

TESIS DEFENDIDA POR

**Alejandra Urbina Frías**

Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

---

**Dr. Heriberto Márquez Becerra**

*Director del Comité*

---

**Dr. David Salazar Miranda**

*Miembro del Comité*

---

**Dr. Raúl Rangel Rojo**

*Miembro del Comité*

---

**Dr. Víctor Ruíz Cortés**

*Miembro del Comité*

---

**Dr. Francisco Javier Esparza Hernández**

*Miembro del Comité*

---

**Dr. Serguei Stepanov**

*Coordinador del programa de posgrado  
en óptica*

---

**Dr. David Hilario Covarrubias Rosales**

*Director de estudios de posgrado*

21 de Noviembre de 2008

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
DE ENSENADA**



---

**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS  
EN ÓPTICA CON ORIENTACIÓN EN OPTOELECTRÓNICA**

---

**ESTUDIO DE NANOPARTÍCULAS EN GUÍAS DE ONDA  
FABRICADAS POR IMPLANTACIÓN DE IONES METÁLICOS EN  
CUARZO FUNDIDO**

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

**ALEJANDRA URBINA FRÍAS**

Ensenada, Baja California a Noviembre del 2008.

**RESUMEN** de la tesis de **Alejandra Urbina Frías**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en ÓPTICA con orientación en OPTOELECTRÓNICA. Ensenada, Baja California. Noviembre de 2008.

**ESTUDIO DE NANOPARTÍCULAS EN GUÍAS DE ONDA FABRICADAS POR  
IMPLANTACIÓN DE IONES METÁLICOS EN CUARZO FUNDIDO**

Resumen aprobado por:

---

Dr. Heriberto Márquez Becerra

*Director de Tesis*

El presente trabajo de tesis comprende un estudio teórico y experimental de nanopartículas en guías de onda planas y de canal fabricadas con la técnica de implantación de iones de metales nobles (Au, Ag y Cu) en sustratos de cuarzo fundido ( $\text{SiO}_2$ ). Este tipo de guías de onda presentan nanopartículas de metal y por ende características intrínsecas asociadas con plasmones ópticos de superficie. Las nanopartículas en las guías de onda fueron analizadas por diversas espectroscopías ópticas, tales como: espectrofotometría, espectrofluorometría y Raman. Los espectros de absorción, transmisión, reflexión, luminiscencia y Raman de las guías de onda ópticas permitieron hacer un diagnóstico sobre la presencia de nanopartículas de metal en las guías de onda. Cálculos de la sección transversal de emisión estimulada, en particular de guías de onda de Cu, indican que este tipo de guías presentan un potencial de emisión láser.

**Palabras Clave:** Guías de onda ópticas, nanopartículas, cuarzo fundido, implantación de iones, absorción, reflexión, luminiscencia y Raman.

**ABSTRACT** of the thesis presented by **Alejandra Urbina Frías** as a partial requirement to obtain the MASTER OF SCIENCE degree in OPTICS with orientation in OPTOELECTRONICS. Ensenada, Baja California, México. November 2008.

**STUDY OF NANOPARTICLES IN OPTICAL WAVEGUIDES OBTAINED BY ION  
IMPLANTATION IN FUSED SILICA**

Abstract approved by:

---

Dr. Heriberto Márquez Becerra

*Thesis director*

In this thesis, a theoretical and experimental study on nanoparticles in planar and channel optical waveguides obtained by means ion implantation of Au, Ag, and Cu in fused silica substrates is presented. Metallic nanoparticles and their feature surface plasmón in the optical waveguides were studied by using information from absorption, transmission, reflectance, luminescence, and Raman spectroscopy techniques. Transversal emission cross section estimated in copper waveguides allows be considered with potential laser emission.

**Keywords:** optical waveguides, nanoparticles, fused silica, ion implantation, absorption, reflection, luminescence and Raman.

## DEDICATORIA

*A mis padres:  
José Guadalupe Urbina De la Cruz  
y Elvira Frías León.*

*A mis hermanos:  
Oli, Anita, Judith, Angélica y Esteban.*

# AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la oportunidad de vivir.

Al Dr. Heriberto Márquez Becerra, por brindarme sus conocimientos en la parte teórica y experimental durante la realización de mi proyecto de tesis, por confiar en mí y por todo su apoyo incondicional, lo cual me ha permitido seguir adelante. Por su sabiduría y empeño que lograron que ésta tesis culminara.

A los miembros del comité de tesis: Dr. David Salazar Miranda, Dr. Víctor Ruiz Cortes, Dr. Raúl Rangel Rojo y Dr. Francisco Javier Esparza por sus grandes aportaciones en este trabajo de tesis.

A la Dra. Alicia Oliver del Instituto de Física de la UNAM, por las facilidades otorgadas para realizar las implantaciones.

A los doctores Marco y Miguel Camacho de la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM) por permitirme el acceso a sus laboratorios y poder llevar a cabo gran parte de los experimentos de este trabajo de tesis.

Al técnico Gabriel Rendón del departamento de Geología por su apoyo para la realización de la microscopía óptica.

A los directivos, secretarías y todo el personal del departamento de óptica.

A mis compañeros de generación: Arnold, Juan, Jacob, Ricardo y Alex por todos aquellos momentos inolvidables que pasamos y por la unión que siempre se mantuvo entre nosotros, pues gracias a ello logramos culminar la maestría.

A Marco por ser una persona muy especial que me permitió compartir momentos geniales e inigualables durante la maestría, un amigo que me enseñó a ser más fuerte cada día. Mil Gracias por todo! Te quello muchou poquito..

A mis amigos y compañeros de múltiples generaciones y áreas del CICESE: Ale, Rubén, Javier, Ivancito, Lennin, Paúl, Daniel, Obed, David, Carlos Caloca, Ulises, Arely, Citlali, Claudia, Boni, Miroslava, Jessica, Erick Flores por su apoyo dentro y fuera de la escuela, mil gracias!

A mis amigos de Ensenada: Carmen, Max, Karina, Ana, Ale, Claudia, Ely, Santiago, Memo y con un cariño muy especial a Felisa y Valdo, nunca los olvidaré!

A mis amigos de Guanajuato y excompañeros de Universidad: Jesús Cruz, Emanuel, Daniel Enrique, Maris, Isabel, José Núñez, Chucho y Lucy, por todo su apoyo y porque han confiado en mí cada momento.

A mis padres por todo su apoyo y por toda la confianza que tuvieron en mí. Por todo su cariño, comprensión y que gracias a ellos estoy donde estoy!!!

A mis hermanos por creer en mí y apoyarme en cada momento. Los QUIERO mucho.

A mis abuelitos por su cariño y motivación.

A mis primos: Rafael, Jessica, Karla, Viri, Nayeli, Bianca, Migue, Aldhair, Amaury, Manuel, Orlando, Valeria, Michael, Alma, Ely, Maricela, Maribel, Fer, Paco, Yadira.

A todos mis tíos y con un cariño especial a mi tía Antonia, por su apoyo, motivación y por su atención y disponibilidad cada vez que me encontraba mal de salud.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), por todo el apoyo académico y por brindarme la oportunidad de estudiar en su posgrado. Por permitirme el acceso a sus instalaciones, laboratorios y por poner a mi disposición todos los recursos y medios necesarios para desarrollar este trabajo de tesis. A los investigadores que en éste instituto laboran, por su apoyo incondicional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por su apoyo económico para realizar la maestría con número de becario 201201.

A toda aquella persona que contribuyó en la realización de este logro.

# CONTENIDO

	<b>Página</b>
<b>Resumen español</b> .....	i
<b>Resumen inglés</b> .....	ii
<b>Dedicatorias</b> .....	iii
<b>Agradecimientos</b> .....	iv
<b>Lista de Figuras</b> .....	viii
<b>Lista de Tablas</b> .....	xiv
<b>Capítulo:</b>	
<b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>I.1</b> Objetivo (s) .....	3
<b>I.2</b> Organización de la tesis .....	3
<b>II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	5
<b>II.1</b> Teoría de guías de onda .....	5
<b>II.1.1</b> Definición de guía de onda óptica .....	6
<b>II.1.2</b> Geometría de las guías .....	7
<b>II.1.2.1</b> Guías de onda planas .....	8
<b>II.1.2.2</b> Guías de onda de canal .....	12
<b>II.2</b> Implantación de iones metálicos para formar guías de onda .....	14
<b>II.3</b> Plasmones de superficie .....	17
<b>II.4</b> Nanopartículas metálicas .....	20
<b>II.4.1</b> Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas .....	20
<b>II.5</b> Propiedades ópticas de las muestras .....	26
<b>II.5.1</b> Absorción, Transmisión y Reflexión .....	26
<b>II.5.1.1</b> Centros de color: nanopartículas metálicas .....	29
<b>II.5.2</b> Luminiscencia .....	32
<b>II.5.3</b> Raman .....	35
<b>III. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	38



## CONTENIDO (continuación)

	<b>Página</b>
<b>III.1</b> Implantación .....	38
<b>III.1.1</b> Interacción de los iones implantados con el sustrato .....	44
<b>III.1.2</b> Propiedades del sustrato .....	45
<b>III.2</b> Descripción de las técnicas utilizadas .....	47
<b>III.2.1</b> Microscopía Óptica .....	47
<b>III.2.2</b> Espectroscopía Óptica .....	48
<b>III.2.2.1</b> Propagación de luz láser en la guía de onda .....	48
<b>III.2.2.2</b> Absorción y Transmisión en la guía de onda .....	49
<b>III.2.2.3</b> Absorción, Transmisión y Reflexión en volumen .....	51
<b>III.2.2.4</b> Luminiscencia .....	52
<b>III.2.2.4.1</b> Espectrofluorómetro en volumen .....	52
<b>III.2.2.5</b> Espectroscopía Raman en la guía de onda y en volumen .....	54
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	56
<b>IV.1</b> Microscopía óptica .....	56
<b>IV.2</b> Espectroscopía óptica .....	59
<b>IV.2.1</b> Espectroscopía óptica de nanopartículas metálicas .....	60
<b>IV.2.2</b> Propagación de luz láser en la guía de onda .....	62
<b>IV.2.3</b> Absorción y Transmisión en la guía de onda .....	65
<b>IV.2.4</b> Absorción y Transmisión en volumen .....	73
<b>IV.2.5</b> Reflexión en volumen .....	79
<b>IV.2.6</b> Luminiscencia .....	83
<b>IV.2.6.1</b> Análisis de luminiscencia por espectrofluorometría ....	83
<b>IV.2.6.2</b> Sección transversal de emisión estimulada .....	95
<b>IV.2.7</b> Espectroscopía Raman en volumen .....	101
<b>IV.2.7.1</b> Espectroscopía Raman de nanopartículas .....	102
<b>V. CONCLUSIONES</b> .....	108
<b>Bibliografía</b> .....	112
<b>Apéndice A</b> .....	118
<b>Apéndice B</b> .....	119
<b>Apéndice C</b> .....	120
<b>Apéndice D</b> .....	121

## LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Diagrama esquemático mostrando <b>(a)</b> reflexión total interna y <b>(b)</b> una guía de onda óptica, donde $n_1$ es el índice de refracción de la guía de onda, la cual está rodeada por otros medios con índices de refracción menores, $n_2$ y $n_3$ .....	6
2	Diferentes geometrías de guías de onda ópticas: <b>(a)</b> plana <b>(b)</b> canal y <b>(c)</b> cilíndrica (fibra óptica).....	7
3	Guía de onda plana formada por materiales dieléctricos. Los rayos que se reflejan con ángulos $\theta < \theta_c = \cos^{-1}(n_2/n_1)$ son guiados a lo largo del eje z, por reflexión total interna.....	8
4	<b>(a)</b> Guía de onda rectangular formada por dos materiales dieléctricos y <b>(b)</b> puntos en el diagrama que representan los valores de las componentes del vector de onda $k_x$ y $k_y$ para los modos de las guías de onda.....	11
5	Varios tipos de geometrías de las guía de onda: <b>(a)</b> canal simple, <b>(b)</b> canal integrado <b>(c)</b> cresta y <b>(d)</b> guía de onda con un canal sobrepuesto. Entre más oscuro es el sombreado, el índice de refracción es más grande.....	12
6	Diferentes configuraciones para guías de onda de canal: <b>a)</b> recta, <b>b)</b> curvatura S, <b>c)</b> rama Y, <b>d)</b> Mach-Zehnder, <b>e)</b> acoplador direccional y <b>f)</b> intersección X.....	13
7	Perfiles de índice de refracción de guías de onda, tipo: <b>(a)</b> escalón, <b>(b)</b> gradiente, <b>(c)</b> barrera, <b>(d)</b> profunda.....	14
8	<b>(a)</b> Líneas del campo eléctrico y distribuciones de carga asociadas con un plasmón de superficie viajando sobre la interfaz en un metal y un dieléctrico, <b>(b)</b> componente del campo perpendicular a la superficie, siendo mayor cerca de la superficie y decayendo exponencialmente al alejarse de ella y <b>(c)</b> la línea sólida indica la relación de dispersión del plasmón de superficie sobre una interfaz plana Au-aire y la línea punteada muestra la relación de dispersión de la luz.....	17
9	Esparcimiento de luz láser por la nanopartículas que se encuentran en una guía de onda.....	21
10	Esparcimiento de luz láser por una nanopartícula.....	22
11	Espectro continuo de radiación electromagnética.....	26
12	Comportamiento de un haz luminoso al incidir sobre una superficie plana transparente.....	28
13	Bandas de transferencia de cargas y bandas de transición interna $d \leftrightarrow d$ , en un espectro de absorción de un ion complejo de un	

