y cuya respuesta óptica es lineal.

La física de la interacción de una onda electromagnética con una esfera es complicada pero relativamente fácil de escribir al desarrollar en una serie infinita los campos electromagnéticos en todos los puntos del espacio. La tarea más difícil es la visualización de los campos, categorizar los modos electromagnéticos significativos dentro y fuera de la esfera; y entender a la esfera de propiedades ópticas según su tamaño absorbe y dispersa la luz.

La teoría de Mie es limitada, pero proporciona una descripción de primer orden de los efectos ópticos de partículas no esféricas.

El problema se puede tratar con electromagnetismo clásico hasta ciertos límites de tamaño, la respuesta del sistema con interacción a un campo electromagnético externo se obtiene resolviendo las ecuaciones de Maxwell en un medio material para las condiciones de frontera apropiadas.

Se considera una onda plana de longitud de onda arbitraria con el vector de onda k adecuado, se pide que cumplan con las ecuaciones de Maxwell y las correspondientes ecuaciones de onda para el campo eléctrico y magnético, entonces se obtiene (Bohren, 1998):

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0 \qquad \nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0 \qquad (3.65)$$

Donde $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$. Y cumplen con no divergencia:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \qquad \nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \qquad (3.66)$$

Además los campos no son independientes:

$$\nabla \times \mathbf{E} = i\omega\mu\mathbf{H} \qquad \nabla \times \mathbf{H} = -i\omega\epsilon\mathbf{E} \qquad (3.67)$$

Dada una función vectorial ψ y un vector constante arbitrario \mathbf{c} podemos construir la función \mathbf{M} que simplifica la resolución del problema:

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{c}\psi) \qquad (3.68)$$

La divergencia del rotacional es cero:

$$\nabla \cdot \mathbf{M} = 0 \qquad (3.69)$$

Obtener la siguiente ecuación:

$$\nabla^2 \mathbf{M} + k^2 \mathbf{M} = \nabla \times [\mathbf{c}(\nabla^2 \psi + k^2 \psi)] \qquad (3.70)$$

Entonces \mathbf{M} satisface la *ecuación vectorial de onda*, si ψ es una solución de la *ecuación escalar de onda*.

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \qquad (3.71)$$

Ahora construimos otra función vectorial a partir de \mathbf{M} :

$$\mathbf{N} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}}{k} \qquad (3.72)$$

Esta función tiene divergencia cero, por lo tanto también satisface la ecuación vectorial de onda y cumple la siguiente relación:

$$\nabla \times \mathbf{N} = k\mathbf{M} \qquad (3.73)$$

Entonces \mathbf{M} y \mathbf{N} poseen las propiedades requeridas de un campo electromagnético, y el problema se reduce a encontrar soluciones a la ecuación escalar de onda. La función escalar ψ es una función generadora de los armónicos vectoriales \mathbf{M} y \mathbf{N} donde al vector \mathbf{c} se le conoce como guía o vector piloto.

La elección de la función depende de la simetría del problema, en este caso que satisfaga la ecuación de onda esférica en coordenadas polares, sin embargo, en la elección del vector piloto debemos considerar que \mathbf{M} sea solución a la ecuación vector de onda en coordenadas esféricas polares, por lo que escogemos al vector radio \mathbf{r} :

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi) \qquad (3.74)$$

Cabe destacar que \mathbf{M} es tangencial a cada lado de cualquier esfera $|r| = cte \Rightarrow \mathbf{r} \cdot \mathbf{M} = 0$.

Y la ecuación escalar de onda en coordenadas esféricas polares es:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0 \quad (3.75)$$

Con la técnica de separación de variables, encontramos la solución de la forma requerida:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (3.76)$$

Y la sustituimos en la ecuación escalar de onda, obtendremos tres diferentes ecuaciones:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi = 0 \quad (3.77)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0 \quad (3.78)$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + [k^2 r^2 - n(n+1)] R = 0 \quad (3.79)$$

Donde las constantes de separación m y n son determinadas por la condiciones que ψ debe satisfacer.

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

$$\psi_{emn} = \cos m \phi P_n^m(\cos \theta) z_n(kr) \quad (3.80)$$

$$\psi_{omn} = \sin m \phi P_n^m(\cos \theta) z_n(kr) \quad (3.81)$$

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

$$\mathbf{M}_{emn} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi_{emn}) \quad \mathbf{M}_{imn} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi_{omn}) \quad (3.82)$$

$$\mathbf{N}_{emn} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}_{emn}}{k} \quad \mathbf{N}_{imn} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}_{omn}}{k} \quad (3.83)$$

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

$$\mathbf{E}_i = E_0 e^{ikr \cos \theta} \hat{e}_x \quad (3.84)$$

con

$$\hat{e}_x = \sin \theta \cos \phi \hat{e}_r + \cos \theta \cos \phi \hat{e}_\theta - \sin \phi \hat{e}_\phi \quad (3.85)$$

para una esfera arbitraria. Ahora la expandimos en términos de los armónicos esféricos:

$$\mathbf{E}_i = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (\mathbf{B}_{emn} \mathbf{M}_{emn} + \mathbf{B}_{omn} \mathbf{M}_{omn} + \mathbf{A}_{emn} \mathbf{N}_{emn} + \mathbf{A}_{omn} \mathbf{N}_{omn}) \quad (3.86)$$

Aplicando la teoría Sturn-Liuville, encontramos la forma de los coeficientes a partir de las propiedades de cada una de las funciones especiales:

$$\mathbf{B}_{emn} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \mathbf{E}_i \cdot \mathbf{M}_{emn} \sin \theta \, d\theta \, d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\mathbf{M}_{emn}|^2 \sin \theta \, d\theta \, d\phi} \quad (3.87)$$

Relaciones similares aparecen para \mathbf{B}_{omn} , \mathbf{A}_{emn} y \mathbf{A}_{omn} .

Utilizando las relaciones que cumplen cada una de las funciones especiales se llega a que los coeficientes $B_{emn} = A_{omn} = 0$ para todos los valores. Esto mismo sucede con los demás coeficientes restantes, salvo para el caso $m = 1$, debido a que y_n se en el origen, el superíndice 1 aclarará que se trata de j_n . La expansión se transforma en este caso en:

$$\mathbf{E}_i = \sum_{n=1}^{\infty} (\mathbf{B}_{oln} \mathbf{M}_{oln}^{(1)} + \mathbf{A}_{eln} \mathbf{N}_{eln}^{(1)}) \quad (3.88)$$

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

$$\mathbf{E}_i = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\mathbf{M}_{oln}^{(1)} - i \mathbf{N}_{eln}^{(1)}) \quad (3.89)$$

Aplicando el rotacional podemos calcular H_i :

$$\mathbf{H}_i = \frac{-k}{\omega\mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\mathbf{M}_{eln}^{(1)} - i \mathbf{N}_{oln}^{(1)}) \quad (3.90)$$

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

$$(\mathbf{E}_i + \mathbf{E}_s - \mathbf{E}_l) \times \hat{\mathbf{e}}_r = (\mathbf{H}_i + \mathbf{H}_s - \mathbf{H}_l) \times \hat{\mathbf{e}}_r = 0 \quad (3.91)$$

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

$$\mathbf{E}_l = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (c_n \mathbf{M}_{oln}^{(1)} - i d_n \mathbf{N}_{eln}^{(1)}) \quad (3.92)$$

$$\mathbf{H}_l = \frac{-k_l}{\omega\mu_l} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (d_n \mathbf{M}_{eln}^{(1)} - i c_n \mathbf{N}_{oln}^{(1)}) \quad (3.93)$$

donde $E_n = i^n E_0 \frac{2n+1}{n(n+1)}$ es la permeabilidad de la esfera.

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

$$\mathbf{E}_s = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i a_n \mathbf{N}_{eln}^{(3)} - b_n \mathbf{M}_{oln}^{(3)}) \quad (3.94)$$

$$\mathbf{H}_s = \frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i b_n \mathbf{N}_{oln}^{(3)} - a_n \mathbf{M}_{eln}^{(3)}) \quad (3.95)$$

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

3.2.3 RESONANCIA DEL PLASMÓN DE SUPERFICIE

En general, cuando una onda electromagnética se propaga en un medio dieléctrico mezclado por cúmulos metálicos, en el régimen cuasi-estático, ésta no resuelve los centros de dispersión individuales y el medio aparece como un medio homogéneo caracterizado por una función dieléctrica compleja. Su 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 (Kreibig, 1995):

$$\frac{\tilde{\epsilon} - \epsilon}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_h} = p \frac{\epsilon_m - \epsilon_h}{\epsilon_m + 2\epsilon_h} \quad (3.96)$$

donde p es la función de volumen que ocupan los cúmulos, ϵ_h es la constante dieléctrica del medio rodeando a las partículas y ϵ_m es la constante dieléctrica compleja de las nanopartículas metálicas ($\epsilon_m = \epsilon_1 + i\epsilon_2$). Para pequeñas fracciones de volumen la ecuación 3.46 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:

$$\alpha = 9p \frac{(\omega\epsilon_h^{3/2})\epsilon_2}{c(\epsilon_m + 2\epsilon_h)^2 + \epsilon_2^2} \quad (3.97)$$

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 superficial* 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 las partículas y la función dieléctrica del medio circundante. Esta característica en el espectro óptico de las nanopartículas 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 iones, como se muestra en la Figura 3.7

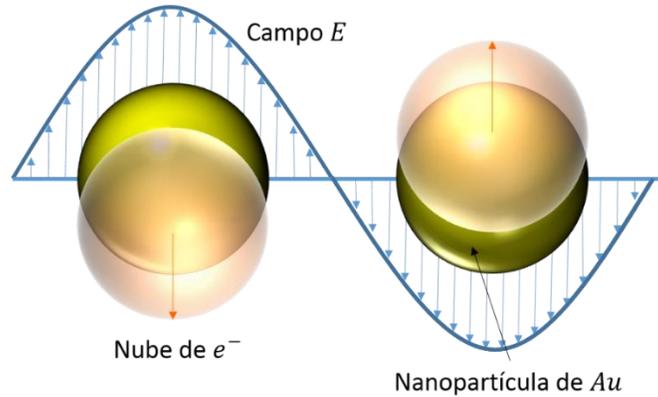


Figura 3.7: Resonancia del plasmón superficie (oscilaciones colectivas de la nube electrónica de las nanopartículas metálicas) excitado por luz a la frecuencia $\frac{1}{T}$

En el caso de los metales nobles, la contribución de las transiciones interbanda 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 (Surface Plasmon Resonance: SRP).

3.2.2.1 INFLUENCIA DE PARÁMETROS EN LAS RESONANCIAS DEL PLASMÓN DE SUPERFICIE

Haciendo una recopilación de los subtemas anteriores a partir de la ec. 3.60, las secciones eficaces, definimos la eficiencia o el factor de eficiencia para la absorción, dispersión y extinción como:

$$Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{G} \quad Q_{sca} = \frac{C_{sca}}{G} \quad Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{G} \quad (3.98)$$

donde $G = \pi a^2$ es el área de sección transversal de la partícula proyectada en un plano perpendicular al haz incidente. Las eficiencias de extinción no pueden ser nunca superiores a la unidad, en el mundo de las nanopartículas todas son idénticamente la unidad, e. i., todos los rayos incidentes sobre una partícula están o absorbidos o bien difractados.

En la solución de Mie hay dos parámetros importantes, la razón entre los índices de refracción de la esfera n_e y del medio n_{med} (Noguez, 2004):

$$n_r = \frac{n_e}{n_{med}} \quad (3.99)$$

y el parámetro de tamaño, que relaciona al radio de la esfera a , con la longitud de onda λ del campo de radiación incidente:

$$x = \frac{2\pi a}{(\lambda/n_{med})} \quad (3.100)$$

Efectos debidos al Índice de Refracción:

La SRP es la oscilación de la densidad superficial de carga que se propaga a lo largo de la separación entre el metal y un dieléctrico. Las distribuciones de carga generadas producen campos eléctricos que decaen exponencialmente en la interfase, por lo que la SPR es muy sensible a los cambios de índice de refracción de los alrededores. (Sepúlveda, 2001).

Bajo ciertas condiciones y para un cierto ángulo de incidencia (ángulo de resonancia), se produce una onda evanescente cuya energía puede ser absorbida por las oscilaciones de los electrones del metal. El ángulo de resonancia es particularmente sensible al cambio del índice de refracción en las proximidades de la interfase de forma que la construcción de monocapas o las interacciones macromoleculares se pueden seguir mediante los cambios en el ángulo de resonancia. La técnica permite el estudio desde un punto de vista cinético como termodinámico. (Benítez, 1997)

La SRP depende del tamaño de la nanopartícula y de la permitividad dieléctrica del medio adyacente. Los daños generados dentro del zafiro por la implantación, contribuyen a la modificación del índice de refracción original. Tomando en cuenta este fenómeno, se caracteriza la formación del SRP para índices de refracción cercanos.

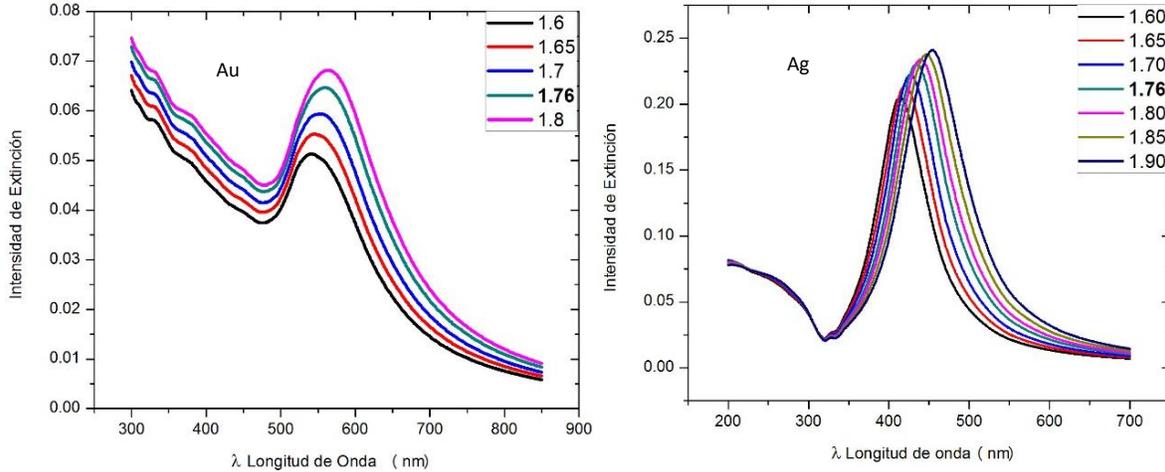


Figura 3.8: Gráfica de una nanopartícula de Au (izquierda) y Ag (derecha) de 1.5 nm y afluencia de $\phi = 1 \frac{atm}{cm^2}$ a diferentes índices de refracción del sustrato. El Zafiro corresponde a un índice de refracción de 1.76.