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
	metal de transición.....	30
14	Representación de la función angular de los orbitales d.....	32
15	Diagrama esquemático del esparcimiento Raman, mostrando la generación de ondas Stokes.....	35
16	Representación esquemática del esparcimiento Raman, mostrando la generación de ondas anti-Stokes.....	36
17	Diseño de la mascarilla para implantación de iones, las unidades están en micrómetros.....	41
18	Micro-fotografías de la mascarilla para implantación de iones. De izquierda a derecha, abarcando ambas fotografías: dos rendijas de 10 micrómetros de ancho, cuatro de cinco micras y 2 de 20 micras.....	41
19	Esquema del acelerador Peletrón.....	42
20	Diagrama esquemático de cómo los iones quedan implantados.....	44
21	Estructura de la red de cuarzo fundido ( $\text{SiO}_2$ ). Es una estructura amorfa.....	45
22	Arreglo utilizado para llevar a cabo la propagación de luz láser en las guía de onda de canal. La propagación se realizó en cada uno de los canales.....	49
23	Arreglo utilizado para llevar a cabo el acoplamiento y caracterización de absorción y transmisión.....	50
24	Arreglo utilizado para llevar a cabo la caracterización de absorción, transmisión y reflexión.....	52
25	(a) Imagen de cómo fue colocada la muestra de referencia (cuarzo fundido) dentro del equipo, para llevar a cabo la caracterización (b) imagen al incidir la luz de la lámpara (UV de xenón) del equipo, sobre la muestra y (c) imagen de la guía de onda plana con dosis máxima al ser caracterizada.....	53
26	Diagrama del sistema micro Raman mostrando cómo fueron colocadas las muestras para llevar a cabo la caracterización. La cara con guías se pone hacia arriba.....	54
27	Imagen de la guía 8 utilizando un objetivo de microscopio (a)10X, (b)50X, (c)100X, (d) 100X enfocando con el láser.....	55
28	Imágenes obtenidas de la muestra 3 (guías de onda de canal por implantación de iones de Au) utilizando el microscopio petrográfico o de polarización. Las imágenes muestran centros de color activados en la región de guiado.....	57

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
29	Imágenes obtenidas con el sistema micro Raman. Las imágenes muestran una de las guías de Au <b>(a)</b> al incidir luz blanca sobre la guía y <b>(b)</b> sin incidir luz.....	58
30	Placa de sílice con una película de nanopartículas de Au cerca de la superficie. (Información confidencial de la Dra. Alicia Oliver del IFUNAM).....	58
31	Imágenes analizadas por microscopía electrónica de barrido de alta resolución (SEM: <i>Scanning Electron Microscope</i> ) de una muestra de cuarzo fundido irradiada con iones de Ag, usando una escala de <b>(a)</b> 50nm y <b>(b)</b> 5nm. (Información confidencial de la Dra. Alicia Oliver del IFUNAM).....	59
32	Dependencia del ancho de banda ( <i>bandwidth</i> o FWHM: <i>Full width at half maximum</i> ) del pico de absorción del plasmón con el diámetro de las nanopartículas a temperatura ambiente (293 °K), calculada por Yeshchenko <i>et al.</i> (2007). La línea sólida ajusta los puntos experimentales obtenidos por la expresión (24).....	61
33	Imágenes obtenidas de la cara de entrada de las guías de onda, al llevar a cabo el análisis de propagación de luz láser en la muestra 3 (guías de onda de canal por implantación de iones de Au). Las imágenes son vistas por arriba, se observa el acoplamiento fibra-guía, donde se aprecia como la luz emerge de la fibra y se impacta en la cara de entrada de la guía.....	62
34	Imagen obtenida de la cara de salida de una de las guías, al llevar a cabo el análisis de propagación de luz láser en la muestra 3 (guías de onda de canal por implantación de iones de Au).....	63
35	Imágenes obtenidas de la muestra 2 (guías de onda de canal por implantación de iones de Cu) al llevar a cabo el análisis de propagación de luz láser <b>(a)</b> en la cara de entrada de las guías de onda y <b>(b)</b> en la cara de salida de una de las guías.....	64
36	Fotografía mostrando el arreglo experimental para llevar a cabo el acoplamiento sobre una de las guías.....	65
37	<b>(a)</b> Imagen a la salida de la guía, obtenida durante el acoplamiento de una de ellas, las cuales están contenidas en la muestra 4 (guías de onda de canal por implantación de iones de Cu). La guía muestra un color rojo, <b>(b)</b> Imagen obtenida durante el acoplamiento de una segunda guía, donde se alcanzan a percibir 2 modos de propagación, <b>(c)</b> y <b>(d)</b> acoplamiento sobre una sola guía que muestra coloración verde.....	66
38	Gráfica mostrando el espectro de oscuridad y la irradiancia	

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
	espectral de la señal de referencia.....	67
39	Gráfica de los espectros de transmisión obtenidos de las guías contenidas en la muestra 4 (guías de onda de canal por implantación de iones de Cu), <b>(a)</b> espectros de transmisión para 6 guías diferentes, <b>(b)</b> espectros de transmisión promedio (banda de absorción alrededor de 550 nm).....	68
40	Espectros de absorción promedio para 4 guías diferentes después de la implantación de iones de Cu en cuarzo fundido (muestra 4)...	69
41	Gráficas de los espectros de absorción obtenidos para 3 guías de la muestra 4, las cuales mostraban diferente color <b>(a)</b> espectros de transmisión y <b>(b)</b> espectros de absorción (guía roja: pico alrededor de 555 nm, guía verde: pico alrededor de 560 nm y guía azul aqua: pico alrededor de 575 nm).....	71
42	Imágenes de cómo fue colocada la muestra 3 para obtener sus espectros de absorción y transmisión <b>(a)</b> guía al ser iluminada y <b>(b)</b> enfocamiento total sobre la guía.....	73
43	Espectros obtenidos para la muestra 1 (guía de onda plana por implantación de iones de Ag) <b>(a)</b> transmisión y <b>(b)</b> absorción.....	74
44	Espectros ópticos obtenidos de la muestra <b>3</b> (guía de onda de canal por implantación de iones de Au) <b>(a)</b> transmisión y <b>(b)</b> absorción.....	75
45	Espectros de absorción obtenidos <b>(a)</b> para la muestra 5 y <b>(b)</b> para la muestra 6.....	76
46	Espectro de reflexión de la muestra de referencia (cuarzo fundido sin guías) obtenido en reflectancia a 45°.....	80
47	Espectros de reflexión obtenidos de las guías de onda de canal con implantación de iones de <b>(a)</b> Au (muestra 3) y <b>(b)</b> Cu (muestra 4).....	81
48	<b>(a)</b> Espectros de reflexión obtenidos de la muestra 5 y 6 (guías de onda planas por implantación de iones de Cu, con dosis mínima y dosis máxima) y <b>(b)</b> Espectros de reflexión reportados en la literatura, donde: <b>a</b> indica la muestra de referencia y <b>b</b> Cu implantado (dosis: $6 \times 10^{16}$ iones/cm <sup>2</sup> ) (Henderson <i>et al.</i> , 1995).....	82
49	Espectros de fotoluminiscencia obtenidos de un cuarzo fundido tomado como referencia (cuarzo fundido). Excitación a <b>(a)</b> 245 y <b>(b)</b> 280 nm.....	84
50	Espectros de fotoluminiscencia obtenidos al analizar la muestra 4 (guía de onda de canal por implantación de iones de Cu). La excitación se realizó con incrementos de 5 nm de <b>(a)</b> 225 nm a	

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
	245 nm, <b>(b)</b> 250 nm a 270 nm, <b>(c)</b> 275 nm a 295 nm y de <b>(d)</b> 300 nm a 320 nm.....	85
51	Espectros de emisión óptimos de la muestra 4 (guía de onda de canal por implantación de iones de Cu) comparados con los espectros de emisión de la muestra de referencia. La excitación se realizó a <b>(a)</b> 245 nm y <b>(b)</b> 280 nm.....	86
52	Espectros de fotoluminiscencia obtenidos al analizar la muestra 5 (guía de onda plana por implantación de iones de Cu con dosis mínima. La excitación se realizó con incrementos de 5 nm de <b>(a)</b> 225 nm a 245 nm, <b>(b)</b> 250 nm a 270 nm, <b>(c)</b> 275 nm a 295 nm y de <b>(d)</b> 300 nm a 320 nm.....	89
53	Espectros de emisión óptimos obtenidos de la muestra 5 (guía de onda plana por implantación de iones de Cu con dosis mínima) comparados con los espectros de emisión de la muestra de referencia. La excitación se realizó a <b>(a)</b> 245 nm y <b>(b)</b> 280 nm.....	90
54	Espectros de fotoluminiscencia obtenidos al analizar la muestra 6 (guía de onda plana por implantación de iones de Cu con dosis máxima. La excitación se realizó con incrementos de 5 nm de <b>(a)</b> 225 nm a 245 nm, <b>(b)</b> 250 nm a 270 nm, <b>(c)</b> 275 nm a 295 nm y de <b>(d)</b> 300 nm a 320 nm.....	91
55	Espectros de emisión óptimos obtenidos de la muestra 6 (guía de onda plana por implantación de iones de Cu con dosis máxima) comparados con los espectros de emisión de la muestra de referencia. La excitación se realizó a <b>(a)</b> 245 nm y <b>(b)</b> 280 nm.....	92
56	Comparación de los espectros de emisión de las muestra 5 y 6 (guías de onda plana con dosis mínima y dosis máxima), excitando a <b>(a)</b> 245 nm y <b>(b)</b> 280 nm.....	93
57	Comparación de los espectros de emisión obtenidos sin utilizar filtro <b>(a)</b> muestras 5 y 6 (guías de onda plana con dosis mínima y dosis máxima, respectivamente) y <b>(b)</b> reportados en la literatura (guías con dosis de implantación: $5 \times 10^{16}$ iones/cm <sup>2</sup> , antes de tratamiento térmico) (Oliver A. <i>et al.</i> , 2001). La dosis de implantación para las muestras reportadas en la literatura es mayor que la dosis de la muestra 5 y menor que la dosis de la muestra 6.....	94
58	Diagrama de los niveles energéticos del cobre monovalente (Cu <sup>+</sup> ) en SiO <sub>2</sub> . <sup>3</sup> D <sub>1</sub> , <sup>3</sup> D <sub>2</sub> y <sup>3</sup> D <sub>3</sub> corresponden a las bandas A, B y C, respectivamente. La figura no está a escala.....	95
59	<b>(a)</b> Gráfica del espectro de fotoluminiscencia original y <b>(b)</b>	

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
	sección transversal de emisión estimulada como función de la longitud de onda, de la muestra 6.....	97
60	Imágenes de las muestras <b>(a)</b> antes de ser iluminadas, <b>(b)</b> posición en la que fueron iluminadas y <b>(c)</b> muestras iluminadas con longitud de onda corta, utilizando una lámpara UV modelo UVGL-58.....	98
61	<b>(a)</b> Comparación de los espectros de fluorescencia detectada en el sistema micro Raman, de las guías de onda plana con dosis mínima y dosis máxima. <b>(b)</b> Comparación de espectros de luminiscencia normalizados, analizados con espectrofluorimetría y Raman.....	101
62	Espectros Raman obtenidos mostrando la referencia y la muestra 3 (guías de onda de canal por implantación de iones de Au).....	103
63	Espectros Raman de cuarzo fundido: <b>(a)</b> experimentales mostrando la muestra de referencia (cuarzo fundido) y <b>(b)</b> tomados de la literatura (Galeener, F.L. y Geissberg A. E., 1983), donde HH y HV indican polarización horizontal y polarización vertical, respectivamente.....	104
64	Espectros Raman: <b>(a)</b> Cuarzo (material cristalino) y <b>(b)</b> Cuarzo fundido o Fused silica (material amorfo).....	118
65	Desdoblamiento de niveles energéticos por efecto de un campo ligando.....	120
66	Efecto de la radiación sobre un átomo.....	122
67	Procesos de emisión espontánea, absorción y emisión estimulada entre dos niveles.....	123