De la Figura 3.9 notemos el recorrimiento del máximo de la extinción óptica por el cambio del índice de refracción del medio, el desplazamiento es proporcional al índice de refracción.

El vector de onda del campo evanescente (\mathbf{k}_{ev}) está dado por (Green, 2000):

$$\mathbf{k}_{ev} = \frac{\omega_0}{c} n_{med} \sin \theta \quad (3.101)$$

Donde ω_0 es la frecuencia de la luz incidente, c la velocidad de la luz en el vacío, n_{med} el índice de refracción del medio y θ el ángulo de la incidencia de la luz. Mientras que el vector de la onda de un plasmón superficial (\mathbf{k}_{sp}) se puede aproximar a (Alfthan, 1998):

$$\mathbf{k}_{sp} = \frac{\omega_0}{c} \left(\frac{\epsilon_m n_h^2}{\epsilon_m + n_h^2} \right)^{1/2} \quad (3.102)$$

Donde ϵ_m es la constante dieléctrica de las nanopartículas metálicas y n_h el índice de refracción del medio dieléctrico homogéneo. La onda evanescente de la luz es capaz de acoplarse con electrones libres de las nanopartículas cuando $\mathbf{k}_{ev} = \mathbf{k}_{sp}$, y cuando el índice de refracción cambia ésta se ve modificada.

Efectos debido al Tamaño:

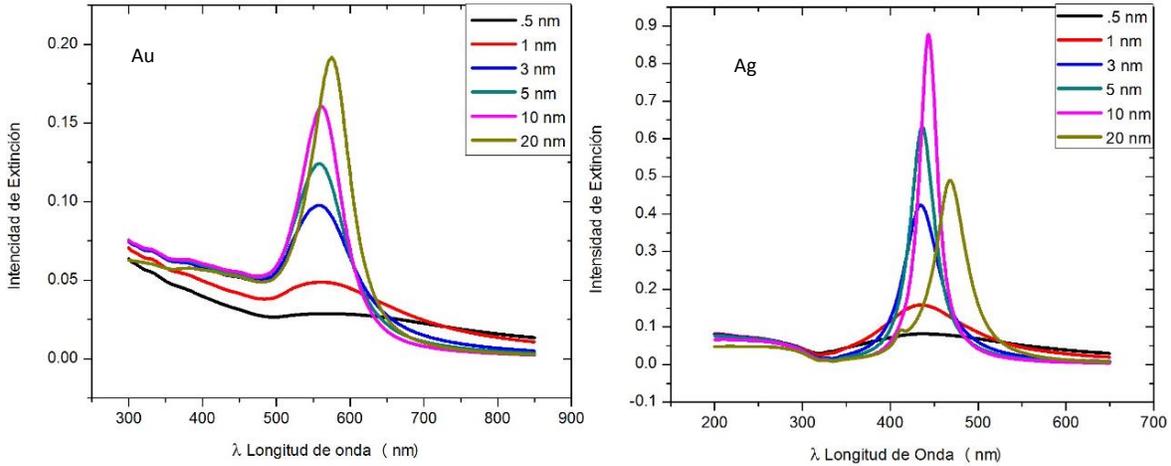


Figura 3.9: Simulación utilizando la teoría de Mie de la EO para nanopartículas de diferentes radios de Au (izquierda) y Ag (derecha) implantadas en zafiro ($n = 1.76$) a una afluencia $\phi = 1 \frac{atm}{cm^2}$.

El cálculo de la solución en el caso de una onda plana incidente en una partícula de forma esférica se basa en series infinitas, por lo que se pueden encontrar expresiones aproximadas para otros casos (Noguez, Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment, 2007).

Cuando la esfera crece, el desplazamiento de la nube de electrones con respecto a los núcleos va perdiendo la uniformidad, formando una distribución de carga superficial multipolar, entonces el espectro de absorción muestra más de una resonancia, el espectro se hace más ancho y asimétrico.

En este trabajo se tiene el caso particular donde la esfera posee un radio mucho menor a longitud de onda, cumple $|n_r|x \ll 1$. Cuando se tiene esta condición, es posible expandir ambos coeficientes de potencias, truncándolas en los primeros términos, en términos de x^4

Por lo tanto, las eficiencias de extinción y de dispersión pueden reescribirse (Bohren, 1998):

$$Q_{ext} = 4x \operatorname{Im} \left\{ \frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2} \left[1 + \frac{x^2}{15} \left(\frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2} \right) \frac{n_r^4 + 27n_r^2 + 38}{2n_r^2 + 3} \right] \right\} + \frac{8}{3} x^4 \operatorname{Re} \left\{ \left(\frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2} \right)^2 \right\} \quad (3.103)$$

$$Q_{sca} = \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2} \right|^2 \quad (3.104)$$

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

$$Q_{abs} = 4x \operatorname{Im} \left\{ \frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2} \right\} \left[1 + \frac{4}{3} x^4 \operatorname{Im} \left\{ \frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2} \right\} \right] \quad (3.105)$$

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

$$Q_{abs} = 4x \operatorname{Im} \left\{ \frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2} \right\} \quad (3.106)$$

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

A partir de la teoría electromagnética se puede resolver la dependencia del tamaño, sin utilizar la solución de Mie. Si la permitividad de la esfera y la del medio son diferentes, una carga será inducida en la superficie de la esfera y el campo eléctrico original se verá afectado por la introducción de la esfera.

Hay tres efectos fundamentales relacionados con el tamaño de las nanopartículas. Uno está relacionado con la absorción debido a las resonancias del plasma de los metales, otro se relaciona con el camino libre medio de los electrones y el tercer efecto se vincula con el amortiguamiento que sufren los electrones debido a los efectos de radiación de las cargas:

Cuando el tamaño de la esfera es muy pequeña comparada con la longitud de onda del sistema ($a \ll \lambda$), el desplazamiento de las cargas en una partícula esférica es homogénea y se puede describir mediante una distribución dipolar, Figura 3.6 (b) y 3.7. En esta aproximación dipolar cuasiestática, las *eficiencias de extinción y de dispersión* son:

$$C_{ext}(\lambda) = \frac{8\pi^2 n_{med}}{\lambda} \text{Im}[\alpha_d(\lambda)] \quad C_{abs}(\lambda) = \frac{16\pi a}{3} \left(\frac{2\pi n_{med}}{\lambda}\right)^4 |\bar{\alpha}_d(\lambda)|^2 \quad (3.107)$$

Con

$$\bar{\alpha}_d(\lambda) = \frac{\alpha_d(\lambda)}{a^3} = \frac{\varepsilon_{esf}(\lambda) - \varepsilon_{med}}{\varepsilon_{esf}(\lambda) + 2\varepsilon_{med}} \quad (3.108)$$

donde $\alpha_d(\lambda)$ es la polarizabilidad dipolar de una partícula esférica, $\varepsilon_{esf}(\lambda)$ es la función dieléctrica de la esfera metálica y ε_{med} la función dieléctrica del medio donde se encuentra inmersa. Y la ecuación 3.82 corresponde a la aproximación del primer valor de la ecuación...

La longitud de onda del modo de polarización dipolar está dado por el polo de la polaridad ecuación (3.83), es decir, cuando $\varepsilon_{esf}(\lambda) + 2\varepsilon_{med} = 0$, el cual es independiente del tamaño. Por esta razón el máximo de Q_{ext} ocurre a la misma longitud de onda para las nanopartículas menores a los 10 nm, Figura 3.10 y 3.11.

Efectos debidos al Ancho de la Distribución de Tamaños:

Cómo hemos dicho antes el tamaño de las nanopartículas es crucial en su comportamiento, en general existe un tamaño predominante en los experimentos y se espera trabajar con él como la mejor de las aproximaciones, sin embargo la homogeneidad de tamaños es difícil de conseguir, por lo que es necesario tener en cuenta una desviación estándar que pueda ajustar nuestros datos a una mejor aproximación.

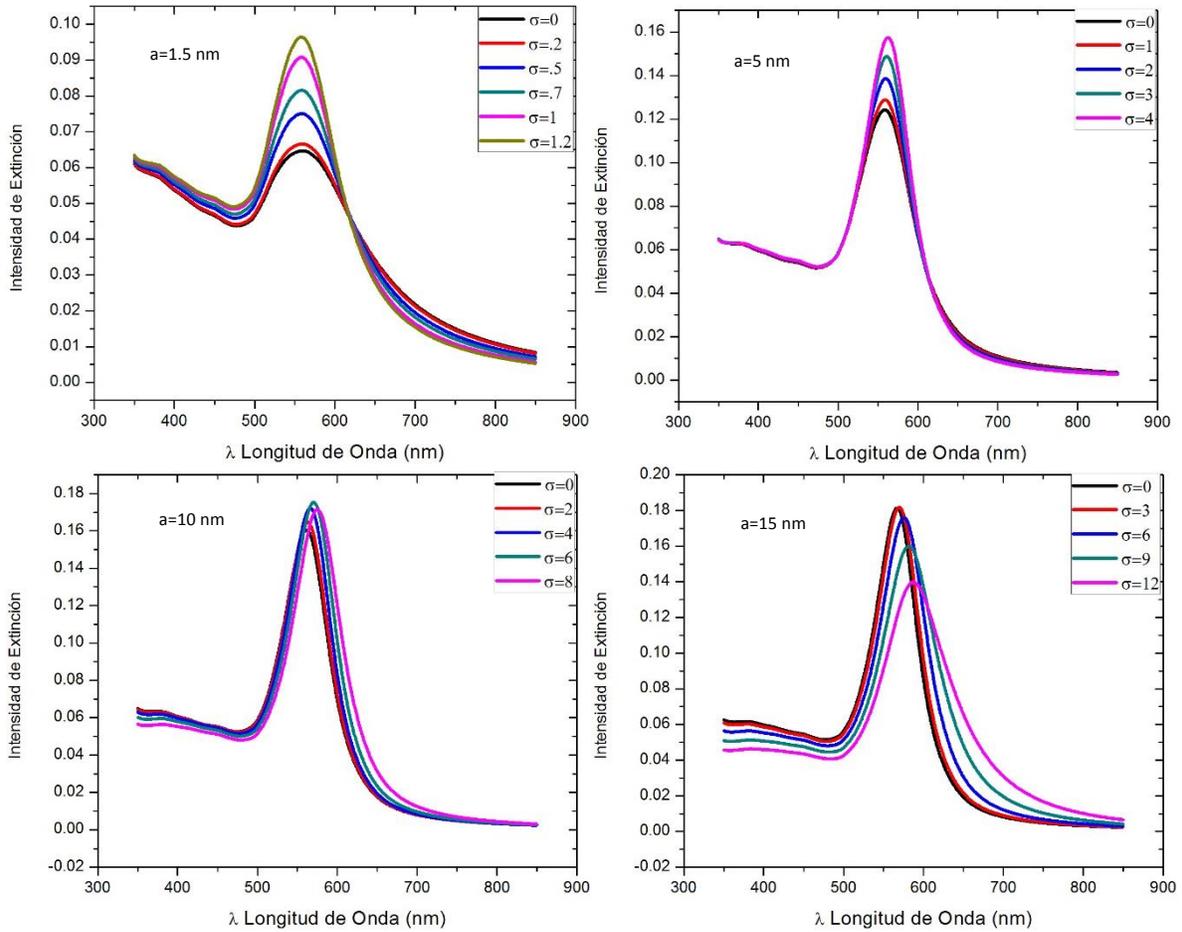


Figura 3.10: Extinción óptica variando su desviación estándar para nanopartículas de Au a distintos radios a) 1.5 nm. b) 5 nm. c) 10 nm. d) 15 nm.

Como podemos observar en la Figura 3.10 del subcapítulo anterior el ancho de la EO de las nanopartículas está dado por el radio, hasta cierto tamaño límite que como habíamos mencionado, cuando la esfera crece se forma una distribución de carga superficial multipolar. Entonces podemos darnos cuenta que para las nanopartículas menores a los 40 nm para Au y 15 nm para Ag la EO responde a una polarización dipolar.

Para radios pequeños $a < 10 \text{ nm}$ en Au y $a < 5 \text{ nm}$ en Ag el ancho es significativo en comparación a nanopartículas de radios grandes, menores a los límites antes mencionados, al agregar una desviación estándar los datos marginales son casi igual de importantes que los datos centrales y cobran más peso por tener una diferencia tan pequeña, contrario a lo que sucede con las nanopartículas de radios mayores que están mejor definidas en su λ del SRP.

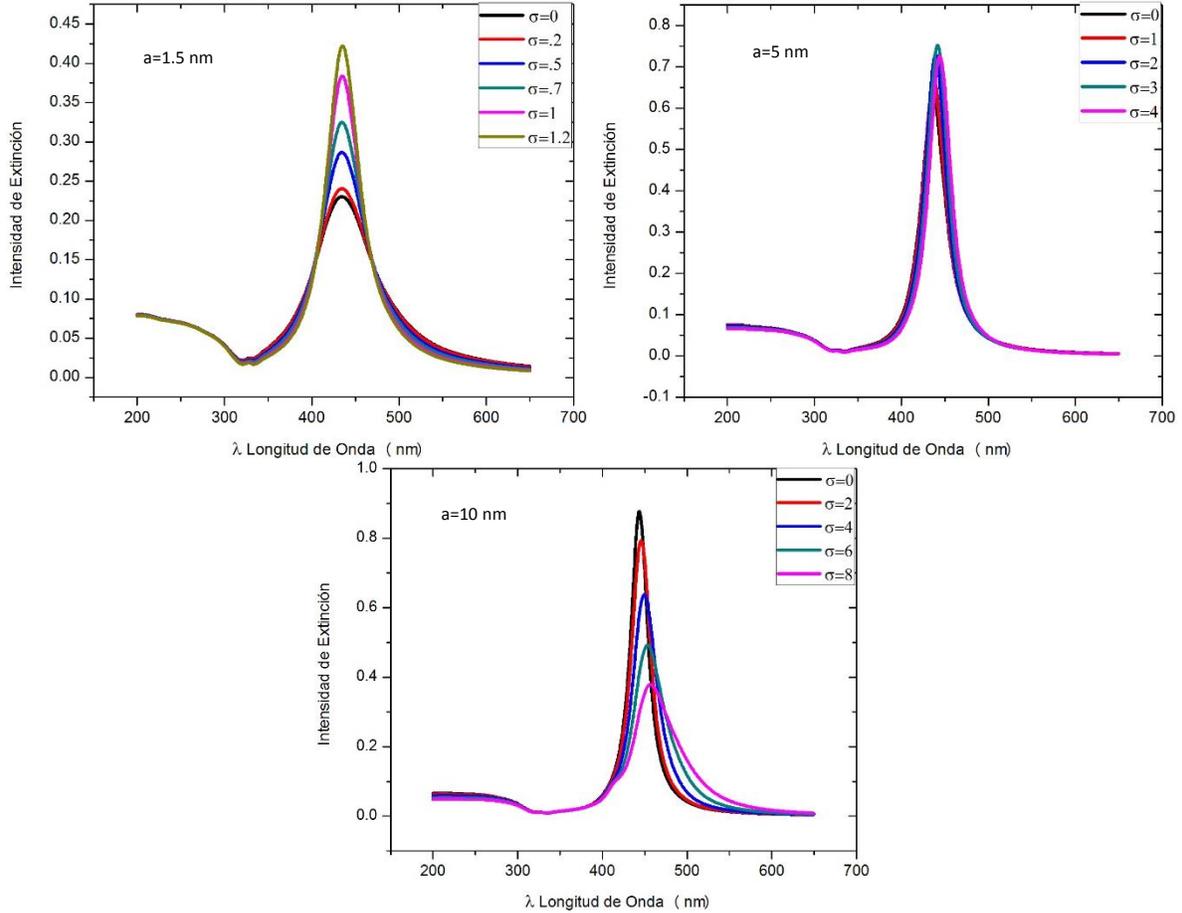


Figura 3.11 : Extinción óptica variando su desviación estándar para nanopartículas de Ag a distintos radios a) 1.5 nm. b) 5 nm. c) 10 nm.