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
I	Clasificación de cromóforos de acuerdo a su tamaño en vidrios coloreados.....	29
II	Parámetros de las guías de onda fabricadas y la caracterización óptica realizada.....	46
III	Tamaños de las nanopartículas obtenidos para tres guías de onda diferentes contenidas en las muestra 4.....	71
IV	Posición de los picos de reflectancia obtenidos al caracterizar las muestras 5 y 6, guías de onda planas por implantación de iones de Cu, con dosis de implantación mínima y máxima, respectivamente.....	83
V	Comparación de las posiciones (en $\text{cm}^{-1}$ ) observadas con las características espectrales de las matrices vítreas $^{30}\text{SiO}_2$ y $^{28}\text{SiO}_2$ .....	104
VI	Parámetros adicionales de las guías de onda fabricadas.....	119



# CAPÍTULO I

---

## INTRODUCCIÓN

---

Haciendo una relación con los circuitos electrónicos integrados, los circuitos ópticos integrados transportan la señal al guiar luz en vez de guiar corriente eléctrica. Considerando así a la Óptica Integrada como la tecnología que agrupa varios componentes ópticos para generar, enfocar, derivar, combinar, aislar, polarizar, acoplar, conmutar, modular, y detectar luz en un sólo dispositivo y tiene como objetivo integrar en el menor espacio posible los circuitos ópticos de la misma manera que lo han logrado los circuitos electrónicos (Saleh y Teich, 1991).

En las últimas décadas el desarrollo de la óptica integrada ha alcanzado niveles increíbles, teniendo como propósito integrar componentes ópticos dentro de un sólo bloque, comunicándolos a través de **guías de onda ópticas**. Una guía de onda es un elemento capaz de confinar, guiar y transportar la luz de un punto a otro en una dirección definida. Con el paso del tiempo, se probaron diferentes materiales y técnicas para fabricar guías de onda ópticas. En este trabajo se utiliza la técnica de **implantación de iones**. Esta técnica consiste básicamente en introducir iones de diferentes materiales por debajo de la superficie del sustrato (Mazzoldi *et al.* 1994).

La opción del cuarzo fundido ( $\text{SiO}_2$ ) como sustrato dieléctrico, es por la facilidad de integrar materiales compuestos con las bases elementales existentes del silicio en la electrónica y optoelectrónica. Los elementos empleados en este trabajo como iones a

implantar son: oro (Au), plata (Ag) y cobre (Cu). Esta selección se debe a que estos iones tienen la propiedad de generar aglomerados y/o nanopartículas metálicas. Este tipo de nuevos materiales, constituidos por nanopartículas metálicas inmersas en una matriz dieléctrica, presentan bandas de absorción características de centros de color producidas por coloides metálicos y asociadas con fenómenos físicos tipo electrón-fonón y/o de la resonancia del plasmón de superficie.

Hoy en día, las nanopartículas forman parte del desarrollo de la optoelectrónica. Ejemplo de ello se debe a que las propiedades ópticas de las guías de onda pueden ser modificadas con la formación de **nanopartículas**, al implantar iones de metales nobles tales como: Au, Ag y Cu. Estas propiedades dependen fundamentalmente del tamaño, la forma y la distribución espacial de las nanopartículas en las guías de onda.

La nanotecnología, se perfila como un fuerte impacto en el futuro próximo debido a sus importantes aplicaciones, en óptica, electrónica, informática, medicina, biología, entre otras. Las **nanopartículas metálicas** de Au, Ag y Cu en cuarzo fundido ( $\text{SiO}_2$ ), podrían emplearse para conmutadores ópticos y sensores biológicos. Los nanobiosensores, debido a su tamaño nanoscópico permiten ser introducidos fácilmente en el interior del cuerpo humano, para llevar a cabo el diagnóstico de enfermedades y con la nueva tecnología de nanoestructuras podría convertirse en una posible terapia contra el cáncer. Estos nanobiosensores se basan en propiedades ópticas, tales como: la modulación del campo evanescente y el fenómeno de resonancia del plasmón (Ruiz de Lara, 2007).

Así mismo, los materiales en nanoescala que utilizan efectos cuánticos y que tratan con propiedades ópticas y ópticas no lineales, es una de las principales motivaciones en las investigaciones de la nanotecnología hoy en día (Sugunan A. y Duta, 2004).

Este trabajo ha sido realizado en colaboración con investigadores de diferentes instituciones: Dra. Alicia Oliver del IFUNAM, Dr. Marco Camacho y Dr. Miguel Camacho de la UAEM. La UNAM y la UAEM tienen particular interés en trabajar en la formación de nanopartículas metálicas (Ag, Cu y Au) en cuarzo fundido y nuestro grupo de investigación en CICESE en encontrar una guía de onda con buenas propiedades ópticas.

## I.1 Objetivo (s)

El objetivo general de este trabajo de tesis es realizar un estudio teórico y experimental de las nanopartículas en guías de onda planas y de canal por implantación de iones de metales nobles, particularmente Au, Ag y Cu en sustratos de cuarzo fundido (SiO<sub>2</sub>). La caracterización de las propiedades ópticas de las guías se realizara por medio de microscopía óptica y diversas espectroscopías ópticas, tales como: absorción, transmisión, reflexión, luminiscencia y Raman. En particular, las espectroscopías de absorción y Raman, serán llevadas a cabo con el fin de calcular, en caso de existir, el tamaño de las nanopartículas formadas por la implantación de iones en las guías de onda.

## I.2 Organización de la tesis

Este trabajo de tesis está compuesto por cinco capítulos, los cuales están estructurados de la siguiente manera:

En este **primer capítulo** se introduce el tema de tesis con el fin de ubicar al lector dentro del área al cual corresponde el tema. Se establecen los objetivos que se pretenden alcanzar y finalmente el contenido de la tesis.

En el **capítulo II** se da una descripción sobre los conceptos básicos de guías de onda, la técnica utilizada para su fabricación y de las propiedades ópticas de nanopartículas, y por ende, plasmones de superficie dentro de las guías. Finalmente, se describen las propiedades ópticas que presentan estas guías, tales como: absorción, transmisión, reflexión y luminiscencia.

El **capítulo III** se presenta de forma breve el proceso de fabricación de las guías de onda e información de la composición química del sustrato utilizado. Se muestran los modelos y las especificaciones de los diferentes equipos utilizados en los arreglos

experimentales, así como la descripción de las técnicas utilizadas para la caracterización de las guías de onda. Las caracterizaciones que se llevaron a cabo fueron por microscopía óptica y espectroscopías que incluyen propagación óptica y la determinación de propiedades ópticas por medio de mediciones de absorbancia, transmitancia, reflectancia, luminiscencia y Raman.

En el **capítulo IV** contiene los resultados y discusión obtenidos del análisis espectral de cada caracterización realizada, utilizando los arreglos experimentales presentados en el capítulo III. Las caracterizaciones realizadas fueron: microscopía óptica y espectroscopías ópticas por medio de propagación de luz láser, absorción, transmisión, reflexión y luminiscencia. Por medio de las técnicas utilizadas fue posible detectar el plasmón de superficie debido a la existencia de nanopartículas de Ag, Cu y Au implantadas en una matriz de cuarzo fundido ( $\text{SiO}_2$ ).

En el **capítulo V**, se presentan las conclusiones a las que se llegan en el estudio. Y posteriormente se cita la bibliografía utilizada en este documento.

El documento incluye cuatro **apéndices**. En el apéndice A, se describe de forma extensa las propiedades típicas del cuarzo fundido e información adicional del análisis Raman del sustrato (cuarzo fundido). En el apéndice B, se muestran los parámetros con que fueron fabricadas las guías de onda caracterizadas en este trabajo de tesis. En el apéndice C, se explica el desdoblamiento de los niveles energéticos de un ion en estado fundamental. Finalmente, en el apéndice D, está contenido el desarrollo teórico de la sección transversal utilizada en el capítulo IV (ecuación 42).

## CAPÍTULO II

---

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

---

En este capítulo se presenta una descripción sobre los conceptos básicos de guías de onda, la técnica utilizada para su fabricación y un estudio sobre la generación de nanopartículas y plasmones dentro de las guías. Asimismo, se describen las propiedades ópticas que presentan estas guías, tales como: absorción, transmisión, reflexión y luminiscencia.

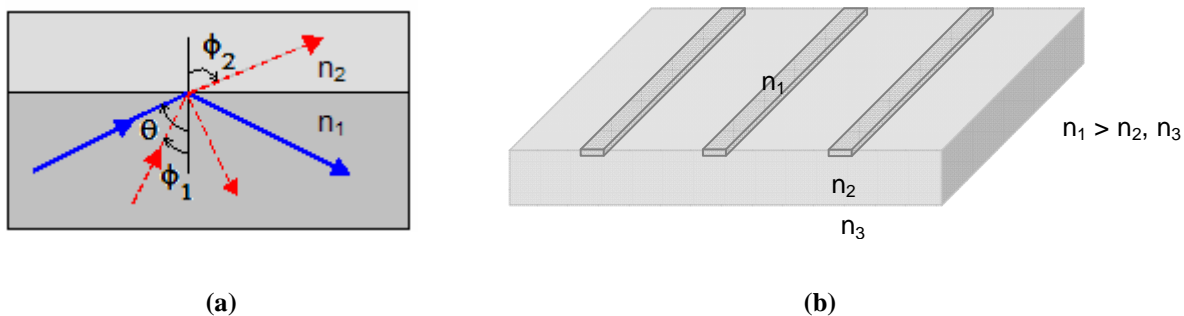
#### **II.1 Teoría de guías de onda**

Una de las nuevas tecnologías utilizadas para transmitir luz a través de conductores dieléctricos, son las guías de onda ópticas. Las guías de onda ópticas son estructuras básicas que permiten el confinamiento y guiado de luz en los dispositivos de óptica integrada y son utilizadas en la fabricación de dispositivos ópticos y optoelectrónicos miniaturizados (Saleh y Teich, 1991). Algunas ventajas que presenta el uso de estas estructuras son: moderar la potencia necesaria para lograr la acción de láser o efectos no lineales y para facilitar el acoplamiento de fibras ópticas y láseres a dispositivos ópticos, tales como: amplificadores, moduladores y conmutadores (Barbier y Hyde, 1999; Tamir, 1998 y Hunsperger, 2002). Por lo tanto, algunas de las principales aplicaciones que presentan son en las comunicaciones ópticas, al trabajar con fibra óptica y dispositivos de óptica integrada.

## II.1.1 Definición de guía de onda óptica

Una guía de onda es un dispositivo capaz de confinar, guiar y transportar la luz de un punto a otro en una dirección definida. Esto funciona debido al principio de reflexión total interna. En la figura 1a, se observa que un rayo de luz propagándose en un medio con índice de refracción  $n_1$ , incidiendo con un ángulo  $\theta_1$  sobre una superficie de un medio de índice  $n_2$ , siendo  $n_1 > n_2$ , puede reflejarse totalmente en el interior del medio de mayor índice de refracción. Este fenómeno se conoce como reflexión total interna y se produce para ángulos de incidencia  $\theta_1$  mayores que un valor crítico cuyo valor es  $\theta_c = \text{sen}^{-1}(n_2/n_1)$ .

En la figura 1b, tenemos un material dieléctrico de cierto índice de refracción ( $n_1$ ), el cual se encuentra rodeado por otros medios con índices de refracción menores ( $n_2$  y  $n_3$ ), de esta manera logramos confinar y guiar la luz en el medio de índice mayor, formando así una guía de onda<sup>1</sup> (Saleh y Teich, 1991).



**Figura 1.** Diagrama esquemático mostrando (a) reflexión total interna y (b) una guía de onda óptica, donde  $n_1$  es el índice de refracción de la guía de onda, la cual está rodeada por otros medios con índices de refracción menores,  $n_2$  y  $n_3$ .

Las dimensiones de la sección transversal de las guías de onda, dependen principalmente de la longitud de onda electromagnética que se pretende guiar. Por tanto,

<sup>1</sup> Para una guía de onda más simple  $n_2 = n_3$ , es decir, los medios que rodean a la guía son iguales.