4 Capítulo 4: DESARROLLO EXPERIMENTAL

Anteriormente se introdujeron conceptos y se desarrollaron los fundamentos de los fenómenos físicos que ocurren al irradiar una muestra, también se abordaron las diferentes técnicas de análisis que se usarán en este trabajo para caracterizar los procesos que sufre la muestra. En seguida, este capítulo hará una descripción de los procedimientos experimentales llevados a cabo para el estudio de nanopartículas de Au en Al_2O_3 por el proceso de mezcla atómica.

4.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Para este trabajo se prepararon 22 ejemplares en *el Laboratorio de Preparación de Muestras I del Instituto de Física de la UNAM*, todas ellas consistieron en sustratos de Al_2O_3 (zafiro sintético) de (1.0 ± 0.1) mm de grosor, las cuales fueron cortadas a lo largo y ancho a $(4.8 \times 6.5 \pm 0.2)$ mm, se usó una cortadora con disco de diamante, y posteriormente lavadas y esterilizadas con jabón para manos, jabón para pisos, agua destilada, alcohol y 5 minutos de tratamiento ultrasónico.

Es de suma importancia la limpieza de las muestras, ya que la grasa y los entes extraños generan impurezas y pueden dañar los aparatos, además de que las muestras saldrán contaminadas.

4.1.1 EVAPORACIÓN

Ya limpias las muestras se prosigue a recubrirlas con una película delgada de aproximadamente 5500 \AA de Au por evaporación.

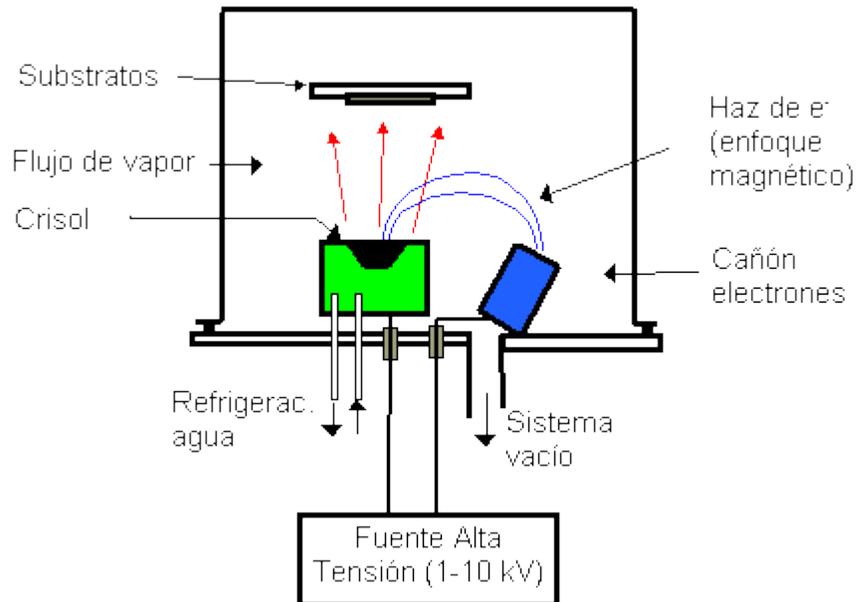


Figura 4.1 Esquema del sistema de evaporación.

En la Figura 4.1 se muestra una representación del dispositivo de evaporación, es una cámara de vacío, sujeta a una mesa rígida metálica, esta cámara está conectada a una serie de

componentes: una bomba turbomolecular y una mecánica, medidor de alto y bajo vacío, una fuente de alto voltaje que alimentan al cañón de electrones de un crisol, conectada a su vez a tierra física, un medidor de espesores de películas delgadas, un *shutter* o compuerta que cubre a los sustratos, válvulas de paso y de venteo. Tanto el medidor de espesores como el cañón de electrones tienen un sistema de enfriamiento por medio de un sistema hidráulico.

En el crisol de molibdeno se le introduce el material a evaporar, en este caso *Au* 99% puro, a 12 cm sobre de él se encuentra el portasustratos rotativo donde se acomodan las muestras de Al_2O_3 , presándolas son barras que se atornillan, es importante el uso de guantes y pinzas para no introducir agentes externos que contaminen las muestras.

Se encienden las bombas de vacío y se espera hasta alcanzar una presión inicial a 2×10^{-6} Torr, se enciende la fuente de alto voltaje, con un voltaje de 4 KV inicial, se aumenta la corriente de la fuente gradualmente de hasta obtener el haz de electrones alrededor de los 100 A y alcanzar la temperatura suficiente para empezar a evaporar el material, que se depositara en los sustratos, en nuestro caso se espera hasta que el medidor de espesores marque 6000 Å. El *Au* depositado de esta forma no presenta estructura cristalina, es una película delgada amorfa.

Al terminar de evaporar se baja la corriente primeramente y el voltaje hasta su valor mínimo, se sigue bombeando al menos 6 horas o hasta el siguiente día, hasta que se enfríe el filamento del cañón de electrones. Por último se rompe el vacío.

4.2 PELETRÓN

El *Peletrón* modelo 9SDH-2 de la NEC (National Electrostatics Corporation) es el acelerador del IFUNAM (fisica.unam.mx/peletron/) es un acelerador electrostático de tipo Tándem, es decir, funciona con un proceso de doble aceleración de los iones, que permite llegar hasta a una diferencia de potencial máxima de 3 MeV, capaz de acelerar una gran variedad de haces en un amplio rango de energías. Estos haces son generalmente empleados en análisis de Retrodispersión de Rutherford (RBS), en experimentos de implantación y otras técnicas.

El acelerador cuenta con dos fuentes de iones negativos; una es SNICS (*Secondary Negative Ion by Cesium Sputtering*) la cual funciona a partir de erosión iónica de cátodos sólidos (iones pesados) por medio de gases de cesio y la otra es *Alphatross* una fuente de radiofrecuencia para ionizar gases, inicialmente produce iones positivos y deben pasar por un gas de rubidio, el cual cede fácilmente electrones transformándolos en iones negativos. Ambas fuentes están a 30° con respecto al eje del acelerador.

Los iones negativos producidos en la fuente, son acelerados hasta energías del orden de los 50 KeV antes de ser inyectados, un electroimán inyector conduce al haz de iones, con un BPM (*Beam Profile Monitor*) se monitorea la forma y la sección del haz, una lente Einzel electrostática focaliza las coordenadas (X,Y) sobre el plano perpendicular a su dirección; y una caja de Faraday permite medir la intensidad de corriente antes de la inyección del haz al tubo acelerador, donde se encuentran una serie de platos equipotenciales cuyo voltaje positivo es cada vez mayor; el haz de iones se acelera nuevamente cuando es atraído hacia la terminal positiva de alto voltaje.

La terminal de alto voltaje se carga mediante una o más cadenas formadas por barras alternadas de metal y de plástico. Las barras de metal son conocidas como “pellets”, de ahí el nombre de Peletrón. Estas cadenas transportan la carga de manera más eficiente que las bandas aislantes utilizadas en los aceleradores Van de Graaff por lo que el voltaje en la terminal es más estable.

Dentro del tanque acelerador los iones atraviesan gas de nitrógeno, conocido como “stripping”, donde pierden electrones y adquieren carga positiva. Este haz positivo ahora es repelido por la terminal de alto voltaje y sufre una nueva etapa de aceleración. Después de la terminal se encuentra otra serie de platos equipotenciales cuyo voltaje va disminuyendo hasta que abandona el tanque con iones del doble de la energía inicial. A la salida del tanque hay otra caja de Faraday otro electroimán, el haz de iones es enfocado hacia la línea de experimentación deseada mediante el cuadrupolo magnético y el imán selector.

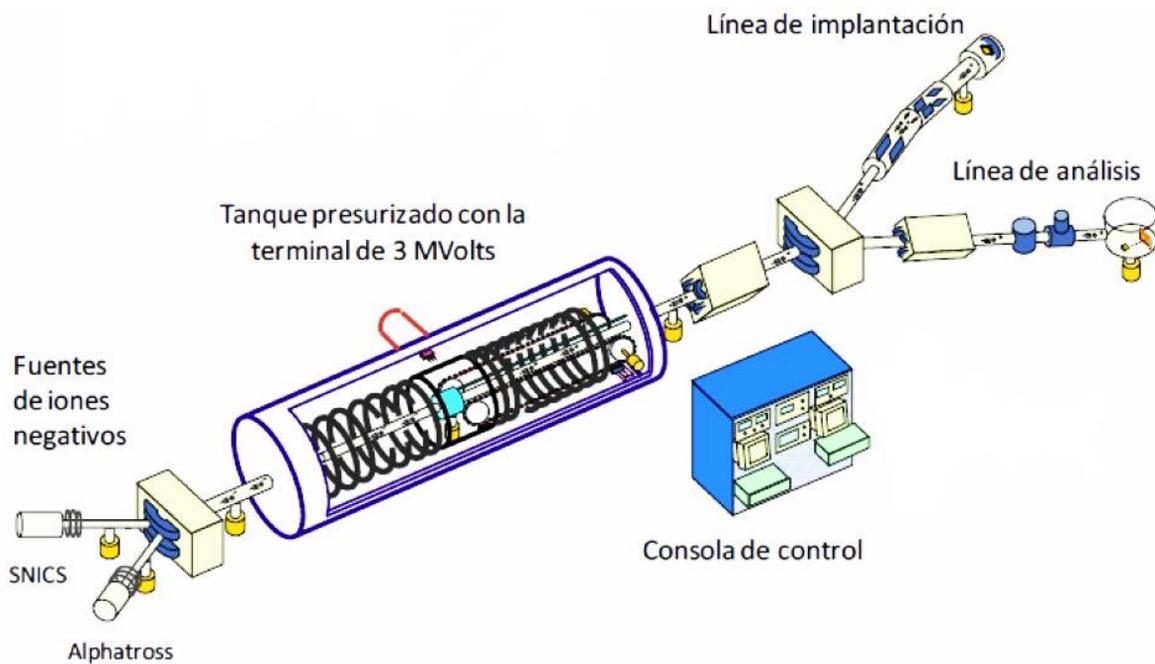


Figura 4.2: Esquema del acelerador de partículas Peletrón del Instituto de Física. UNAM (Rodríguez Fernández, 2009)

Todo el sistema, desde la generación, aceleración y distintas etapas de enfoque, hasta la utilización del haz en una línea específica, se encuentra a vacío del orden de $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ y $1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$. Para ello se emplean bombas mecánicas y turbomoleculares.

4.2.1 IMPLANTACIÓN

Como ya se ha descrito antes, la implantación se llevó a cabo en el Peletrón en la cámara respectiva, en este trabajo se efectuó una implantación de alta energía de 1 MeV a 2 MeV para iones de Au y Ag a diferente afluencias; es importante remarcar que para el Au se utilizó una energía de 1.5 MeV a 2 MeV y para la Ag se utilizó 1 MeV, ya que la plata es más penetrante. Los sustratos se colocan en la cámara de implantación, ahí se puede determinar el ángulo, en este caso se utilizaron 0° y 45°, las implantaciones son a temperatura ambiente y es homogénea en todas las muestras debido a un sistema electrostático de barrido x-y.

En las implantaciones la corriente del haz varía el 25% de su valor establecido inicialmente. Los valores típicos de la corriente del haz son de 400 nA a 200 μA. Entre más estable se mantenga la corriente, mejor se puede manipular el haz y entre más alta sea la corriente, más pronto se implanta la afluencia requerida. La afluencia iónica de implantación varió entre $0.4 \times 10^{16} \frac{atm}{cm^3}$ y $1.8 \times 10^{16} \frac{atm}{cm^3}$.

4.2.2 ESPECTROSCOPIA RBS

Las muestras son analizadas con RBS en total 3 veces cada una, primeramente para generar el espectro de la película delgada de Au, la segunda vez para caracterizar la implantación a la que es sometida y detectar la primera fase de mezcla atómica, por último se vuelve a generar un espectro RBS después del proceso de tratamiento térmico.

El haz utilizado fue de ${}^4He^{++}$ de energía de 2 MeV. La energía de los iones retrodispersados se mide con un detector de barrera superficial con un ángulo de 167° con respecto a la normal del haz incidente. Las irradiaciones fueron a temperatura ambiente.

El análisis de los espectros RBS fueron realizados con el programa RUMP (Rutherford Universal Manipulation Program (RUMP and Genplot Manual, 2007)), este programa admite la simulación y ajuste de varias funciones o de adecuar parámetros por capas; los parámetros que se buscaron fueron, antes de la implantación el grosor de la película delgada inicial, su concentración inicial para la normalización de cada muestra y después de la implantación se utilizaron funciones para encontrar los parámetros que comparan el cambio en dicha concentración, en este trabajo fueron:

La función de error complementaria *ERFC* como función de perfil de concentración difundida, describe la difusión de un elemento dentro de una región del sustrato ajustando la concentración, tomando la desviación estándar como $\sigma = \sqrt{4Dt}$, a un tiempo t de mezclado, con una constante de difusión $D = 1 \times 10^{-12} cm^2/s$; en la simulación se deja invariable D y se calcula t . También se calcula la concentración máxima de la difusión como un parámetro multiplicativo C_0 .

$$f(x) = C_0 * ERFC\left(\frac{x}{\sigma}\right) \quad (4.1)$$

La función gaussiana *GAUSSIAN*, determina la distribución pico de la impureza implantada, se puede encontrar la concentración de la impureza C_0 , su profundidad de implantación d dentro del sustrato y el ancho de la distribución *FWHM*

$$f(x) = C_0 * exp\left[-4\ln(2) \frac{(x-d)^2}{FWHM}\right] \quad (4.2)$$

4.3 TRATAMIENTO TÉRMICO

El tratamiento térmico es el proceso de calentado de la muestra, este tratamiento se llevó a cabo utilizando el horno tubular *F9300* de la marca Thermolyne del *Laboratorio de Preparación de Muestras I*. Este sistema de calentamiento está compuesto por varias resistencias dentro de un material refractario que rodean a un tubo de cuarzo de diferentes medidas 1, 2 y 3 *pulgadas* de diámetro. Dentro de un tubo de cuarzo en el centro se coloca la muestra a tratar, a modo de porta objetos para evitar el contacto de contaminantes e impurezas dentro de éste, este tubo de coloca dentro de otro tubo de cuarzo de diámetro mayor.

El sistema de aislamiento de temperatura se compone por dos abrazaderas que a la vez sostienen el tubo que tiene mayor longitud que el horno, se sella con dos tapas metálicas. El sistema de enfriamiento son pequeñas tuberías por donde pasa agua para evitar rupturas como producto de las altas temperaturas (Thermolyne, Manual de Operación.)

En la consola de programación del horno se puede determinar la temperatura deseada, y por medio de un termopar mantiene la temperatura casi constante durante el tratamiento. A altas temperaturas el horno lleva cabo una rampa térmica, es decir, es el tiempo que le lleva al horno llegar hasta la temperatura requerida, en este caso todas las muestras fueron calentadas a 950°C, para llegar a esta temperatura se necesitó un tiempo aproximado de 25 *minutos*.

Es importante tener en cuenta este tiempo para poder hacer los cálculos del tiempo bajo el cual la muestra está sujeta al tratamiento térmico. Lo que se modificó en cada muestra fue el tiempo total del tratamiento, los tiempos de calentado que se utilizaron fueron: 30, 45, 60 y 90 *minutos*.

La atmósfera son los gases que componen el medio dentro del horno, ésta puede ser oxidante o reductora dependiendo del efecto y reacción esperados, estos gases son introducidos al horno por las tapas del tubo del cuarzo que tienen otra entrada que están en contacto directo al horno, y por fuera están conectadas por pequeñas tuberías flexibles.

En el caso de la atmósfera oxidante las entradas son abiertas para obtener un contacto directo con el aire; para trabajar con una atmósfera reductora, las entradas se conectan al *Multicontrolador de Gas (MGC)* del tipo *647B*, que está diseñado para controlar el tipo de gas o gases que van a componer la atmósfera durante el tratamiento térmico. En el actual trabajo se utilizó una atmosfera reductora de Hidrógeno y Nitrogeno (50% H_2 , 50% N_2).

4.4 ANÁLISIS POR EXTINCIÓN ÓPTICA

Los espectros de extinción determinan las longitudes de onda de la luz UV-Vis que deja pasar cada muestra, estos análisis se llevaron a cabo en el Laboratorio de Óptica Lineal del Instituto de Física de la UNAM y se realizaron a temperatura ambiente. El sistema de análisis está conformado por una lámpara *DH-2000-BAL* con dos diferentes fuentes luminosas, una fuente de Deuterio que emite radiación en el Ultravioleta y una de Halógeno que emite el espectro del Visible, por lo que se puede observar un espectro en el rango del Infrarrojo hasta el UV.

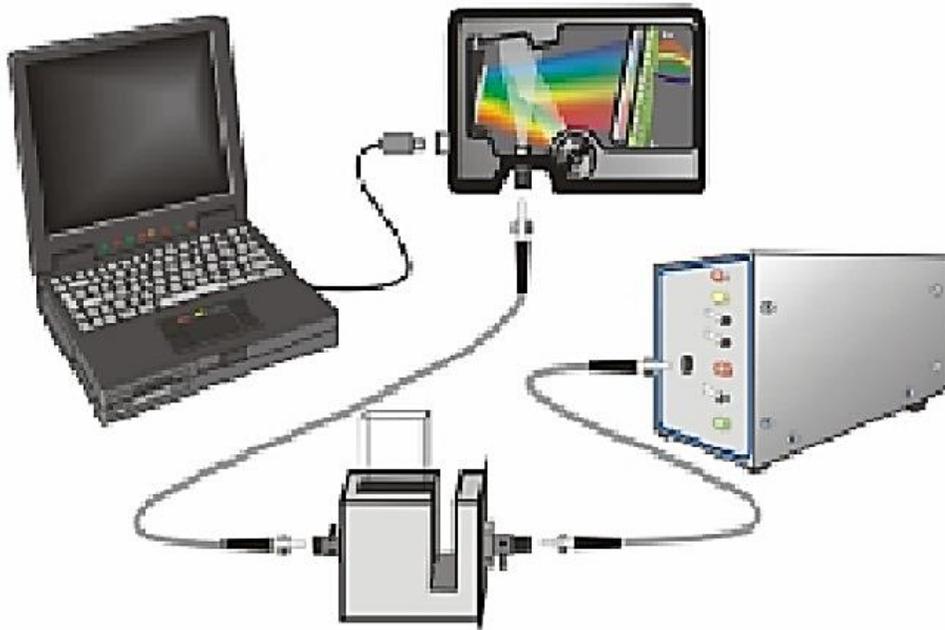


Figura 4.3: Diagrama de arreglo experimental para la toma de los espectros de extinción óptica.

El haz de la fuente es transportada por una fibra óptica *QP600-1-UV/VIS* de $600 \mu m$ de diámetro que atraviesa la muestra, que fue colocada previamente en un soporte rotatorio con abertura circular, al otro lado la luz transmitida es recibida en otra fibra óptica *QP400-1-UV/VIS* de $400 \mu m$, que guía hasta el espectrómetro *Ocean Optics Inc.*, el cual está conectado por cable USB a la computadora.

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

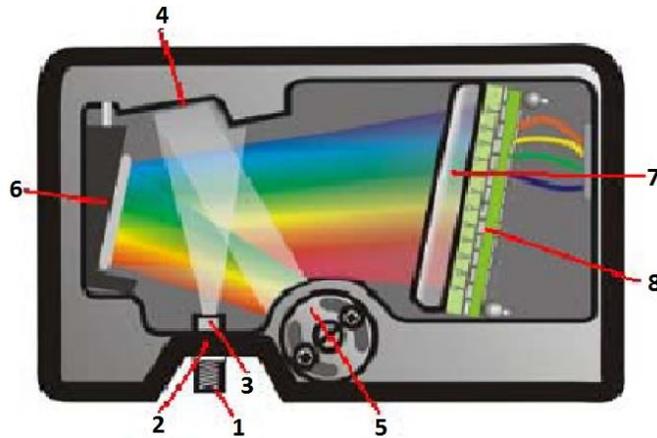


Figura 4.4: Diagrama del espectrómetro y la esquematización de sus componentes.

Por medio del programa Spectra-Suite, que es la interfaz entre el espectrómetro y la computadora, podemos medir el espectro de extinción de las muestras. El detector mide que tanta luz es transmitida por la muestra, comparando una calibración previa, donde se deja pasar la totalidad de la luz emitida por la fuente, la extinción de luz no es igual para todas las longitudes de onda, por lo que notamos que en cierta región de las longitudes de onda existe una extinción óptica.

Para calcular la Absorbancia A_λ , es necesario obtener la intensidad S_λ de la luz a cierta λ al pasar por la muestra, la intensidad de referencia R_λ en λ , con la que se realiza la corrección para la fuente, ya que ambas fuentes no emiten con la misma intensidad para todas las longitudes de onda y la radiación de fondo o la intensidad de la luz externa D_λ , y se relacionan con la siguiente ecuación:

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

Para la adquisición de los espectros de extinción óptica se deben configurar tres variables: el tiempo de integración (*Intg*), el promedio entre datos vecinos para suavizar la curva (*Boxcar*) y el promedio década punto en un tiempo dado (*Scan*).

Las variables se ajustan dependiendo de la intensidad de luz emitida y la coherencia del haz a fin de conseguir un espectro adecuado a la presencia de las nanopartículas y no uno suavizado, el cual no arrojará la información suficiente para calcular los tamaños de éstas. Se decidió tomar como valor fijo un tiempo de integración de 20 ms, esto sube o baja la señal del espectro, pero no modifica su comportamiento. El *Scan* debido a que son pocas variaciones en el número de cuentas, no resulta un valor decisivo en la toma del espectro de absorción, se dejó fijo en 10.

Sin embargo el *Boxcar* al ser un promedio de varios vecinos, sí requiere un análisis más completo para decir que valor nos genera el espectro experimental más confiable. Se decide que un *Boxcar* de 15 es adecuado para eliminar el ruido generado al tomar el espectro y que a su vez no suaviza demasiado la resonancia del plasmón de superficie.

Una vez determinadas las mejores condiciones para la toma de espectros se procede a tomar el espectro de extinción óptica de cada una de las muestras y proceder al análisis por medio del programa Mie Lab [x]. El programa calcula el espectro teórico que mejor ajuste a dicho espectro experimental, aplicando la teoría de Mie, toma en consideración parámetros como: el radio promedio, la dispersión de los radios, la afluencia de iones, el índice de refracción del sustrato y de los iones metálicos, así como el fondo producido en el espectro.

5 Capítulo 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los siguientes resultados fueron obtenidos con el análisis de los espectros de la Retrodispersión de Rutherford, gracias a éste se midió el grosor de las películas delgadas de *Au*, se cuantificó la afluencia de iones implantados, su distribución y profundidad, se midió la erosión iónica y la difusión o mejor conocida como mezcla atómica del oro dentro del zafiro, también fue posible comparar la redistribución del *Au* en el Al_2O_3 tras el tratamiento térmico a las que se sometieron las muestras.

Posteriormente se obtuvieron resultados a partir del análisis de la Extinción Óptica, como consecuencia de la nucleación y crecimiento el espectro de absorción del zafiro se modifica, surge una resonancia en el espectro visible conocido como plasmón de superficie, la longitud de onda en la que resuena y su forma están relacionadas con la forma y tamaño de la nanopartícula metálica, por lo que se diferencian las nanopartículas implantadas y las que se formaron más superficialmente por el oro introducido por mezcla atómica.

5.1 PELÍCULAS DELGADAS DE *Au* Y EROSIÓN IÓNICA

Como ya se explicó en el capítulo 4, a una cara del zafiro se le evaporó una película delgada de oro, el medidor de espesor marcó aproximadamente 600 Å, sin embargo esta medida no es confiable, el espectro tiene información más honesta por la resolución del experimento y sus componentes.

El análisis consta de tener un sustrato de Al_2O_3 limpio en la superficie para calibrar, la calibración es un ajuste de mínimos cuadrados lineal donde el aluminio y el oxígeno superficiales corresponden a un canal, función de la energía retrodispersada de cada elemento, por lo que continuando la tendencia de la recta obtendremos el canal del oro superficial.

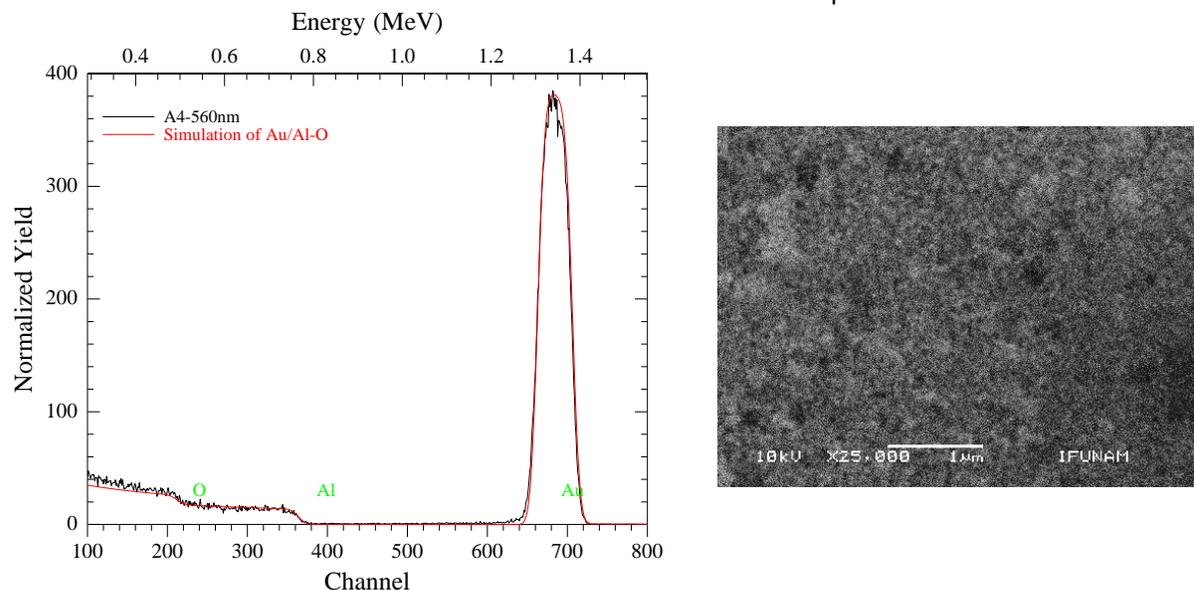


Figura 5.1: (Izquierda) Espectro RBS de la muestra A4, se calculó una película delgada de *Au* de 56nm, para todas las muestras las películas delgadas son idénticas. (Derecha) Micrografía de la película delgada (tal como fue depositada) a 25000 aumentos.

La película de oro sufre erosión iónica Y al someterse a la implantación, este fenómeno puede medirse con la ecuación (2.1). En la Figura 5.2 se observa el comportamiento del *sputtering yield*. A pesar que este experimento no está realizado específicamente para caracterizar *sputtering yield*, se puede comparar el comportamiento al implantar Au^{2+} o Ag^+ con diferentes ángulos de implantación.