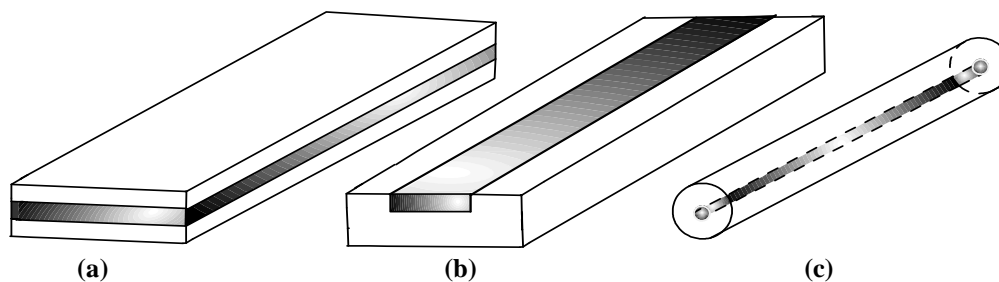
una guía de onda óptica permite potencialmente la propagación de ondas electromagnéticas, cuyas longitudes de onda se encuentran en el rango de la luz visible e infrarrojo cercano (Barocio Montemayor, 2005).

La dirección en la que se propaga la luz en la guía de onda puede ser controlada bajo ciertas condiciones, ya que al introducir luz a ciertos ángulos respecto al eje de la guía, en la región del material con índice de refracción mayor se produce el fenómeno de reflexión total interna repetidamente.

Una de las características que presentan las guías de onda, es que tienen al menos dos interfaces donde se puede producir la reflexión total interna, es decir, al incidir un haz de luz alineado al plano perpendicular a estas interfaces, éste será reflejado totalmente en cada una de las fronteras, sin pérdidas. (Saleh y Teich, 1991). Por otro lado, el confinamiento de la luz permite la existencia de un número discreto de configuraciones del campo electromagnético, los cuales son llamados modos de propagación y serán definidos más adelante (Snyder y Love, 1983 y Lifante, 2003).

## II.1.2 Geometría de las guías

Una guía de onda puede tener diferentes configuraciones que se distinguen básicamente por su geometría, algunas de las cuales se muestran en la figura 2 (Saleh y Teich, 1991).



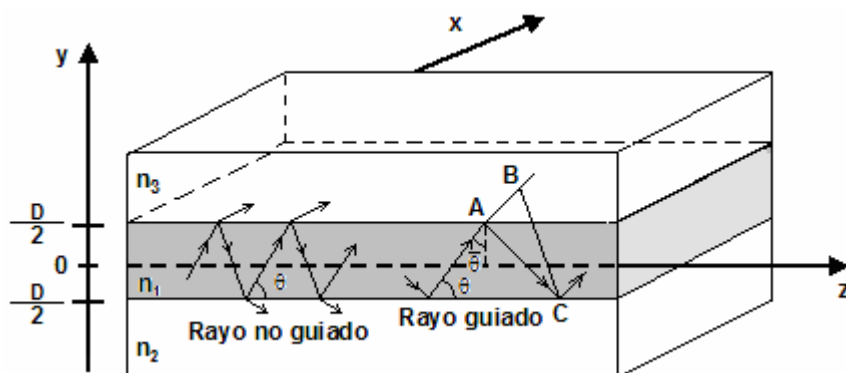
**Figura 2.** Diferentes geometrías de guías de onda ópticas: (a) plana (b) canal y (c) cilíndrica (fibra óptica).

Con la finalidad de explicar la forma en la que se propaga una onda electromagnética en una guía de onda, se dará un breve resumen acerca de las guías de onda planas y las guías de onda de canal. Dentro de las guías de onda planas, se mencionaran algunas geometrías, tales como: guías de onda plana formada por materiales dieléctricos y guías de onda en dos dimensiones.

### II.1.2.1 Guías de onda planas

#### A. Guías de onda planas formadas por materiales dieléctricos

Una guía de onda plana dieléctrica está formada por un bloque dieléctrico, rodeado por medios dieléctricos con índices de refracción menores. La dirección de propagación de la luz es controlada por medio de múltiples reflexiones dentro del bloque. Debido a su geometría, la guía de onda plana es la más simple, ver figura 3.



**Figura 3.** Guía de onda plana formada por materiales dieléctricos. Los rayos que se reflejan con ángulos  $\theta < \theta_c = \cos^{-1}(n_2/n_1)$  son guiados a lo largo del eje z, por reflexión total interna.

En la figura 3, observamos tres capas con distintos índices de refracción, la capa central con espesor D, tiene un índice de refracción  $n_1$  y las capas inferior y superior tienen un índice de refracción  $n_2$ . La luz que viaja dentro de la guía es monocromática y tiene la forma de una onda electromagnética plana, de longitud de onda  $\lambda_1 = \lambda_0/n_1$ , número de



onda  $k_1 = n_1 k_0$  y velocidad de fase  $c_1 = c_0/n_1$ . Las componentes del vector de onda son  $k_{1x} = 0$ ,  $k_{1y} = n_1 k_0 \sin(\theta)$  y  $k_{1z} = n_1 k_0 \cos(\theta)$ , donde  $\theta$  es el ángulo de reflexión y es menor al ángulo complementario del ángulo crítico<sup>2</sup>  $\bar{\theta}_c = (\pi/2) - \sin^{-1}(n_2/n_1) = \cos^{-1}(n_2/n_1)$ .

Para determinar los modos de propagación en las guías de onda planas formadas por materiales dieléctricos, se aplica la condición de autoconsistencia. En la figura 3, tenemos que, al reflejarse la onda dos veces, existe un retardo de fase  $\phi_r$  provocado por cada reflexión interna en la interfase dieléctrica. Para que se satisfaga la condición de autoconsistencia, se debe cumplir que:

$$\frac{2\pi}{\lambda} 2D \sin\theta - 2\phi_r = 2\pi m, \quad (1)$$

donde,  $m = 0, 1, 2, \dots$  y  $\lambda$  es la longitud de onda en el medio con espesor  $D$ .

El cambio de fase  $\phi_r$  depende del ángulo de reflexión  $\theta$  y de la polarización de la onda provocado por la reflexión interna en medios dieléctricos. Analizando la polarización TE, este cambio de fase varía de la siguiente forma:

$$\tan\left(\frac{\phi_r}{2}\right) = \left(\frac{\sin^2 \bar{\theta}_c}{\sin^2 \theta} - 1\right)^{1/2}. \quad (2)$$

La ecuación 1 se puede reescribir como  $\tan[(\pi d/\lambda)\sin(\theta) - m\pi/2] = \tan(\phi_r/2)$  y al ser igualada esta última con la ecuación 2, obtenemos la ecuación que satisface la condición de autoconsistencia para los modos TE de este tipo de guías:

---

<sup>2</sup> Los rayos que se reflejan a ángulos mayores a  $\bar{\theta}_c$ , pierden una porción de su energía al refractarse hacia el siguiente medio dieléctrico, de manera que después de varias reflexiones desaparece completamente.

$$\tan\left(\pi\frac{D}{\lambda}\sin\theta - m\frac{\pi}{2}\right) = \left(\frac{\sin^2\theta_c}{\sin^2\theta} - 1\right)^{1/2}. \quad (3)$$

Con la solución de la ecuación 3, obtenemos los ángulos de reflexión  $\theta_m$  que definen los modos de propagación de estas guías. Los ángulos que varían entre 0 y  $\theta_c$  corresponden a los vectores de onda con componentes  $[0, n_1 k_0 \sin(\theta_m), n_1 k_0 \cos(\theta_m)]$ , donde las componentes del eje z son las constantes de propagación. La constante de propagación de la guía de onda está dada por la siguiente ecuación:

$$\beta_m = n_1 k_0 \cos(\theta_m). \quad (4)$$

Para calcular el número de modos TE, se llega a la siguiente relación:

$$M = \frac{2D}{\lambda_0} \text{NA}, \quad (5)$$

donde

$$\text{NA} = (n_1^2 - n_2^2)^{1/2}, \quad (6)$$

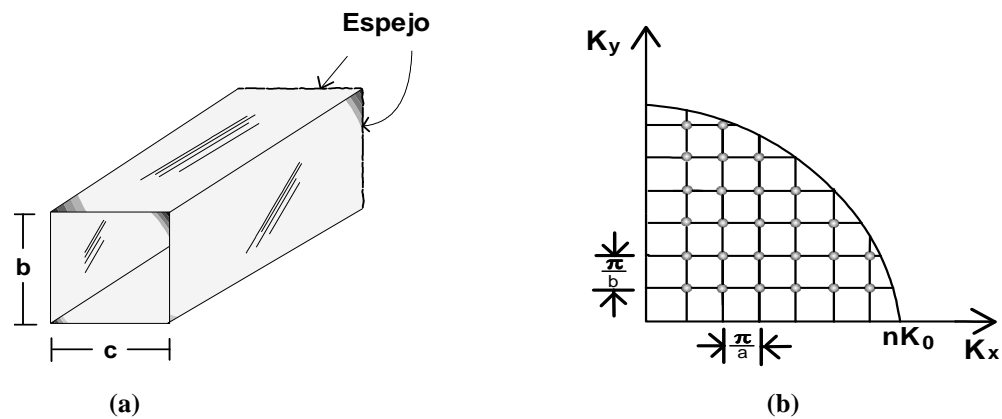
es la apertura numérica de la guía de onda.

## B. Guías de onda en dos dimensiones

Las guías de onda en dos dimensiones, pueden presentarse como: guías de onda rectangulares formadas por espejos y guías de onda rectangulares formadas por dieléctricos. En esta sección sólo haremos énfasis en esta última clase. A diferencia de las guías de onda estudiadas en la sección anterior, las cuales se caracterizan por confinar la luz en una sola dimensión transversal a su propagación, las guías en dos dimensiones, como lo indica su nombre, confinan la luz en dos direcciones transversales (dirección  $x$  y  $y$ ). Un ejemplo de

este tipo de guías, son las guías de onda de canal, las cuales serán estudiadas en la siguiente sección.

Este tipo de guías también funcionan bajo el principio de reflexión total interna, por lo que la teoría de modos es la misma que en la sección anterior. La figura 4 es un diagrama esquemático de una guía de onda rectangular, cuya sección transversal tiene dimensiones  $b$  y  $c$  para los ejes  $x$  y  $y$  respectivamente.



**Figura 4.** (a) Guía de onda rectangular formada por dos materiales dieléctricos y (b) puntos en el diagrama que representan los valores de las componentes del vector de onda  $k_x$  y  $k_y$  para los modos de las guías de onda.

Las componentes del vector de onda ( $k_x$ ,  $k_y$  y  $k_z$ ) deben satisfacer la condición  $k_x^2 + k_y^2 \leq n_1^2 k_0^2 \sin^2(\bar{\theta}_c)$ , donde  $\bar{\theta}_c = \cos^{-1}(n_2/n_1)$ , de forma que  $k_x$  y  $k_y$  deben estar dentro del área delimitada por la cuarta parte de la circunferencia de radio  $n_1 k_1 \sin(\bar{\theta}_c)$ , esto puede ser apreciado en la figura 4b (Saleh y Teich, 1991). Al aplicar la condición de autoconsistencia, se observa que dos modos consecutivos están espaciados aproximadamente por  $\pi/b$  y  $\pi/c$ , respectivamente en cada eje. Por otro lado, la cantidad de modos que puede ser soportado por este tipo de guías, puede ser calculado usando una aproximación. La aproximación consiste en obtener la proporción del área circular y el área delimitada por el espaciamiento entre modos, obteniendo así:

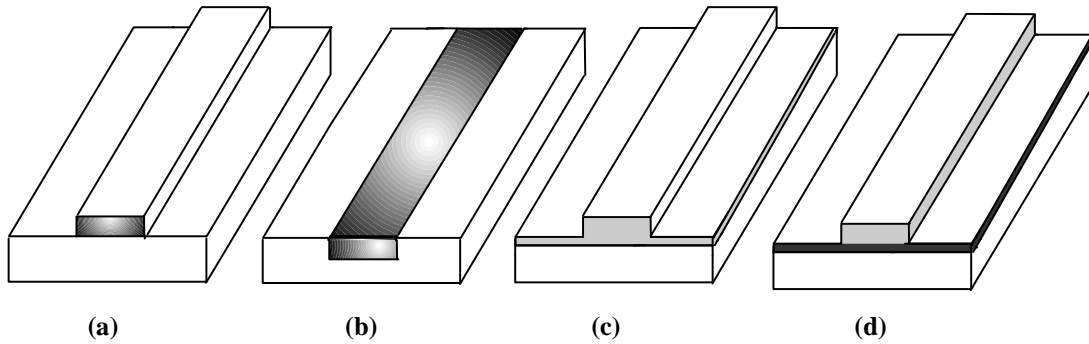
$$M \approx \frac{\pi}{4} \left( \frac{2b}{\lambda_0} \right) \left( \frac{2c}{\lambda_0} \right) NA^2. \quad (7)$$

Cuando las dimensiones de la guía son iguales, es decir, la guía tiene forma cuadrada, tenemos que  $b = c$ , por lo que la relación anterior tiene una forma más simplificada y se describe como:

$$M \approx \frac{\pi}{4} \left( \frac{2b}{\lambda_0} \right)^2 NA^2. \quad (8)$$

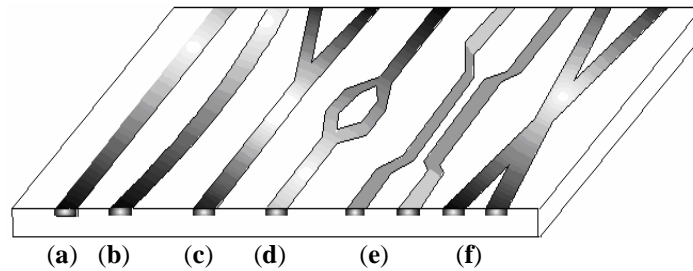
### II.1.2.2 Guías de onda de canal

Algunas de las geometrías de las guías de onda de canal son: canal simple, canal integrado, en forma de cresta y las guías de onda con un canal sobrepuesto, ver figura 5.