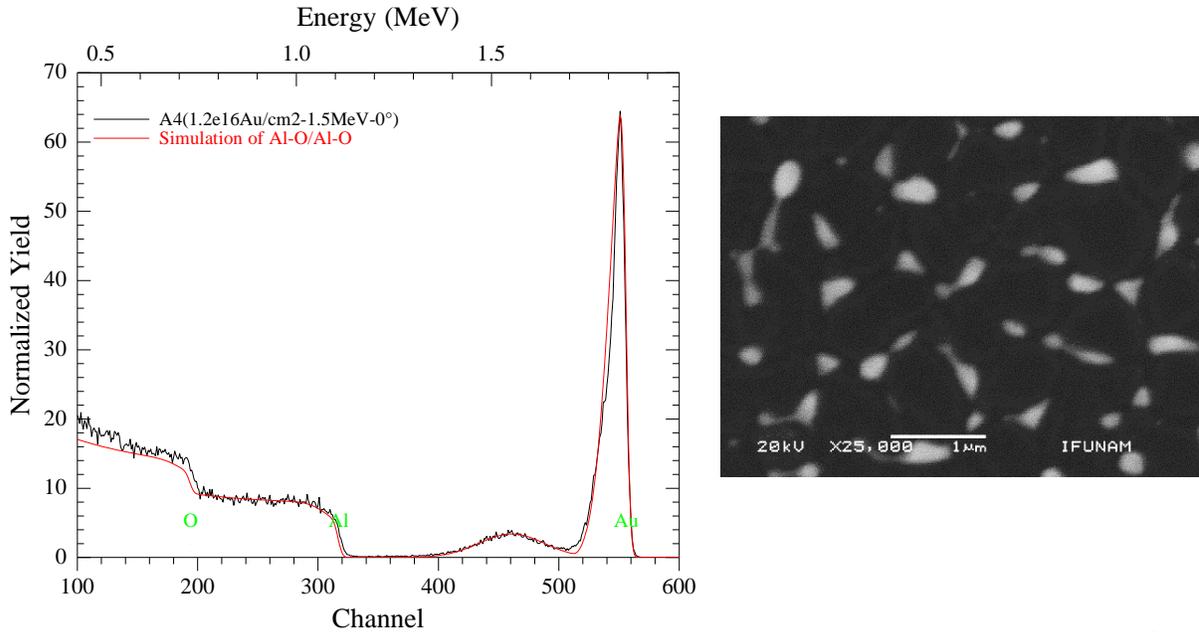


Figura 5.2: (Izquierda) Espectro RBS, muestra A4 después de la implantación de iones con aflicencia de $1.2E^{16} Au/cm^2$, una energía de 1.5 MeV y un ángulo a 0° . (Derecha) Micrografía a 25000 aumentos de la muestra A4 después de la implantación de iones de Au^{2+} , con aflicencia de $1.2 \times 10^{16} \frac{atom}{cm^2}$ a 1.5 MeV, con un ángulo de 0° .

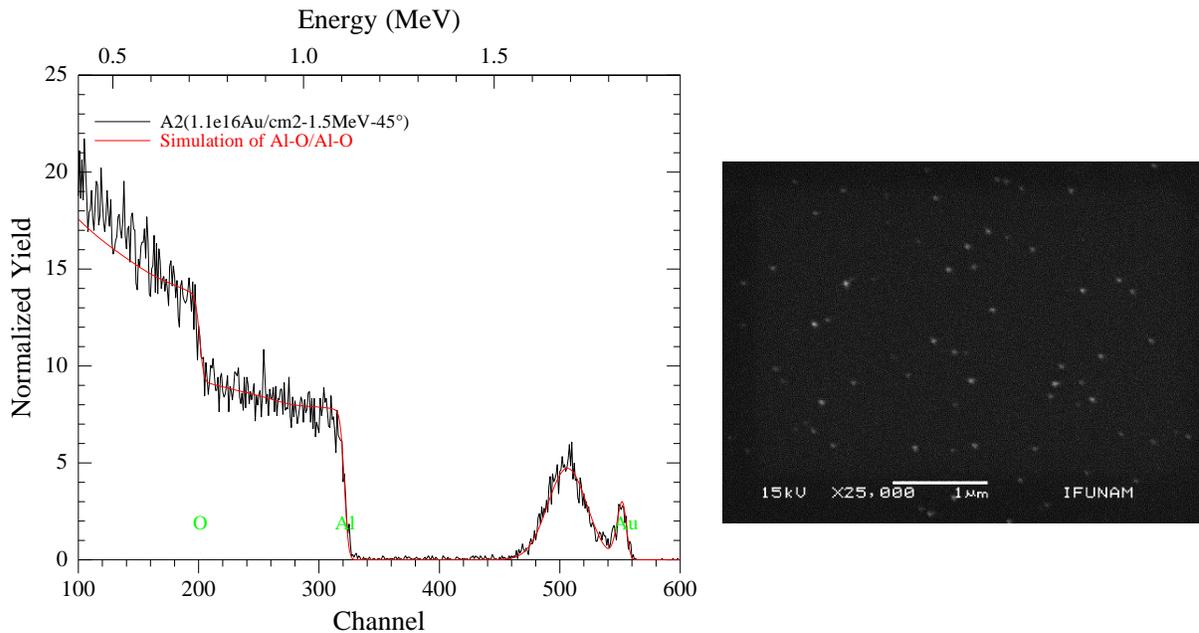


Figura 5.3: (Izquierda) Espectro RBS, muestra A2 implantada con una aflicencia de $1.1E^{16} Au/cm^2$ a 1.5 MeV a 45° . (Derecha) Micrografía de la muestra A2 a 25000 aumentos.

Comparemos y hagamos notar la diferencia que puede existir entre muestras de las figuras 5.2 y 5.3, la única diferencia entre ambas muestras es el ángulo de implantación, en la muestra A2 se implantó a 45° y la película delgada se reduce casi en su totalidad, ejemplo de la gravedad del sputtering; en cambio A4 implantada a 0° mantiene mayor cantidad de oro superficial. A pesar de evidenciar lo anterior, la erosión $Y_{A2} = 29.33$ y $Y_{A4} = 20.69$ son similares y ambas indican una grandísima cantidad de átomos expulsados.

Tabla 5-1: Valores de las condiciones experimentales de las muestra de Au utilizados para el cálculo de la erosión iónica. Las remarcadas en negritas son las que se utilizan como ejemplo en la Figura 5.4.

| | Ion | Energía [Mev] | Ángulo [°] | Φ (Afluencia) [10 ¹⁶ atm/cm ²] | Ns (átomos sputtered) [10 ¹⁶ atm/cm ²] | Y (sputtering) |
|-----------|-----------|------------------|---------------|---|--|----------------|
| A4 | Au | 1.5 | 0 | 1.20 | 25 | 20.69 |
| B03 | Au | 1.5 | 0 | 1.35 | 31 | 22.64 |
| B04 | Au | 1.5 | 0 | 2.20 | 31 | 14.16 |
| A1 | Au | 1.5 | 45 | 3.56 | 31 | 8.60 |
| A2 | Au | 1.5 | 45 | 1.10 | 32 | 29.33 |
| A3 | Au | 1.5 | 45 | 3.70 | 30 | 7.97 |
| B16 | Au | 2 | 45 | 0.90 | 30 | 32.78 |
| B17 | Au | 2 | 45 | 1.70 | 30 | 17.88 |
| B18 | Au | 2 | 45 | 2.90 | 31 | 10.66 |

Tabla 5-2: Valores de las condiciones experimentales de las muestra de Ag utilizados para el cálculo de la erosión iónica. Las remarcadas en negritas son las que se utilizan como ejemplo en la Figura 5.4.

| | Ion | Energía [Mev] | Ángulo [°] | Φ (Afluencia) [10 ¹⁶ atm/cm ²] | Ns (átomos sputtered) [10 ¹⁶ atm/cm ²] | Y (sputtering) |
|------------|-----------|------------------|---------------|---|--|----------------|
| A5 | Ag | 1 | 0 | 1.50 | 19 | 12.74 |
| A6 | Ag | 1 | 0 | 1.60 | 26 | 16.37 |
| B01 | Ag | 1 | 0 | 2.00 | 26 | 13.10 |
| B02 | Ag | 1 | 0 | 1.50 | 25 | 16.44 |
| B11 | Ag | 1 | 0 | 1.50 | 23 | 15.03 |
| B12 | Ag | 1 | 0 | 1.80 | 25 | 13.62 |
| B07 | Ag | 1 | 45 | 0.80 | 17 | 21.25 |
| B08 | Ag | 1 | 45 | 0.50 | 25 | 49.35 |
| B09 | Ag | 1 | 45 | 1.50 | 23 | 15.61 |
| B13 | Ag | 1 | 45 | 0.80 | 30 | 37.69 |
| B14 | Ag | 1 | 45 | 1.50 | 29 | 19.27 |
| B15 | Ag | 1 | 45 | 1.00 | 27 | 26.58 |

El comportamiento de *sputtering yield* observado para la mayoría de los casos se ejemplifica en la Figura 5.4, es importante mencionar que para poder comparar los espectros antes y después de cualquier procedimiento, se debe hacer el análisis RBS con la misma energía del haz de ${}^4\text{He}^{++}$, en este caso las películas delgadas fueron analizadas con un haz de 1.5 MeV y después para analizar las implantaciones fueron con haces de 2 MeV, sin embargo es suficiente con observar la altura de los espectros para darse cuenta de la magnitud de pérdida del oro superficial después de la implantación.

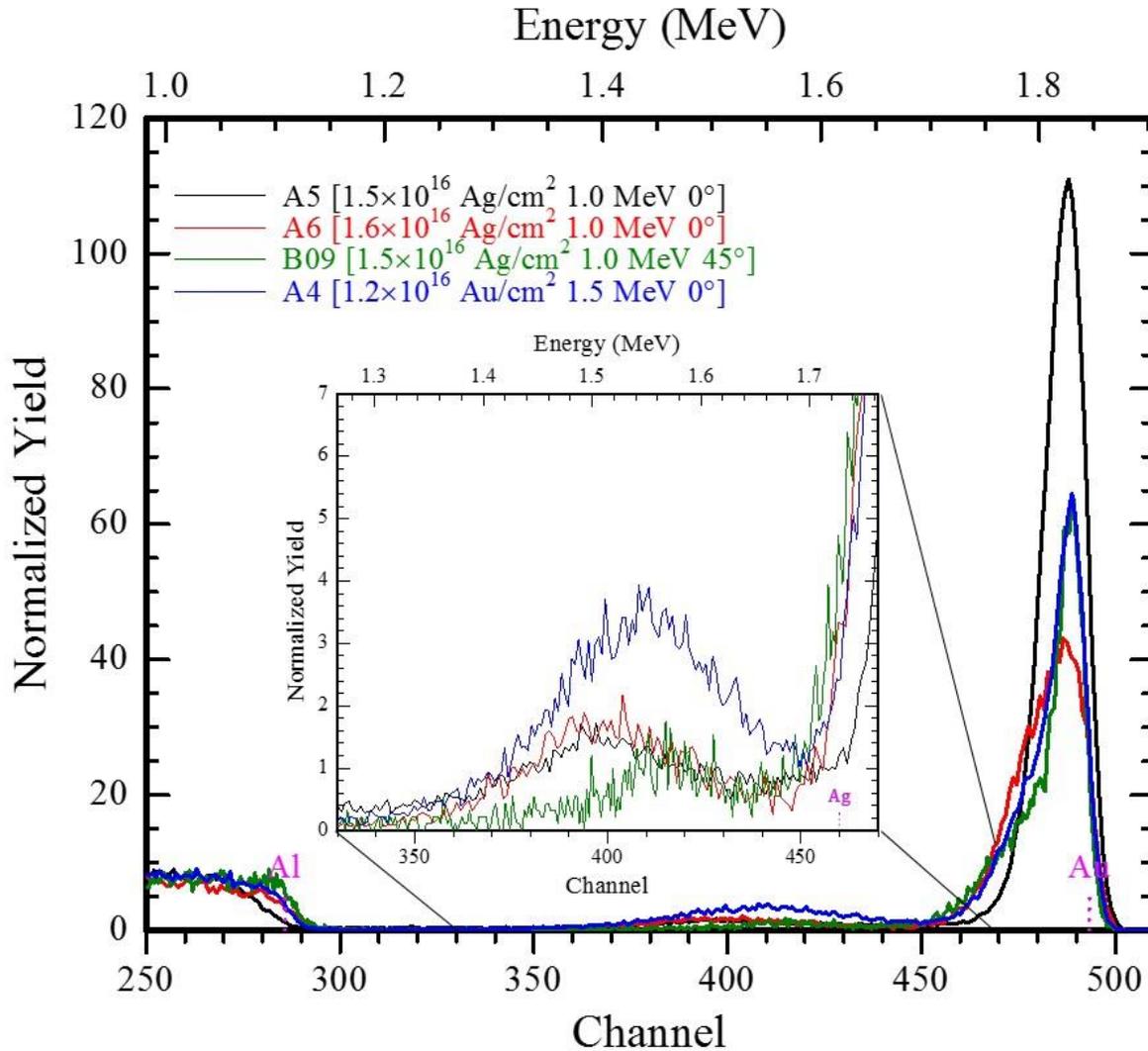


Figura 5.4: Espectros RBS de las muestras A4 (línea azul), A5 (línea negra), A6 (línea roja), B09 (línea verde)

Estos ejemplos son elegidos para mostrar ciertos comportamientos similares entre sí, pero son también evidencia de que distintos factores pueden ser indistinguibles con este análisis.

Los datos de las Tablas 5.1 y 5.2 columna Φ y N_s son los utilizados para las Figuras 5.5 y 5.6, se acomodaron los datos de tal manera que se puedan leer primero por ion de implantación, seguida de su energía de implantación, el ángulo al que fue implantado y la afluencia de iones. Se debe mencionar que en el caso de las muestras B17 y B18, se encontró que toda la película delgada fue erosionada.

Todas estas características describen el comportamiento del *sputtering*, pero lo más significativo y por lo que sólo alcanzamos valores de saturación, es la energía depositada F_d descrita en la ecuación (2.3) ecuación que está íntimamente ligada con el frenado nuclear y que a altas energías el Y aumenta junto con E_0 .

La dependencia de Y con la energía de los iones muestra un aumento constante con E hasta alcanzar un máximo alrededor de 10 – 100 KeV y posteriormente decae gradualmente hasta cero

para muy altas energías (MeV) (Zaera, 2002). Este comportamiento es estándar para toda combinación ion-sólido y se puede explicar según el tipo de poder de frenado involucrado en el proceso.

La dependencia de Y con el ángulo θ , el cual se mide respecto a la normal a la superficie, aumenta inicialmente hasta alcanzar un máximo en tono a $60-70^\circ$, esto se explica por la mayor energía depositada en la superficie, a partir de una simple relación geométrica $\cos^{-1} \theta$ (S. Q. Wei, 1998).