**Figura 5.** Varios tipos de geometrías de las guía de onda: (a) canal simple, (b) canal integrado (c) cresta y (d) guía de onda con un canal sobrepuesto. Entre más oscuro es el sombreado, el índice de refracción es más grande.

Las guías de onda de canal pueden ser fabricadas, adoptando diferentes configuraciones, algunas de ellas son mostradas en la figura 6 y pertenecen a la geometría de canal integrado.

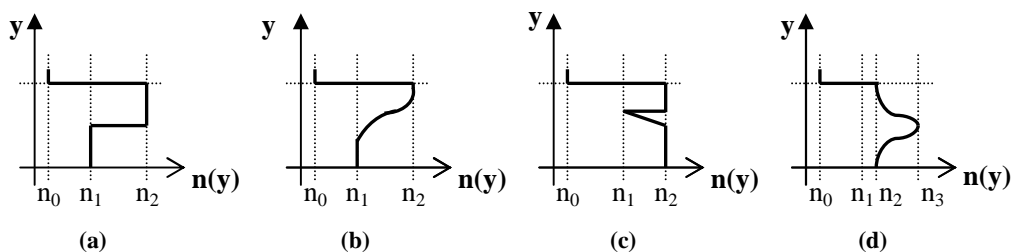


**Figura 6.** Diferentes configuraciones para guías de onda de canal: **a)** recta, **b)** curvatura S, **c)** rama Y, **d)** Mach-Zehnder, **e)** acoplador direccional y **f)** intersección X.

Las de curvatura S se utilizan para compensar el eje de propagación; las que tienen forma de rama Y, se utilizan como divisores o combinadores de haz; al utilizar dos ramas Y, se puede formar un interferómetro Mach-Zehnder y con dos guías de onda en estrecha proximidad o interceptándose, se puede intercambiar potencia y pueden ser utilizadas como acopladores direccionales. Según Saleh y Teich (1991), una de las tecnologías para fabricar guías de onda es por difusión de titanio en un sustrato de niobato de litio Ti: LiNbO<sub>3</sub>, elevando el índice de refracción en la región del canal.

Este tipo de guías de onda de canal se utilizan para hacer una serie de dispositivos ópticos, por ejemplo, moduladores de luz e interruptores. Por otra parte, las guías de onda en sustratos de vidrio son realizadas por intercambio iónico y en este trabajo de tesis presentamos las guías de onda de canal en sustratos de cuarzo por implantación de iones.

Las guías de onda también se pueden clasificar, según el perfil del índice de refracción en el que se presenta la interfaz entre los dos medios que la componen. En la figura 7 se presentan los perfiles más comunes; de estos se pueden derivar otros perfiles que dependen principalmente de los materiales que se utilizan y el método con el que fueron fabricadas, por ejemplo, el perfil de barrera se obtiene al implantar protones (H<sup>+</sup>) en cristales de Nd:YAG (Flores Romero, 2003).



**Figura 7.** Perfiles de índice de refracción de guías de onda, tipo: (a) escalón, (b) gradiente, (c) barrera, (d) profunda.

## II.2 Implantación de iones metálicos para formar guías de onda

Con el paso del tiempo, se han utilizado diversas técnicas para fabricar guías de onda ópticas. Entre ellas, destacan por un lado las técnicas de deposición de vapor químico, evaporación térmica y recubrimiento de sol-gel, las cuales coinciden en que el material con mayor índice de refracción se deposita sobre el sustrato en forma de película delgada. Por otro lado, también destacan las técnicas de intercambio iónico, difusión térmica e **implantación de iones**, las cuales consisten básicamente en introducir iones de diferentes materiales por debajo de la superficie del sustrato. Esta última es la utilizada para este trabajo de tesis.

La implantación de iones es un método muy versátil que ha sido utilizado para modificar las propiedades de la superficie de una gran variedad de materiales ópticos, tales como: cristales, vidrios y semiconductores. Esta técnica puede ser llevada a cabo a temperatura ambiente o a temperaturas más bajas, no presenta problemas de difusión y muestra control de varios parámetros con el fin de adaptar perfiles de índice de refracción diferentes para aplicaciones diversas. Estos perfiles pueden ser diseñados al seleccionar distintas combinaciones de dosis y energías de implantación (Townsend *et al.*, 1994).

El principal efecto óptico de la implantación de iones es sobre el índice de refracción, éste se debe principalmente a un desorden parcial de la red del material,

producido por desplazamientos atómicos. Además de poder modificar el índice de refracción, se logran diversos efectos en la muestra, algunos son: introducir daños en la red de la matriz vítrea del material, modificar la estructura de la superficie y de las primeras capas atómicas, modificar las propiedades superficiales suministrando dureza y resistencia a la corrosión, producir zonas aislantes en el interior de materiales conductores o semiconductores, entre otros (Townsend, 1990). Como consecuencia del cambio en el índice de refracción y de las propiedades ópticas utilizando esta técnica, se pueden formar guías de onda con aplicaciones en el campo de la opto-electrónica, extendiéndose a diversos campos de desarrollo tecnológico, entre ellos: física, química, metalurgia, biología y medicina.

El proceso de implantación de iones, consiste en bombardear la superficie de un material con iones acelerados a energías adecuadas, para que penetren hasta una cierta profundidad preestablecida. Para la implantación de iones en este trabajo de tesis, se utilizó el acelerador Peletrón del Instituto de Física de la UNAM. La implantación de iones con energías muy altas nos permite introducir casi cualquier elemento al interior de la muestra. De esta manera los iones, al ir atravesando la muestra, interactúan con los átomos que la constituyen y se producen distintos fenómenos físicos que modifican las propiedades de la muestra. Los iones quedan implantados a una cierta profundidad respecto a la superficie de la muestra. Posteriormente, para lograr la formación de nanopartículas a partir de los átomos implantados, se llevan a cabo tratamientos térmicos para producir nucleación y crecimiento de éstas (Wood *et al.*, 1993). Los elementos empleados como iones metálicos (Au, Cu y Ag) para formar las guías de onda de este trabajo de tesis, se debe a que estos iones tienen la propiedad de generar aglomerados y/o nanopartículas metálicas.

En la implantación de iones ligeros, por ejemplo H y He, se forma una barrera óptica en la región en donde los iones son frenados, la cual se esperaría que tuviera una diferencia de índice ( $\Delta n$ ) negativa causada por el frenado nuclear. Sin embargo, para la implantación de iones metálicos, por ejemplo Au, Cu y Ag, se forma un aumento de índice de refracción en la región de implantación. Por lo tanto, se puede considerar que las

variaciones de índice de refracción producidas por la implantación se deben a dos factores. El primer factor, indica que el perfil del daño retenido por la red quizás no corresponda directamente al perfil de transferencia de energía nuclear; esto se debe a que los defectos puntuales en la cola de daño nuclear pueden ser recocidos durante la implantación. El segundo factor importante, es que el índice de refracción no sólo depende de la expansión volumétrica ( $\Delta V$ ) debida al contenido de defectos, sino también a cambios en la polarizabilidad de los enlaces atómicos ( $\Delta\alpha$ ) y a los factores de estructura (F). La ecuación que relaciona estos defectos con el índice de refracción, es la adaptación de Wei (Wei *et al.*, 1974 y Wenzlik *et al.*, 1980) a la ecuación de Lorentz-Lorentz, la cual da como resultado:

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n^2} \left[ -\frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta\alpha}{\alpha} + F \right]. \quad (9)$$

En general, el término  $\Delta V < 0$  es dominante, creando la barrera óptica típica  $\Delta n < 0$ . Sin embargo, es importante notar que la reestructuración de la red también puede dar como resultado cambios en los defectos mencionados anteriormente. Adicionalmente, los esfuerzos en materiales piezo-ópticos, conducen a la posibilidad de ligeros cambios de índice de refracción (positivo o negativo) incluso en la región de guiado. Cuando se tiene un aumento en el índice de refracción ( $\Delta n > 0$ ) en la región de guiado, el perfil es similar a una guía convencional y por lo tanto es posible que los modos sean confinados sin la necesidad de la barrera óptica (Flores Romero, 2008).

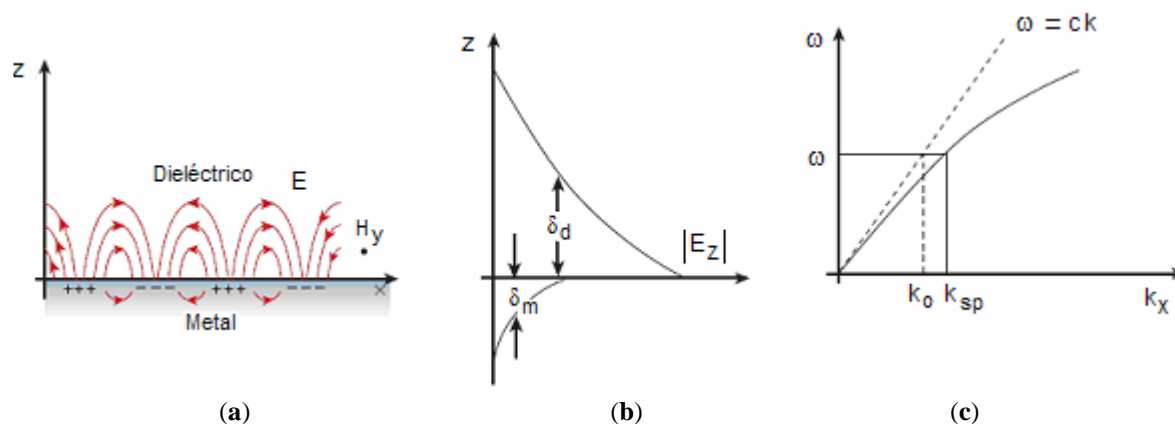
Las guías de onda fabricadas por esta técnica también pueden ser clasificadas en dos categorías, dependiendo del tipo de material utilizado como sustrato: las guías de onda producidas en materiales amorfos (p. Ej. cuarzo fundido), las cuales tienen un aumento de índice de refracción en la región implantada, es decir  $\Delta n > 0$  y por otro lado, las guías de onda producidas en materiales cristalinos, que presentan una disminución del índice de refracción en la región implantada, esto es,  $\Delta n < 0$  (p. Ej. cristales de Nd:YAG) (Bayly y Townsend, 1973; Márquez *et al.*, 1995; Webb y Townsend, 1976).



## II.3 Plasmones de superficie

La nanotecnología se perfila como un fuerte impacto en el futuro próximo, debido a sus importantes aplicaciones en varias disciplinas como: física, química, biotecnología, electrónica, óptica, medicina, entre otras. Un ejemplo, son los nanobiosensores, los cuales son dispositivos capaces de detectar agentes químicos y biológicos, en tiempo real con alta sensibilidad y selectividad, además, debido a su tamaño nanoscópico permiten ser introducidos fácilmente en el interior del cuerpo humano, para llevar a cabo el diagnóstico de enfermedades. Estos nanobiosensores se basan en propiedades ópticas, tales como: la modulación del campo evanescente y el fenómeno de resonancia de plasmón (Ruiz de Lara, 2007).