En las Figuras 5.5 y 5.6 se grafica el comportamiento de *sputtering*, N_s son los átomos expulsados por los iones implantados, en este caso se observa a una saturación del fenómeno, generalmente al variar la afluencia en ordenes menores a 10^{16} se tiene un comportamiento lineal, de igual manera cuando las energías de implantación son menores a $1 MeV$, el comportamiento es lineal, sin embargo podemos darnos cuenta de que los valores utilizados no son muy diferentes entre sí, además de que son cantidades suficientemente grandes para comportarse como una saturación, es evidente que entre mayor sea el número de átomos implantados mayor será la materia expulsada de la superficie.

Es importante mencionar que el *sputtering* es una cantidad probabilística, es decir, se puede decir que por cada átomo de cierto material con cierta energía expulsa N_s , pero al aumentar el tiempo de implantación la película delgada se va desgastando, por lo que los átomos que expulsaba en un principio cuando la probabilidad era 1 no será igual después de un tiempo cuando la película sea más delgada. Es por esta razón que cuando la afluencia es muy grande el *sputtering* decrece y lo interpretamos como saturación.

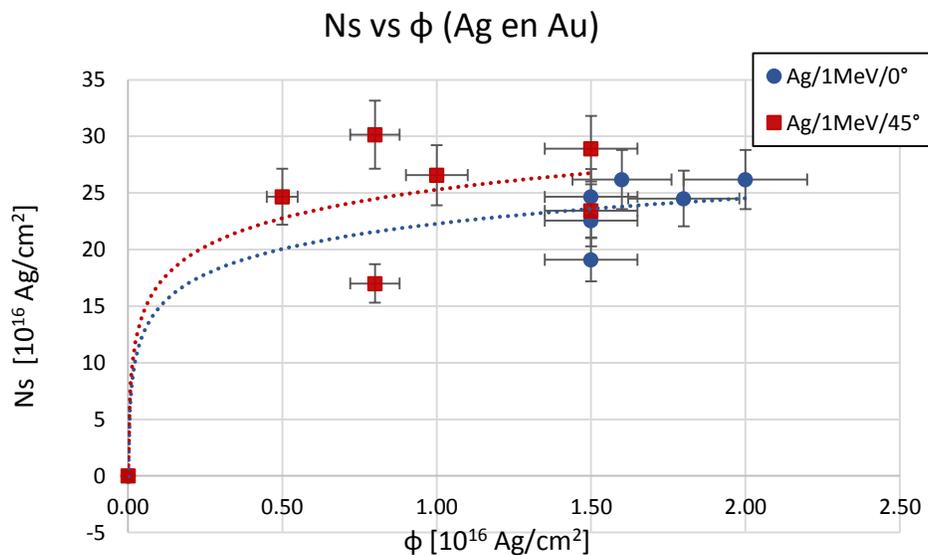


Figura 5.5 Erosión iónica del Au por iones de Ag a 1 MeV variando la afluencia. Los puntos circulares de color azul son las muestras a las que se implanto a 0° los cuadrados rojos se les implanto a 45° .

Notemos en la Figura 5.5 para la implantación de plata a 45° la erosión es mayor, esto es provocado por la incidencia no normal a la muestra, lo que causa mayor contacto con la superficie y mayor desprendimiento de película delgada. Sin embargo para el oro a 45° observamos una

regresión o constancia en los para las muestras de mayor afluencia, esto como anteriormente se explicó, es debido a desgaste de la película por lo que los átomos expulsados disminuyen después de cierto tiempo.

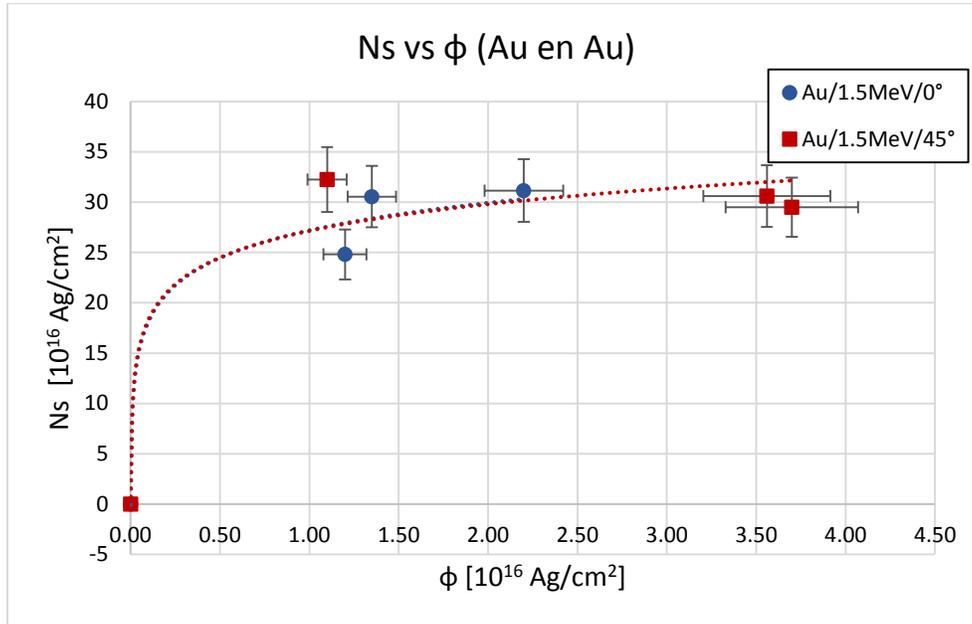


Figura 5.6: Erosión iónica del Au por iones de Au a 1.5 MeV variando la afluencia. Los puntos cuadrados de color rojo representan las muestras a las que se les implanto a 45°.

En el caso del oro la gráfica a 45° es idéntica a la de 0°, es claro que el impacto de un átomo de gran tamaño como el oro tiene efectos drásticos en la superficie de la película delgada que es del mismo elemento, esto es que en la ecuación (2.2) F_d es sumamente grande debido a Y aum

Tabla 5-3 Valores de la erosión iónica para el Au y el Ag para los ángulos 0° y 45°

| | Y_{Au} | Y_{Ag} |
|-----|----------|----------|
| 0° | 29 | 14.55 |
| 45° | 31 | 25 |

Es *sputtering* promedio de la película delgada de oro de 55 nm calculado para iones de oro y plata respectivamente se muestran en la Tabla 5-3, donde se puede comparar que el ion más pesado de Au tiene un factor Y mayor.

5.2 IMPLANTACIÓN, RUGOSIDAD Y MEZCLA ATÓMICA

La distribución de los iones implantados son picos a los cuales se les asocia una ecuación gaussiana, de esta ecuación se obtienen 3 valores, el primer parámetro es la integral bajo la curva, es decir el número de iones implantados ϕ por cada centímetro cuadrado, como segundo parámetro afiliado a la profundidad dentro del sustrato, y el tercer parámetro con la anchura a media altura *FWHM*.

Cada espectro RBS se analizó con el programa RUMP, determinando el alcance, la dispersión relacionando los valores dependiendo de la energía de implantación y la afluencia. El alcance depende de la energía de implantación, así como la dispersión varía según la afluencia (Hole, 2000). De la Figura 5.4 observamos que la implantación de *Au* y *Ag* son apenas distinguibles, aquí resalta la importancia de tomar en cuenta la afluencia y la energía de implantación; ya que el alcance dependiendo del ion implantado puede ser similar.

Después de la implantación algunos átomos de la película delgada de *Au* tienen la suficiente energía para desplazarse dentro del sustrato de zafiro, generando mezcla atómica oro-zafiro en la superficie.

En la Figura 5.7 se observa a partir del canal 500 hasta el canal 540 la incremento de que se genera de la película delgada de oro al sustrato de zafiro, esta difusión es en principio la evidencia de *mezcla atómica*, no obstante hay un efecto superficial de rompimiento y daño en la película delgada que concibe efectos evidentes de rugosidad y de bordes, los cuales crean una dispersión de energías que son detectadas con un resultado muy similar a la difusión por *spike*.

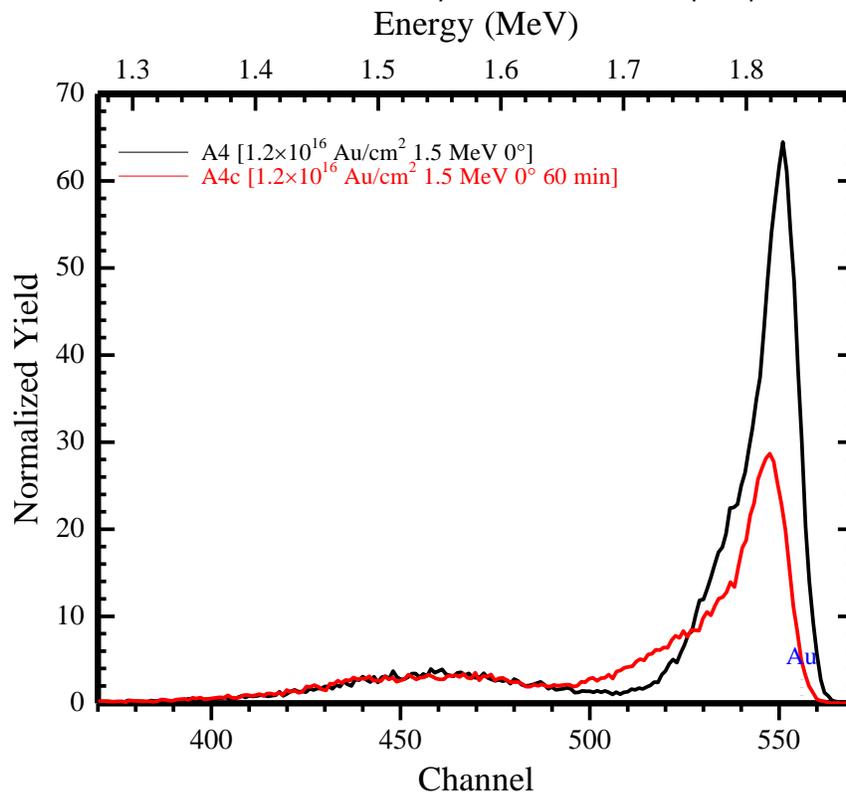


Figura 5.7: Gráfica de la muestra A4 después de la implantación (línea negra) y después del tratamiento térmico (línea roja), se ilustra el crecimiento en el ancho de la interfaz del canal 500 al 540.

Es muy importante en este caso contar con otras herramientas de análisis que den certeza para distinguir dos procesos totalmente distintos, pero con una respuesta similar en el análisis principal.

En la Figura 5.8 se muestra el incremento del ancho de la interfaz, que puede ser descrito como el desplazamiento de las partículas de *Au* dentro del zafiro y se mide la extensión efectiva de las partículas en el medio como función de la afluencia Φ , cuya irradiación fue a temperatura ambiente con iones de Ag^+ de 1 *MeV* de energía, la diferencia entre las muestras a 0° y a 45° no es muy significativa, no obstante sí podemos visualizar que el ángulo provoca una mayor difusión a pesar que las tendencias convergen y generen la hipótesis que a mayor número de iones la diferencia no sea importante.

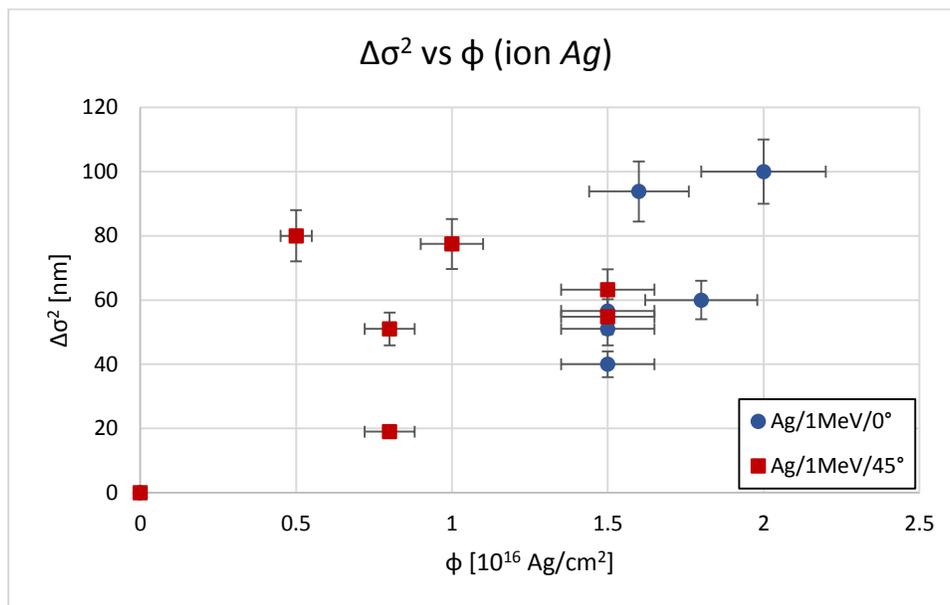


Figura 5.8 Incremento del ancho de la interfaz $\Delta\sigma^2$ como función de la afluencia ϕ , medida a partir del RBS, para la película delgada de *Au* irradiada con *Ag*

En la Figura 5.9 se muestra el desplazamiento de las partículas de *Au* dentro del zafiro como función de la afluencia Φ , cuya irradiación fue a temperatura ambiente con iones de Au^{2+} de 1.5 *MeV* de energía, en este caso la diferencia entre las muestras a 0° y a 45° es representativa, es claro que a 0° la penetración al sustrato de los átomos de oro superficiales fue mayor debido a menor pérdida de película delgada por erosión y a menor pérdida de energía de los iones

También se hicieron pruebas con implantación de Au^{2+} a 2 *MeV* a 0° , pese a la hipótesis de menor erosión iónica y mayor penetración, se reveló que la erosión fue mucho más significativa para la película delgada de oro, por lo que la película se desvaneció por completo sin lograr una penetración y mezcla atómica relevante.