Los plasmones de superficie son ondas guiadas en la interfaz entre un metal y un dieléctrico. Estas ondas atrapadas son generadas debido a que los electrones libres de un metal pueden responder colectivamente a una perturbación electromagnética, ya sea inducido por luz incidente o por electrones rápidos incidentes (Barnes *et al.*, 2003). Como resultado, los plasmones de superficie tienen un carácter combinado de onda electromagnética y carga superficial, tal como se ilustra en la figura 8a.



**Figura 8.** (a) Líneas del campo eléctrico y distribuciones de carga asociadas con un plasmón de superficie viajando sobre la interfaz en un metal y un dieléctrico, (b) componente del campo perpendicular a la superficie, siendo mayor cerca de la superficie y decayendo exponencialmente al alejarse de ella y (c) la línea sólida indica la relación de dispersión del plasmón de superficie sobre una interfaz plana Au-aire y la línea punteada muestra la relación de dispersión de la luz.

El campo del plasmón es evanescente, perpendicular a la superficie y decae exponencialmente dentro del metal por un lado y dentro del dieléctrico por el otro (figura 8b). En la figura 8a observamos que los plasmones son de carácter transversal magnético (H está en la dirección y) y la generación de la carga superficial requiere de un campo eléctrico normal a la superficie. Este carácter combinado conduce a que la componente del campo perpendicular a la superficie sea mayor cerca de la superficie y decaiga exponencialmente al alejarse de ella (figura 8b). El campo en esta dirección perpendicular a la superficie se dice que es evanescente, refleja el límite, la naturaleza no radiativa de los plasmones de superficie y previene la propagación lejos de la superficie. En el medio dieléctrico, típicamente aire o vidrio, la longitud de decaimiento del campo,  $\delta_d$ , es del orden de la mitad de la longitud de onda de la luz involucrada, mientras que la longitud de decaimiento dentro del metal,  $\delta_m$ , está determinado por la profundidad de la capa metálica.

En la figura 8c, la curva de dispersión para los modos del plasmón de superficie muestra el problema de desacoplamiento. La figura 8c fue obtenida modelando la constante dieléctrica compleja del metal, usando el modelo de Drude y las ecuaciones 11 y 12 (Barnes *et al.*, 2003). Una consecuencia importante de la naturaleza evanescente del plasmón de superficie es el momento de desacoplamiento entre la luz incidente y los plasmones de superficie; este desacoplamiento debe ser superado para generar plasmones de superficie desde un haz de luz incidente propagándose.

Considerando el campo eléctrico transversal normal al plano de la superficie dentro del dieléctrico ( $Z>0$ ),  $E_z^d$ , y el campo dentro del sustrato del metal ( $z<0$ ),  $E_z^m$ , tenemos que:

$$E_z^d = E_0^d e^{ik_z^d z e^{ik_{sp} x}},$$

$$E_z^m = E_0^m e^{-ik_z^m z e^{ik_{sp} x}}. \quad (10)$$

El vector de onda complejo del plasmón de superficie a lo largo de la interfaz,  $k_{sp}$ , está determinado por la relación de dispersión:

$$k_{sp} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}}, \quad (11)$$

donde  $\epsilon_d$  y  $\epsilon_m$  son las permitividades del dieléctrico y el metal, y  $\lambda$  es la longitud de onda del espacio libre.

El plasmón de superficie también es caracterizado por un vector de onda perpendicular a la superficie,  $k_z$ , el cual explica su extensión normal a la superficie sobre cualquiera de sus lados de la interfaz. Este vector está determinado por  $(k_z^{d,m})^2 = \epsilon_{d,m} (2\pi/\lambda)^2 - (k_{sp})^2$ , ya se sea describiendo el campo en el dieléctrico (d) o el metal (m).

La parte real de  $k_{sp}$  define la relación de dispersión de los plasmones de superficie y como es esperado para las ondas evanescentes, este cae dentro de la curva de dispersión de la luz propagándose libremente. Las dos curvas de dispersión (línea sólida y línea punteada de la figura 8c) se aproximan conforme disminuye la parte real de  $k_{sp}$ . Al mismo tiempo, el campo evanescente del plasmón de superficie es mejor confinado y acoplado en la superficie del metal dentro de la luz propagándose libremente.

La parte imaginaria de  $k_{sp}$  determina la distancia sobre la cual puede viajar el plasmón de superficie a lo largo de la superficie antes de ser atenuado, debido a las oscilaciones de los electrones dentro del metal. Esta distancia es la longitud de propagación del plasmón,  $L_{sp}$ , y se define como:

$$L_{sp} = \frac{1}{2\text{Im}(k_{sp})} = \frac{2}{[\text{Re}(k_{sp})]^3} \frac{[2\pi\text{Re}(\epsilon_m)]^2}{\lambda^2 \text{Im}(\epsilon_m)}. \quad (12)$$

La longitud de propagación disminuye conforme el plasmón de superficie es más confinado, debido a la atenuación dentro del metal (Barnes *et al.*, 2003).

## II.4 Nanopartículas metálicas

Recientemente se ha demostrado que la formación de nanopartículas de Cu metálico puede mejorar las propiedades ópticas no lineales de una matriz vítrea. Por su parte, la formación de guías de onda de Cu por intercambio iónico, ha atraído la atención en los últimos años, debido a sus propiedades de luminiscencia en los colores verde y azul. En este trabajo de tesis, se han utilizado iones de metales nobles, tales como: Cu, Au y Ag, para fabricar las guías de onda. Los resultados que se obtienen con estos elementos de implantación son excepcionales. Primero, ellos son más nobles y forman coloides estables. Segundo, debido a las transiciones de las bandas  $d-d$ , la frecuencia de plasma es empujada dentro de la parte visible del espectro. Por otra parte, para la formación de nanopartículas, las guías son sometidas a tratamientos térmicos (Spirkova, J. *et al.*, 2002).

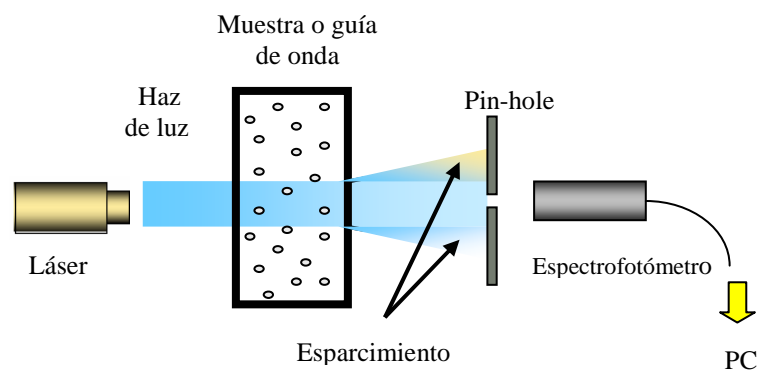
Al incidir luz sobre las nanopartículas metálicas, se produce una oscilación colectiva de los electrones libres en la banda de conducción, manifestándose el fenómeno de resonancia del plasmón de superficie (RPS). La emisión de luz por parte de éstas se encuentra en una zona del espectro visible, con un pico a una determinada longitud de onda (Ruiz de Lara, 2007). La frecuencia de resonancia depende de varios factores, algunos son: la forma de la partícula y la naturaleza del medio circundante, la cual, por lo general es relacionada con su índice de refracción (Liz-Marzán, 2005).

### II.4.1 Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas

El esparcimiento de la luz es un fenómeno que produce la dispersión de la luz en diferentes colores y en diferentes direcciones. Muchas teorías acerca del esparcimiento de la luz, pueden ser usadas para modelar el esparcimiento de la luz producido por las nanopartículas.

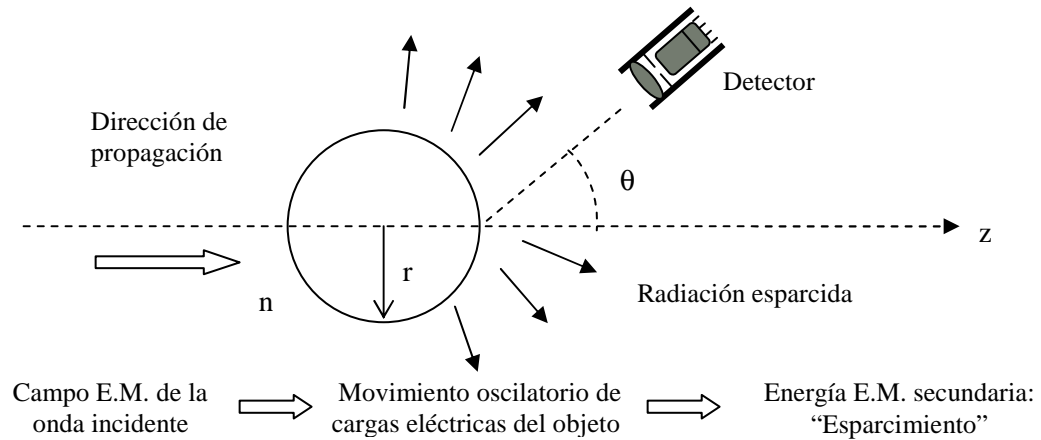
El esparcimiento de Rayleigh (en honor a Lord Rayleigh) es la dispersión de la luz o cualquier otra radiación electromagnética por partículas mucho menores que la longitud de onda de los fotones dispersados. Por tanto, para que la luz sea dispersada, el tamaño de las partículas debe ser similar o menor que la longitud de onda. El grado de dispersión de Rayleigh que sufre un rayo de luz depende del tamaño de las partículas y de la longitud de onda de la luz; el coeficiente de dispersión y por lo tanto la intensidad de la luz dispersada depende inversamente de la cuarta potencia de la longitud de onda, de forma que la ley de Rayleigh se escribe como:  $I_{\text{esp}} \propto 1/\lambda^4$ . La dispersión de luz por partículas mayores a un décimo de la longitud de onda se explica con la **teoría de Mie**, que es una explicación más general del esparcimiento de la radiación electromagnética.

A continuación, en la figura 9, vemos el esparcimiento de la luz láser por las nanopartículas que se encuentran en una guía de onda. Por lo general se utiliza luz láser, ya que la luz esparcida es muy baja y se adapta un espectrofotómetro como detector para caracterizar la absorción y transmisión.



**Figura 9.** Esparcimiento de luz láser por las nanopartículas que se encuentran en una guía de onda.

En la figura 10, se describe lo que les sucede a las nanopartículas de la figura anterior.



**Figura 10.** Espárcimiento de luz láser por una nanopartícula.

El campo electromagnético de salida,  $E$ , estará en función de estos parámetros, como:

$$E = E_0 f(x, n, \theta), \quad (13)$$

donde  $x = 2\pi r n / \lambda$  es el parámetro de tamaño,  $n =$  índice de refracción del medio,  $r =$  radio de las partículas y  $\lambda =$  longitud de onda de iluminación.

En los últimos años, las nanoestructuras han sido objeto de intensa investigación y desarrollo, desde su preparación hasta el estudio de sus propiedades ópticas, electrónicas y estructurales. En este trabajo, se emplea una de las teorías clásicas para estudiar las propiedades ópticas en nanopartículas metálicas. En especial nos centramos en la teoría clásica de **Mie**, nombrada en honor a Gustav Mie (1868-1957), que se basa en el estudio de la dispersión de ondas electromagnéticas a través de partículas esféricas. Las propiedades dispersantes de las partículas dependen de su tamaño, de su forma, de la parte real e imaginaria de su índice de refracción, así como de la distribución de tamaños.

A finales del siglo XIX, los conceptos de óptica geométrica (refracción por lentes y reflexión por espejos) que son familiares en el mundo macroscópico, no eran los adecuados para describir la interacción de la luz con partículas de tamaño comparable a la longitud de

onda de la luz. Debido a estas restricciones, se prosiguió a teorías más complejas en las cuales se tomaban en cuenta cantidades electromagnéticas vectoriales en la interacción con las partículas.

Uno de los primeros investigadores que estudiaron las propiedades ópticas de partículas metálicas fue Maxwell-Garnett (Garnett, 1906). Él consideró el paso de luz a través de un medio dieléctrico, que contenía muchas partículas esféricas metálicas, dentro de un volumen de dimensiones lineales, del orden de la longitud de onda de la luz incidente. Con la ayuda de la fórmula de Lorentz, Maxwell-Garnett demostró que tal ensamble es equivalente a un medio con índice de refracción complejo  $N' = n' + ik'$  y encontró las fórmulas que relacionan  $n'$  y  $k'$  en términos de los índices  $n$  y  $k$  que caracterizan a las partículas metálicas, donde  $n$  y  $k$  representan al índice de refracción real y a la constante de atenuación de las partículas metálicas y  $n'$  y  $k'$  representan el índice de refracción y la constante de atenuación del sistema (medio + partícula metálica).

En 1908, Gustav Mie obtuvo sobre las bases de la Teoría Electromagnética, una solución rigurosa para la difracción de una onda plana monocromática debida a una esfera de diámetro y composición definidos situada en un medio homogéneo. Esta solución se aplica a diferentes diámetros de partículas y diferentes composiciones. Aunque la solución propuesta por Mie fue derivada para la difracción de una esfera, también la satisface la dispersión de muchas esferas con la misma estructura y diámetro. La condición que debe cumplir el sistema es que las esferas estén distribuidas aleatoriamente y separadas una de otra por distancias grandes comparables con la longitud de onda de la luz incidente (Kreibig y Vollmer, 1995).

Cuando una nanopartícula metálica es irradiada por un haz de luz, el campo eléctrico oscilante causa una excitación colectiva de los electrones de conducción. El desplazamiento de los electrones contra las cargas positivas inmóviles, inducen la polarización de la nanopartícula, que a su vez genera la onda dispersada. La absorción y dispersión de luz por la partícula depende de los materiales de los cuales está compuesta,

tamaño, forma, medio dieléctrico y acoplamiento de coloides. La Teoría de Mie, se basa en la expansión de las ondas incidente y dispersada en términos de funciones de onda esféricas vectoriales. El uso de las condiciones de contorno en la superficie de la esfera, permite obtener las amplitudes dispersadas que se utilizan para calcular las secciones transversales de dispersión y de extinción (Creighton y Eadon, 1991).

El coeficiente de extinción de partículas metálicas pequeñas está dado por la teoría de Mie, como la suma de todas las oscilaciones eléctricas y magnéticas que contribuyen a la absorción y la dispersión del campo electromagnético. En el régimen cuasi-estático, el coeficiente de extinción  $k$  para  $N$  partículas en un volumen  $V$ , es expresada por la siguiente ecuación:

$$k = \frac{18\pi N V \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}, \quad (14)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz absorbida,  $\epsilon_m$  es la constante dieléctrica del medio circundante (asumido independiente de la frecuencia),  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  son la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica del material respectivamente, dependientes de la frecuencia de la luz.

La condición de resonancia para la absorción del plasmón de superficie se lleva a cabo aproximadamente cuando  $\epsilon_1 = -2\epsilon_m$ . Esta condición depende muy poco de  $\omega$ . El ancho de banda (bandwidth: FWHM: *Full width at half maximum*) del plasmón depende principalmente de  $\epsilon_2(\omega)$ .

De acuerdo a la relación 14, la absorción del plasmón es independiente del tamaño dentro de la aproximación dipolar. Sin embargo, existe una dependencia de la intensidad y posición de la banda de absorción del plasmón de superficie con el tamaño de la nanopartícula. Entre más grande es el tamaño de la nanopartícula, aumenta la intensidad de la banda de absorción y se desplaza hacia longitudes de onda mayores, y viceversa.



Ya que la teoría de Mie ha encontrado una amplia aplicación y generalmente ha sido acertada en la explicación de los espectros de absorción óptica de nanopartículas metálicas, una dependencia del tamaño para el régimen cuasi-estático es introducida en la ecuación 14 asumiendo una constante dieléctrica del material dependiente del tamaño  $\epsilon(\omega, r)$ .

La constante dieléctrica puede ser escrita como una combinación de un término  $\epsilon_{IB}(\omega)$  causado por transiciones inter banda de los estados  $d$  de los electrones en la banda de valencia, y el término de Drude  $\epsilon_D(\omega)$ , que considera solamente los electrones libres de la banda de conducción, es decir  $\epsilon(\omega) = \epsilon_{IB}(\omega) + \epsilon_D(\omega)$ . El último término está dado dentro del modelo de electrón libre por la siguiente expresión:

$$\epsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (15)$$

donde  $\omega_p$  es la frecuencia del plasmón en estado volumétrico y  $\gamma$  es la constante de amortiguamiento e igual al ancho de banda del plasmón de superficie en el límite de  $\gamma \ll \omega$  (Yeshchenko *et al.*, 2007).

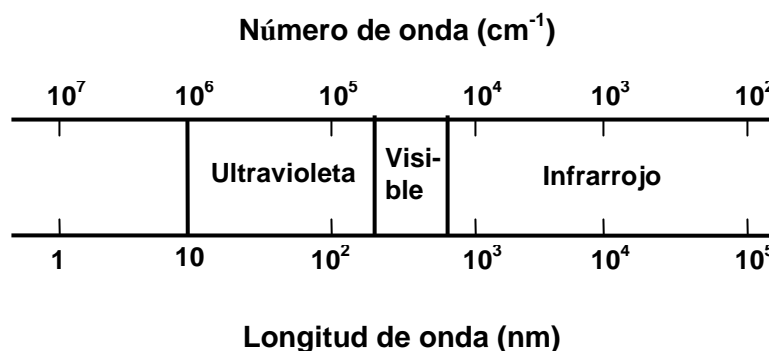
La teoría de Mie, proporciona una solución rigurosa para el fenómeno de la dispersión de la luz por una partícula perfectamente esférica, isotrópica y homogénea y el medio circundante a la partícula es homogéneo, no conductor y no magnético (Zare y Spencer, 1995). En general, al igual que la Teoría de Mie, se están desarrollando y perfeccionando teorías para explicar los comportamientos de sistemas de escala nanométrica.

## II.5 Propiedades ópticas de las muestras

Las propiedades ópticas del vidrio, a las cuales se hace énfasis en este trabajo de tesis, son: absorción, transmisión y reflexión. A continuación, se describe de forma breve en que consiste cada una de ellas.

### II.5.1 Absorción, Transmisión y Reflexión

La **absorción** óptica del vidrio, se produce como resultado de la interacción de sus componentes con la radiación que incide sobre él. La radiación electromagnética abarca un amplio espectro (ver figura 11), pero sólo se hará mención en el intervalo que comprende el espectro visible (VIS), el ultravioleta (UV) y el infrarrojo cercano (NIR).



**Figura 11.** Espectro continuo de radiación electromagnética.

Cuando un material se somete a la acción de radiación electromagnética, puede absorber parte de su energía que generalmente transforma en calor. El aumento de energía puede expresarse en primera aproximación, como la suma de las variaciones de la energía electrónica, de vibración y de rotación de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\Delta h\nu = \Delta E_{\text{elec}} + \Delta E_{\text{vibr}} + \Delta E_{\text{rot}} \quad (16)$$

Las variaciones dentro de cada uno de estos niveles dependerán de la energía de excitación que incida. Para que se produzcan transiciones entre distintos niveles electrónicos, se requiere que se absorba una radiación de energía alta, donde los espectros resultantes presentan bandas en la región UV o VIS. Las transiciones producidas entre dos niveles de vibración diferentes, correspondientes a un mismo estado electrónico se manifiestan en la región del infrarrojo cercano ( $\lambda < 2,500\text{nm}$ ) y finalmente las transiciones entre niveles de rotación distintos dentro de un mismo nivel de vibración, son los responsables de los espectros se observan en el infrarrojo lejano ( $\lambda > 2,500\text{nm}$ ).

En los experimentos de absorción óptica, se hace incidir un haz de luz monocromática de intensidad  $I_0$  sobre una muestra de espesor  $L$ . Tras la interacción entre el haz y la muestra, parte de la radiación incidente se habrá absorbido en la misma, por lo tanto, la intensidad del haz emergente,  $I$ , será distinta a la del haz incidente. Cuando la reflectividad de la muestra es baja, la relación entre ambas intensidades, conocida como la expresión de Lambert-Beer, es la siguiente:

$$I = I_0 e^{-\alpha L}, \quad (17)$$

donde  $\alpha$  recibe el nombre de coeficiente de absorción.

El coeficiente de absorción 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. De esta última ecuación, la relación de **transmitancia** puede ser expresada de la siguiente forma:

$$T = \frac{I}{I_0}. \quad (18)$$

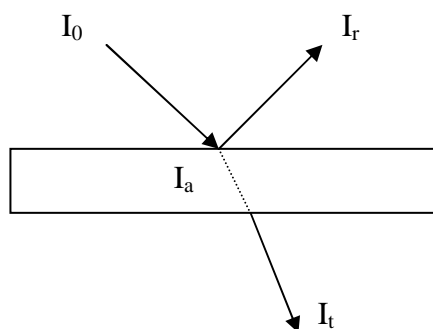
El logaritmo neperiano de su valor inverso recibe el nombre de **absorbancia**:

$$A = \ln \frac{I_0}{I} \quad (19)$$

y el logaritmo decimal del mismo se define como **densidad óptica (O. D.)**:

$$\text{O.D.} = \log \frac{I_0}{I}. \quad (20)$$

Cuando se hace incidir un haz con intensidad  $I_0$ , sobre un medio transparente como el vidrio (ver figura 12) con un índice de refracción  $n$ , este haz experimenta una **reflexión** en cada una de la caras que atraviesa, sufre una absorción por efecto del material que recorre y finalmente emerge por la cara de salida.



**Figura 12.** Comportamiento de un haz luminoso al incidir sobre una superficie plana transparente.

Con esto se cumple que la suma de las intensidades de la radiación reflejada  $I_r$ , la absorbida  $I_a$  y la transmitida  $I_t$ , es igual a la intensidad de la radiación incidente:

$$I_r + I_a + I_t = I_0. \quad (21)$$

La parte de la radiación que se refleja al incidir sobre una superficie pulida de vidrio transparente, sigue las leyes de la reflexión. La relación entre la intensidad del haz reflejado  $I_r$  y la del haz incidente  $I_0$ , se denomina **reflectancia** y está determinada por la siguiente ecuación:

$$R = \frac{I_r}{I_0}. \quad (22)$$

La reflectancia  $R$ , es una característica propia del medio reflectante y depende de su índice de refracción.

### II.5.1.1 Centros de color: nanopartículas metálicas

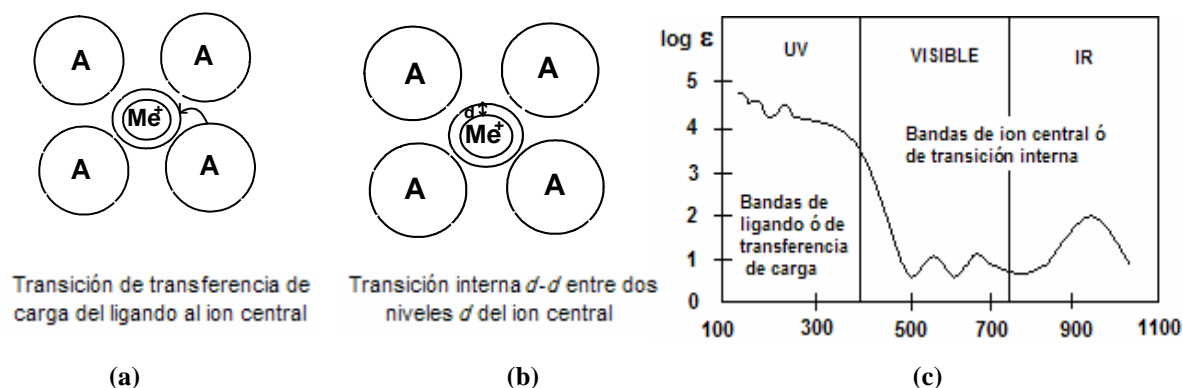
Dentro de la gran variedad de vidrios coloreados, cabe establecer una clasificación, la cual está basada en el grado de división de los grupos cromóforos, responsables de la absorción luminosa que determina su coloración. Siguiendo un orden creciente de magnitud, se encuentran los grupos cromóforos que contienen un grado de dispersión iónica o molecular, hasta los que constituyen agregados cristalinos apreciables a simple vista, pasando por dispersiones de tamaño coloidal (ver tabla I).