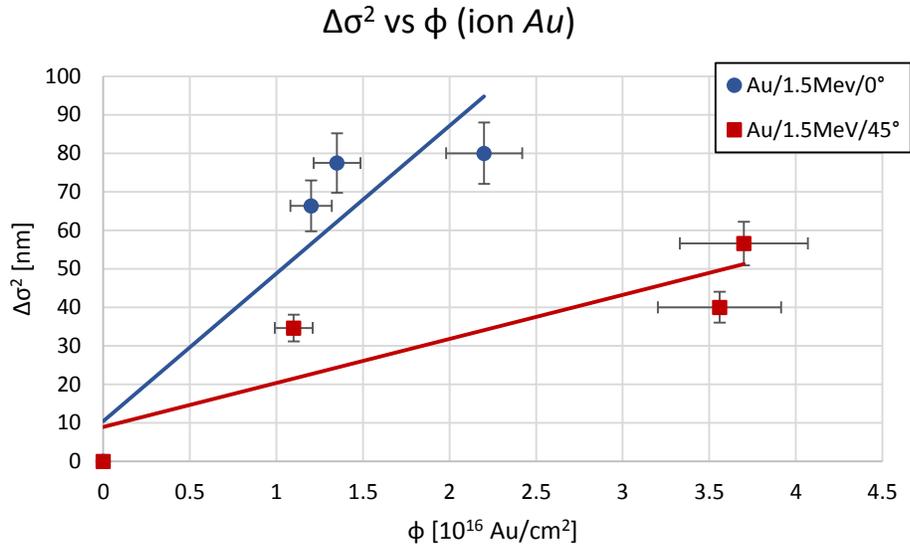


Figura 5.9 Incremento del ancho de la interfaz $\Delta\sigma^2$ como función de la fluencia ϕ , medida a partir del RBS, para la película delgada de Au irradiada con Au.

5.3 CRECIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS

Las películas de oro inician con diámetros de grano D_0 muy grandes, después de irradiar y analizar las muestras por extinción óptica no se detectó un crecimiento de nanopartículas relevante, a pesar de la suposición de que el crecimiento de grano está fuertemente relacionado con el tamaño de la cascada. Los iones de Au^{2+} producen más cascadas que los iones de Ag^+ , pero también produce más desgaste en la superficie, la saturación de iones implantados fue mucho mayor a los diámetros de granos crecidos lentamente por el proceso de mezcla.

El crecimiento de nanopartículas inducidas térmicamente, se reconoce por producir nanopartículas de forma esférica, este proceso se explica en términos de equilibrio termodinámico, las partículas tienden a tomar la forma de menor energía que se exhibe por medio de una forma esférica. Este hecho significa que hay procesos dependientes de la temperatura.

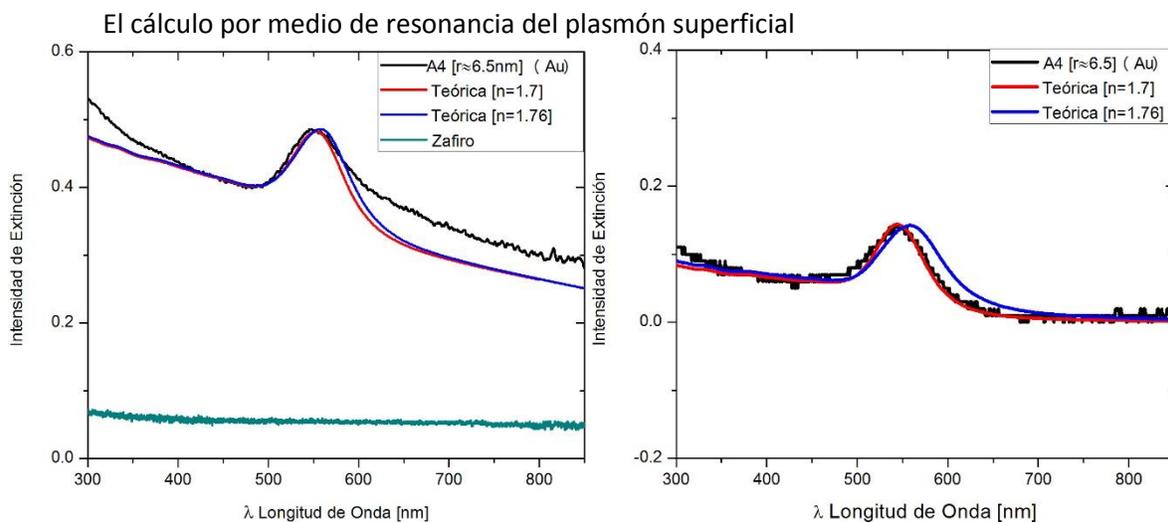


Figura 5.10: Espectros de Extinción óptica (Izquierda) Muestra con restos de película delgada (islas), (Derecha) Muestra Limpia. Ejemplar A4 afluencia $1.2 \times 10^{16} \text{ Au/cm}^2$ a 1.5 MeV a 0° , después del tratamiento térmico a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 min .

En la Figura 5.10 a la izquierda se observa el espectro de extinción óptica de la muestra A4, donde se genera la resonancia del plasmón de superficie, es notorio que la curva teórica como la experimental no coincide del todo, la formación del pico en la intensidad de absorción es formada por las nanopartículas inmersas en el zafiro por la implantación, sin embargo la curva de caída no es tan pronunciada como se tiene registrada, esto es la clara contribución de otras absorciones en esas longitudes de onda, que están relacionadas con la creación de nanopartículas de otros tamaños y mucho más superficiales, es decir correlacionando otro índice de refracción. Este cambio en la curvatura se le atribuye a que se le aplicó el análisis cuando la superficie tenía las islas de oro superficiales como restos de película delgada registradas en la micrografía (Figura 5.2).

Mientras tanto en la misma Figura 5.10 a la derecha se observa la misma muestra ya limpia, donde el efecto de la resonancia que parecía continuar desaparece, esto confirma que la diferencia de curvatura se debe a la aportación de la resonancia del plasmón superficial de las islas de oro en la superficie.

El índice de refracción tiene que ser ajustado para que la curva coincida, esto se puede entender como un resultado de la deformación de las nanopartículas, también puede ser atribuido a que el daño cambian el índice de refracción del zafiro y recorren el espectro de absorción, para el oro el índice de refracción tenía que ajustarse hacia la izquierda, es decir que el índice de refracción ‘disminuye’; sin embargo para la plata el efecto fue inverso, ya que el recorrimiento fue hacía la derecha por lo que el índice de refracción ‘aumenta’.

Esta solución analítica pone en evidencia la limitación del programa MieLab, la formación de un segundo plasmón en las longitudes de onda de 600 a 700 nm es notable pero no medible en las condiciones mezcladas que tenemos, por lo que los tamaños de estas partículas no son posibles de estimar.

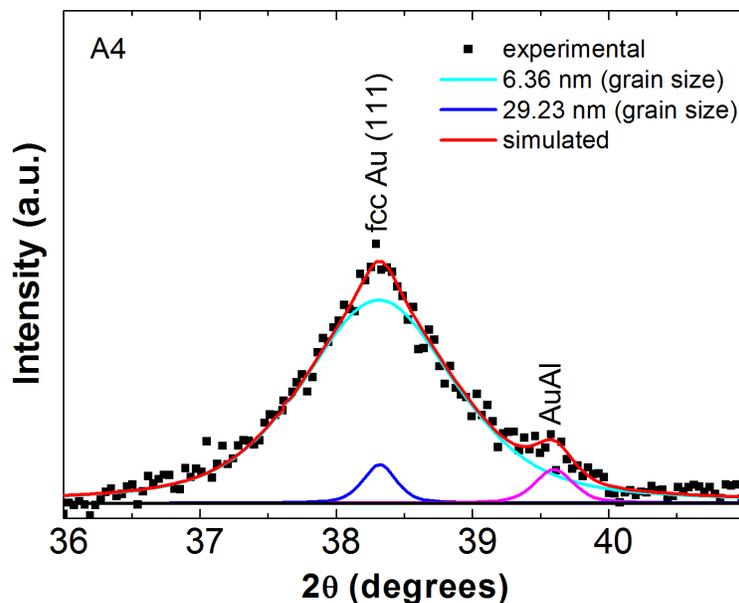


Figura 5.11 RX de la muestra A4 con fluencia 1.2×10^{16} Au/cm² a 1.5 MeV a 0°, después del tratamiento térmico a 950 °C durante 60 min. Se observan los picos del Au y de la aleación AuAl.

En la espectroscopía de RX de la Figura 5.11 podemos observar la contribución de la red de oro de las islas, marcadas con el pico azul rey, la contribución de la red del oro de las nanopartículas es el pico turquesa, que al ser tan pequeñas el pico se ensancha y disminuye la resolución de los pocos planos que pueden interactuar con los RX. Existe un pico extra color magenta que por su posición puede ser explicado como una aleación entre el oro y el aluminio del zafiro.

Este es una prueba clave de que el mezclado atómico se logra en cierta medida. Al no conocer completamente todas las propiedades de esta aleación, no podemos calcular el tamaño de los componentes que conforman la aleación.

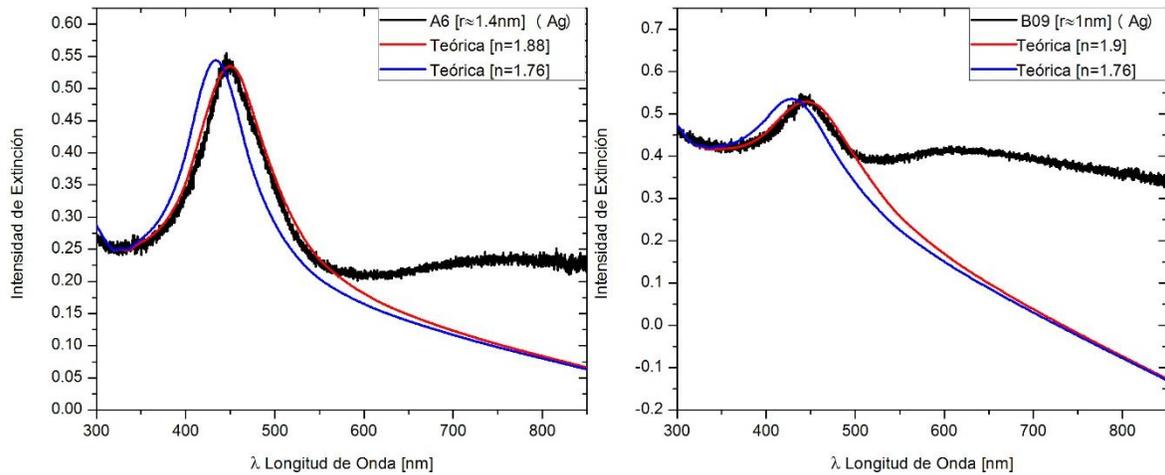


Figura 5.12: Espectros de Extinción Óptica. (Izquierda) Muestra A6 afluencia $1.6 \times 10^{16} \text{ Ag/cm}^2$ a 1 MeV a 0° , después del tratamiento térmico a 950°C durante 60 min. (Derecha) Muestra B09 afluencia $1.5 \times 10^{16} \text{ Ag/cm}^2$ a 1 MeV a 45° , después del tratamiento térmico a 950°C durante 90 min

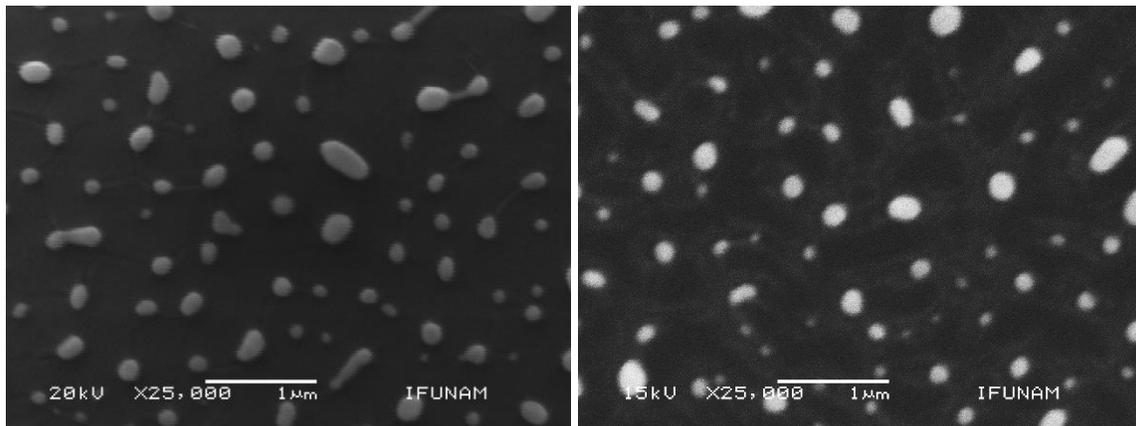


Figura 5.13 Micrografías. (Izquierda) Muestra A6 afluencia $1.6 \times 10^{16} \text{ Ag/cm}^2$ a 1 MeV a 0° , después del tratamiento térmico a 950°C durante 60 min. (Derecha) B09 afluencia $1.5 \times 10^{16} \text{ Ag/cm}^2$ a 1 MeV a 45° , después del tratamiento térmico a 950°C durante 90 min

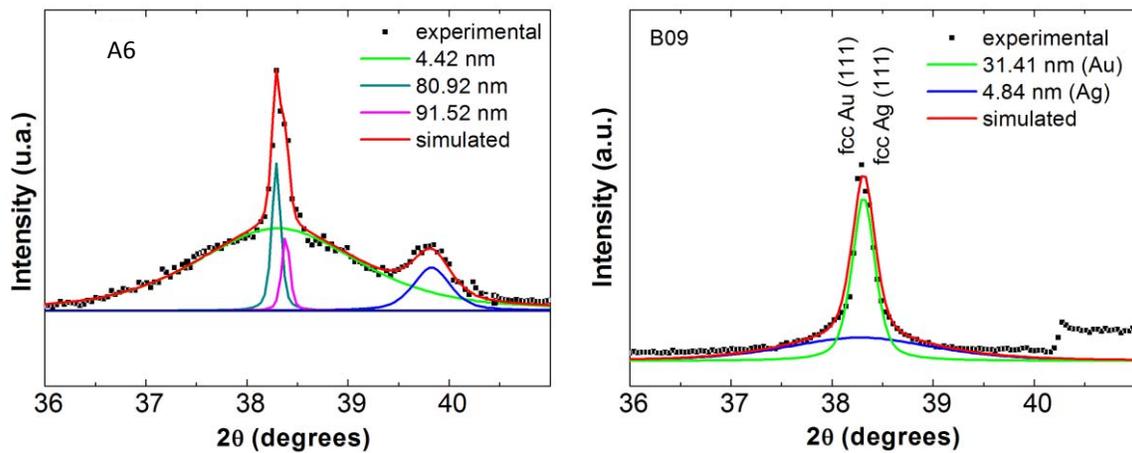


Figura 5.14: Espectros Rx. (Izquierda) Muestra A6 afluencia $1.6 \times 10^{16} \text{ Ag/cm}^2$ a 1 MeV a 0° , después del tratamiento térmico a 950°C durante 60 min. (Derecha) B09 afluencia $1.5 \times 10^{16} \text{ Ag/cm}^2$ a 1 MeV a 45° , después del tratamiento térmico a 950°C durante 90 min

De las Figuras 5.12, 5.13 y 5.14 notemos la relación que hay entre ellas y las diferencias de las imágenes entre las izquierdas (muestra A6) y las derechas (muestra B09), nos interesa comparar en la Figura 5.14 donde A6 tiene claramente el pico relacionado con la aleación y B09 no, el cambio más significativo entre estas dos muestras es el ángulo de implantación, la muestra A6 a 0° y la muestra B09 a 45°, lo que genera como ya se ha mencionado un alto grado de erosión de la película delgada y disminuye la probabilidad de mezclado atómico.

En el crecimiento de nanopartículas el coeficiente de difusión juega un papel importante, condicionalmente la difusión de monómeros por reacciones de interfase de las nanopartículas deriva en el crecimiento de estas.

Tabla 5-4: Valores de las muestras de Au del tratamiento térmico a 950° C, donde se especifica el ion implantado, el ángulo de implantación, la afluencia, el tiempo de calentamiento y el radio de la nanopartícula obtenida (MieLab).

| | Ion | ϕ (Afluencia) [10 ¹⁶ atm/cm ²] | θ [°] | Tiempo [min] | radio Au [nm] |
|-----|-----|---|-----------------|-----------------|------------------|
| A1 | Au | 3.56 | 45 | 30.00 | 2 |
| A2 | Au | 1.10 | 45 | 30.00 | 4.3 |
| A3 | Au | 3.70 | 45 | 60.00 | 2 |
| A4 | Au | 1.20 | 0 | 60.00 | 6.5 |
| B03 | Au | 1.35 | 0 | 60.00 | ? |
| B16 | Au | 0.90 | 45 | 60.00 | 3 |
| B17 | Au | 1.70 | 45 | 60.00 | 0 |
| B18 | Au | 2.90 | 45 | 60.00 | 0.8 |
| B04 | Au | 2.20 | 0 | 90.00 | 6 |

Tabla 5-5: Valores de las muestras de Ag del tratamiento térmico a 950° C, donde se especifica el ion implantado, el ángulo de implantación, la afluencia, el tiempo de calentamiento y el radio de la nanopartícula obtenida (MieLab).

| | Ion | ϕ (Afluencia) [10 ¹⁶ atm/cm ²] | θ [°] | Tiempo [min] | radio Ag [nm] |
|-----|-----|---|-----------------|-----------------|------------------|
| B10 | Ag | 0.00 | 0 | 45.00 | 0.8 |
| B11 | Ag | 1.50 | 0 | 45.00 | 1.2 |
| B12 | Ag | 1.80 | 0 | 45.00 | 1.3 |
| B07 | Ag | 0.80 | 45 | 45.00 | 1 |
| B08 | Ag | 0.50 | 45 | 45.00 | 1.6 |
| A5 | Ag | 1.50 | 0 | 60.00 | 1.1 |
| A6 | Ag | 1.60 | 0 | 60.00 | 1.4 |
| B02 | Ag | 1.50 | 0 | 60.00 | ? |
| B01 | Ag | 2.00 | 0 | 90.00 | 1.2 |
| B09 | Ag | 1.50 | 45 | 90.00 | 1.1 |

En general podemos observar una exitosa formación de nanopartículas implantadas en el zafiro, su crecimiento depende del tiempo de calentamiento al que fueron expuestas, no obstante,

la tendencia de crecimiento no es totalmente consistente por los diversos factores que se variaron en cada muestra.

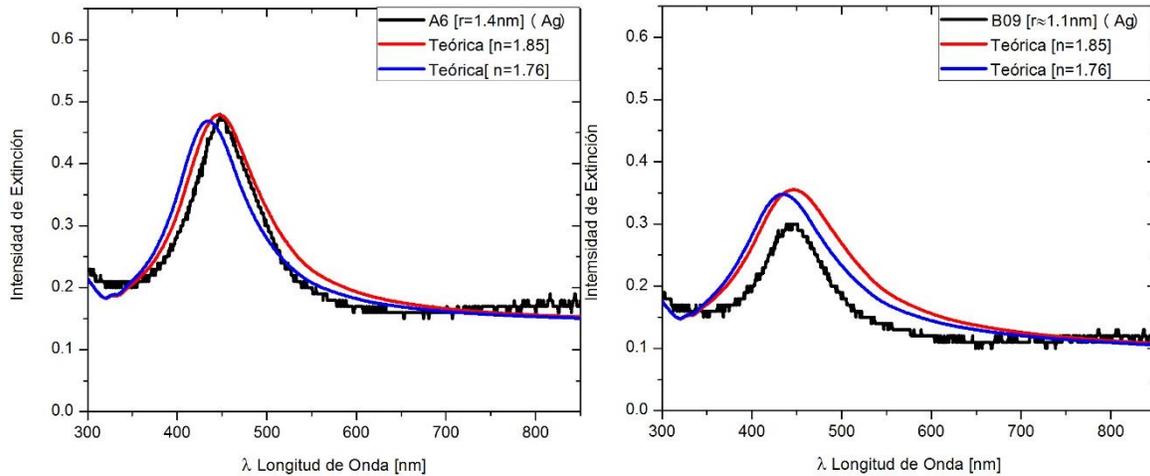


Figura 5.15: Espectros de Extinción Óptica después de limpiar la superficie del sustrato de las islas de oro. (Izquierda) Muestra A6 afluencia $1.6 \times 10^{16} \text{ Ag/cm}^2$ a 1 MeV a 0° , tratamiento térmico a 950°C durante 60 min (Derecha) Muestra B09 afluencia $1.5 \times 10^{16} \text{ Ag/cm}^2$ a 1 MeV a 45° , tratamiento térmico a 950°C durante 90 min

Es evidente la aportación de las islas de oro superficial que generan resonancia en la longitud de onda de 600 a 800 nm.

El índice de refracción sigue desfasado, es decir que el daño es el portador principal de este efecto, las islas de oro no producen este fenómeno o es ignorable.

El hecho de que no coincidan los anchos del espectro con el teórico es por las limitantes del programa MieLab, no todas las nanopartículas son del mismo tamaño, si no que se hace un promedio, por lo que en el programa se puede hacer una distribución para aminorar los errores, sin embargo como ya se mencionó en el Capítulo 3, sección 3.2.2.1 en los efectos debido al ancho de distribución de tamaño, al ser las nanopartículas tan pequeñas en su gaussiana correspondiente la contribución de las orillas comparadas con el centro son equiparables, entonces el espectro se adelgaza y crece. En general por el tamaño de las partículas se maneja una distribución de entre 0.05 y 0.2 nm.

6 Capítulo 6: CONCLUSIONES

Se obtuvo una *erosión iónica* de la película delgada de $Y_{Au} \approx 18$ para los átomos implantados de oro y $Y_{Ag} \approx 21$ para los átomos implantados de plata, esto nos indica un alto índice de devastación de la película delgada por ser un caso de implantación de iones pesados a energías de *MeV* (altas energías).

También se evidencia que entre mayor la afluencia la erosión crece al punto de saturación donde la película delgada deja de ser homogénea, se rompe y crea islas; en los casos donde la implantación es a 45° la película es eliminada por completo.

Las imágenes de *microscopía* revelan el rompimiento de la película delgada, causando una formación de islas superficiales, estas son posibles causantes de ruido en los análisis de RBS ensanchando la curva de la interfaz y en el análisis de extinción óptica es un posible generador de un plasmón de superficie elongado.

Dado el *mezclado atómico* es difícil determinar si se genera nucleación conducente a nanopartículas en la interfaz del sustrato de zafiro y la película delgada de *Au*. El resultado más sólido para asegurar que hay *mezcla atómica* en esta interfaz, son los espectros de Rayos-X, que demuestran que hay una aleación entre el *Au* y el *Al* que podría llevar a nanopartículas.

El análisis de *extinción óptica* genera incertidumbre en cuanto a la formación de nanopartículas por *mezcla atómica*, ya que existe la formación de islas superficiales de *Au* que pueden causar una resonancia del plasmón superficial, con una diferente longitud de onda de resonancia desplazada hacia el infrarrojo.

Se observó que la película delgada de *Au* ayuda al control de la nucleación de la *Ag* dentro del zafiro, ya que anteriormente se estudió la formación de nanopartículas sin *película de Au* y las nanopartículas de *Ag* eran del orden de μm , por otro lado con la película de *Au* se forman nanopartículas de *Ag* entre $1nm - 5nm$

La limpieza de las películas depositadas demostró que generaban ruido, un segundo plasmón elongado. Así se llega a la conclusión que de haber mezcla atómica el porcentaje de este que genera plasmón es despreciable, así mismo el porcentaje que genera el efecto de la curva de difusión en el RBS es provocado en su mayoría por las islas superficiales.

La contribución de las islas superficiales de *Au* para generar un segundo plasmón no es decisiva, probablemente este segundo plasmón sea función de su tamaño.

Para continuar con este trabajo de investigación se sugiere hacer pruebas más detalladas con RX y otra espectrometría que puedan detallar por otros medios, la red y sus vibraciones, los componentes y sus porcentajes en el sustrato.

Se puede generar una distribución uniforme de nanopartículas superficiales sobre el sustrato después del tratamiento térmico, que son valiosas para otras aplicaciones.

REFERENCIAS

- Alford, T. L. (2007). *Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*. New York, USA: Springer.
- Alfthan, K. (1998). *Surface plasmon resonance biosensors as a tool in antibody engineering*. (Vol. 13). Biosensors and bioelectronics.
- Attix, F. H. (1986). *Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry*. John Wiley & Sons.
- Benítez, M. e. (1997). *A surface-plasmon-resonance analysis of polylysine interactions with a peptide substrate of protein kinase CK2 and with the enzyme*. (Vol. 324). Biochemical Journal.
- Bohren, C. F. (1998). *Absorption and Scattering of Light by small Particles*. Wiley-VCH Inc.
- Bolse, W. (1994). *Materials Science and Engineering R 12*.
- Born, M. W. (1970). *Principles of Optics*. New York: Pergamon Press.
- Callen, H. (1985). *Thermodynamics and Introduction to Thermostatistics*,. John Wiley & sons.
- Callister, W. D. (2007). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Volumen 1*. Barcelona, España: Reverté, S. A.
- Cheng, Y.-T. (1990). *Materials Science Reports 5* .
- Chu, W.-K. (1978). *Backscattering Spectrometry*. London: Academic Press.
- Crespo S., A. (1991). *Tesis Profesional: Estudio de partículas de NdF3, por haces ionicos*. México, D. F.: UNAM.
- Crespo S., A. (2014). *Formación de nano partículas de Au en Al2o3*. México, D. F.: UNAM.
- Díaz Peña, M. (1979). *Termodinámica Estadística*. Alhambra S. A.
- fisica.unam.mx//peletron/. (n.d.). *Acelerador de partículas Tandem Peletron*. México, D. F.
- Flewitt, P. E. (2003). *Physical Methods for Materials Characterisation*. The Institute of Physics, London: Institute of Physics Publishing.
- García H., C. R. (2013). *Tesis Profesional: Efectos en NiO-YSZ por la irradiación con iones a energías de Mev*. México, D. F.: Facultad de Ciencias, UNAM.
- Gonella, F. M. (2000). *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology Vol. 4:Optical Properties*. Academic Press.
- Green, R. e. (2000). *Surface plasmon resonance analysis of dynamic biological interactions with biomaterials*. (Vol. 21). Biomaterials.
- Hellborg, R. W. (2009). *Ion Beams in Nanoscience and Tecnology*. Berlin: Springer.

- Hole, D. E. (2000). *Depth distribution of Cu, Ag and Au ions implanted at low energy into insulators* (Vols. 166-167). Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.
- Kreibig, U. V. (1995). *Optical Properties of Metal Clusters*. Berlin, Alemania: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Kubo, R. (1968). *Thermodynamics and Advance Course with Problems and Solutions*. John Wiley & sons.
- Mayer, M. (2003). *Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)*. Germany: Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, EURATOM Association.
- Muñoz O., M. (2002). *Tesis Profesional: Estudio de películas policristalinas de Ag y Cu crecidas sobre películas de Fe y sometidas al bombardeo de iones de Au y Cu: Crecimiento del tamaño de grano y mezclado atómico*. México, D. F.: Facultad de Ciencias, UNAM.
- Nastasi M. (1996). *Ion-Solid interactions: fundamentals and applications*. N.Y.. USA: Cambridge University Press.
- Nastasi, M. A. (2006). *Ion Implantation and Synthesis of Materials*. New York, USA: Springer.
- Noguez, C. (2004). *Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas*. México: SMCR A. C.
- Noguez, C. (2007). *Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment*. J. Phys. Chem.
- Palpant, B. P. (1998). *Phys. Rev. B* 57 1963.
- Persans, P. D. (1995). *Optical studies of the growth of Cd_{1-x}Zn_xS nanocrystals in borosilicate glass* (Vol. 52). Physical Review B.
- Reichl, L. (1998). *A Modern Course in Statistical Physics*. John Wiley & sons.
- Reyes-Esqueda, J. A. (1996). *Tesis Profesional: Estudio de los efectos producidos por la irradiación ionizante de las propiedades ópticas de los monocristales de LiF dopados con Mg y Ti y de geles de SiO₂ dopados con rodamina B*. México: UNAM.
- Rickards-Campbell, J. (2001). *La Física de las Radiaciones en Materia*. México: Dirección General de Divulgación de la Ciencia, UNAM.
- Rioz Wilson, J. M. (2003). *Tesis Profesional: Formación de nanocúmulos por implantación de metales nobles en sílica*. México, D. F.: UNAM.
- Rizza, G. e. (2007). *Chemically synthesized gold nanoparticles embedded in SiO₂ matrix: A model system to give into nucleation and growth under irradiation* (Vol. 76). Physical Review.
- Rodríguez Fernández, L. (2009). *ACELERADORES DE PARTÍCULAS: Irradiación con iones y electrones*. México, D. F.
- RUMP and Genplot Manual*. (2007). El Paso, Texas: Computer Graphic Service, Ltd.
- S. Q. Wei, B. Q. (1998). *Surface morphological modification of Pt thin films induced by growth temperature*. Physical Review B, 58 (7).

Sepúlveda, B. e. (2001). *Prototipo de Biosensor Óptico en la Resonancia de Plasmón superficial con Sistema de referencia*. Madrid: IMM-CNM-CSIC.

Sigmund, P. (1980). *Nucl. Instr. and Meth.* 168.

Sigmund, P. (1969). *Teory of sputtering i, sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets*. Physical Review.

Thermolyne, Manual de Operación. (n.d.).

Zaera, F. (2002). *The surface chemistry of catalysis: new challenges ahead* (947 ed.). Surface Science.