**Tabla I.** Clasificación de cromóforos de acuerdo a su tamaño en vidrios coloreados.

Grado de división	Estado	Orden de magnitud del grupo cromóforo	Ejemplos
Iónica o molecular	Disolución	1 nm	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{V}^{5+}$ , $\text{VO}^{2+}$ , $\text{Ce}^{4+}$ , etc.
Coloidal o microcristalina	Dispersión coloidal o microcristalina	1 nm-100 nm	$\text{Cu}_2\text{O}$ , $\text{Ag}^0$ , $\text{Au}^0$ , $\text{Cd}_{(x+y)}\text{S}_x\text{Se}_y$
Gruesa	Dispersión cristalina	>100 nm	$\text{Cu}^0$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$

En los metales de transición, la configuración electrónica del orbital  $d$  está parcialmente llena de electrones. Debido a que se hallan incompletos estos orbitales, los saltos de electrones entre diferentes niveles de excitación se producen fácilmente requiriendo poca energía, ya que la frecuencia de la radiación electromagnética que se absorbe o se libera en tales saltos, cae dentro del intervalo del espectro visible. La coloración depende no sólo de la constitución electrónica de los cationes colorantes, sino también de la naturaleza y del número de los aniones con que estos se coordinan. Ambos factores influyen en la **absorción óptica** del conjunto y en la intensidad del campo eléctrico que rodea al catión central.

Las **transferencias electrónicas** que tienen lugar en los metales de transición, originan bandas de absorción en el intervalo espectral comprendido desde la región UV al NIR. En general, en la zona del VIS con menor longitud de onda y en la región UV, aparecen las bandas de absorción más intensas, con un coeficiente de extinción molar cuyo valor logarítmico suele variar entre 3 y 5, ver figura 13.



**Figura 13.** Bandas de transferencia de cargas y bandas de transición interna  $d \leftrightarrow d$ , en un espectro de absorción de un ion complejo de un metal de transición.

Estas bandas se deben a transiciones electrónicas entre los ligandos y el ion central. No sólo se presentan en los metales de transición, sino que también en los metales que carecen de electrones  $d$ . Así mismo, estas bandas pueden ocurrir por efecto de transferencias de electrones, entre iones de un mismo elemento en diferentes estados de oxidación.

En la zona de longitudes de onda más elevadas, aparecen bandas con intensidad débil y de bajo coeficiente de extinción molar ( $0 < \log \epsilon < 2.5$ ). Estas bandas, se deben a transiciones internas de los electrones  $d$  del ion central entre distintos niveles energéticos. En un ion libre de la influencia de un campo eléctrico o magnético, sus diferentes niveles se hallan degenerados, es decir, en un mismo estado energético. Sin embargo, si el ion se somete a la acción de un campo exterior, se produce un desdoblamiento de sus niveles, estableciéndose entre ellos una diferencia de energía cuya magnitud, corresponde a la de la luz visible.

Para explicar un poco la teoría del campo ligando, haremos mención a los elementos de transición. Como se ha mencionado anteriormente, estos se caracterizan por tener incompletos los orbitales  $d$  correspondientes a su penúltima capa electrónica, con un número de electrones inferior a los diez que pueden admitir como máximo. Cada uno de estos diez electrones está definido por una función de onda, que satisface a la ecuación de Schrödinger. Esta función de onda es el producto de la función radial definida como  $R(r)$ , que es la distancia del electrón al núcleo, por una función angular.

Las cinco funciones angulares que satisfacen a la ecuación de onda, corresponden a los cinco orbitales representados en la figura 14 y son designadas por las notaciones siguientes:

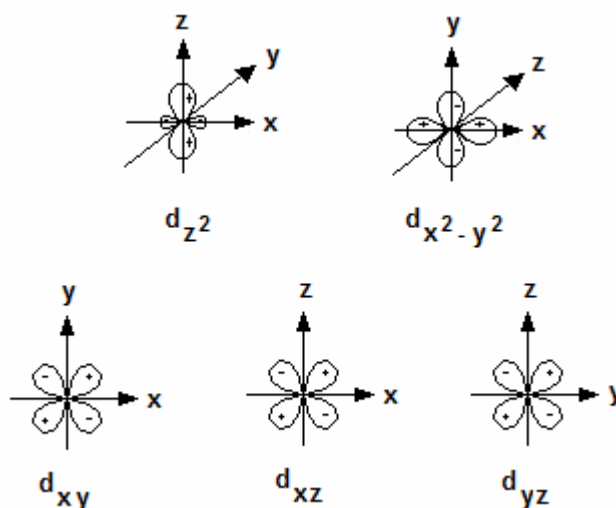
$$d_{xy} = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} R(r) \frac{xy}{r^2}, \quad d_{x^2-y^2} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} R(r) \frac{x^2 - y^2}{r^2},$$

$$d_{xz} = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} R(r) \frac{xz}{r^2}, \quad d_{z^2} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} R(r) \frac{2z^2 - x^2 - y^2}{r^2}$$

y

$$d_{yz} = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} R(r) \frac{yz}{r^2}. \quad (23)$$

Los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$ , están situados sobre los ejes coordenados y los  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ , entre ellos (Fernández Navarro, 1985).



**Figura 14.** Representación de la función angular de los orbitales d.

## II.5.2 Luminiscencia

Se considera que un material es luminiscente, cuando parte de la energía que recibe puede emitirla en forma de radiación luminosa. Según el tipo de energía excitante que induzca este fenómeno, la **luminiscencia** recibe distintos nombres, se habla de fotoluminiscencia, electroluminiscencia, radioluminiscencia, bioluminiscencia, entre otras.

La luminiscencia es generada cuando un electrón excitado decae en forma espontánea a un estado de energía más bajo, este decaimiento es acompañado por la emisión de un fotón. La condición que debe cumplir un material para que pueda considerarse luminiscente, es que la intensidad de la luz emitida sea superior a la de la radiación térmica que emitiría un cuerpo negro a la misma temperatura.

Existen dos tipos de luminiscencia según el tiempo que dure el proceso de emisión, después de terminar la acción irradiante. Se dice que el material es fluorescente si al interrumpirse la excitación la emisión cae rápidamente siguiendo una ley exponencial y la caída no depende de la temperatura. El tiempo de esta emisión es usualmente muy corto



( $10^{-8}$  a  $10^{-4}$ s). Cuando la emisión luminiscente persiste durante un tiempo más prolongado después de suprimida la excitación y su caída no se ajusta a una función exponencial, recibe el nombre de fosforescencia, la cual depende fuertemente de la temperatura y su tiempo de vida es mucho mayor ( $10^{-4}$  a  $10^2$ s).

Los fenómenos luminiscentes que presentan los cristales tienen su origen en centros creados por defectos estructurales o por la incorporación de ciertas sustancias. En los vidrios, debido a su falta de periodicidad estructural, la luminiscencia no puede atribuirse a imperfecciones reticulares. Los centros luminiscentes, se producen por la presencia de determinados iones o átomos metálicos o por la precipitación de agregados moleculares. Además, debido a la asimetría de la distribución energética del entorno, las bandas de luminiscencia de los vidrios son más anchas que las de los cristales. La composición del vidrio ejerce una gran influencia sobre su emisión luminiscente, y es así como la luminiscencia nos proporciona información importante sobre algunos aspectos estructurales del vidrio. Desde el punto de vista práctico, los vidrios luminiscentes han encontrado importantes aplicaciones como láseres y pantallas electroluminiscentes, entre otros.

Los principales iones luminiscentes pertenecen al grupo de los elementos de transición o al de las tierras raras. En el primer caso, la emisión es debida a una excitación de los electrones  $d$  y en los espectros de absorción óptica, las variaciones de energía dependen fuertemente del tipo y el número de ligandos al que esté unido el ion central (Fernández Navarro, 1985). El Cu, es uno de los principales elementos que tienen propiedades luminiscentes. Cuando se funden los vidrios con óxido de Cu en condiciones reductoras, presentan una luminiscencia cuyo máximo de excitación se halla entre 250 y 280 nm. Esta emisión fue observada en vidrio rubí de Cu (Rodríguez *et al.*, 1943) y atribuida a los iones cuprosos (Karapetjan, 1961). La banda de emisión máxima se halla entre 440 y 530 nm. La asignación de esta banda al Cu monovalente fue confirmada mediante medidas de absorción óptica (Parke y R. S. Webb, 1972). Estas longitudes de excitación y bandas de emisión se presentan en las nanopartículas metálicas estudiadas en este trabajo de tesis (ver capítulo IV).

Los materiales dieléctricos dopados con metales nobles, compuestos de nanopartículas tales como Au, Ag y Cu han recibido un interés debido a sus propiedades ópticas no lineales. Recientemente, se ha alcanzado una gran eficiencia cuántica de PL en los sistemas de nanopartículas metálicas, donde los picos de PL de metales nobles (p. Ej. Au) han sido encontrados en el rango del espectro visible (VIS) a la región del infrarrojo cercano (NIR) (Liao *et al.*, 2006).

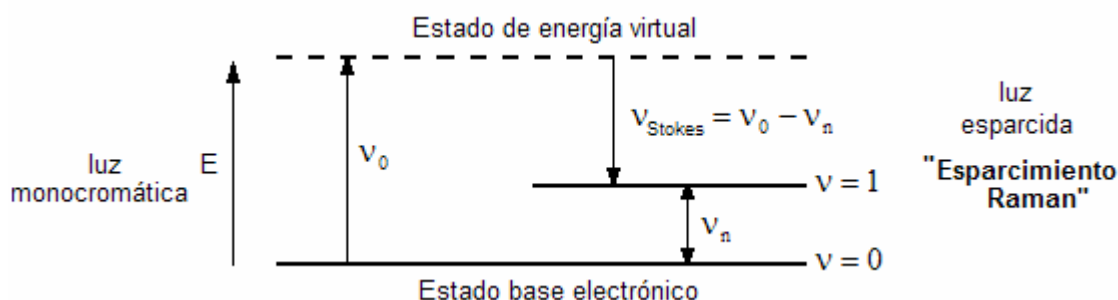
En los procesos de fotoluminiscencia, la energía del fotón emitida es menor que la de la radiación de excitación y en consecuencia, las bandas de los espectros de emisión aparecen a mayores longitudes de onda que las de los espectros de excitación. La fotoluminiscencia en un metal es muy rara debido a su carencia de banda prohibida.

La fotoluminiscencia de metales de Cu y Au fue observada primero por Mooradian (1969) y ha sido usada extensivamente al caracterizar la relajación del portador y la estructura de las bandas de los metales. Los espectros de emisión que obtuvieron, fueron atribuidos a la recombinación radiativa de los electrones de la banda de conducción con huecos en la banda *d*. Sin embargo, muchos de los detalles esenciales de este mecanismo no fueron discutidos, tales como el electrón excitado, las distribuciones de población del hueco y las regiones específicas en la zona de Brillouin donde ocurre la recombinación (Yeshchenko *et al.*, 2007). Más tarde, Boyd *et al.* (1986) determinaron la relación entre los picos de fotoluminiscencia y la recombinación entre bandas en puntos de simetría en la zona de Brillouin. Dos años después, Apell y Monreal (1988) desarrollaron un modelo teórico para explicar la recombinación de radiación en metales nobles. En las investigaciones de Beversluis *et al.* (2003), se demostró que la energía del pico de fotoluminiscencia está fuertemente controlada por la brecha de energía entre el nivel de Fermi y las bandas *d*. Como resultado de esto, la fotoluminiscencia puede ser generada en el rango visible (Beversluis *et al.*, 2003).

## II.5.3 Raman

Una forma de estudiar y caracterizar las propiedades ópticas de algunos materiales, es utilizando la espectroscopía Raman, a continuación se explicará de forma breve en que consiste este fenómeno y las ventajas que presenta el uso de esta espectroscopía.

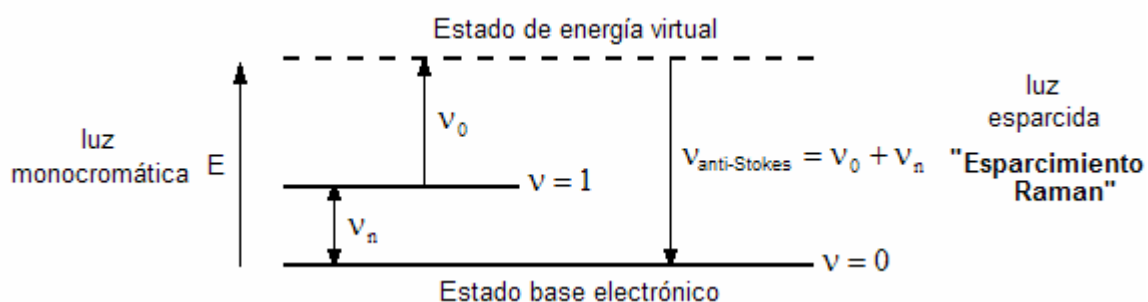
El fenómeno conocido como dispersión Raman fue descrito en 1928 por el físico Chandrasekhara V. Raman. El efecto de dispersión Raman surge a partir de la interacción de la luz incidente con los electrones de una muestra iluminada. Debido a este proceso de interacción, se generan ondas Stokes y anti-Stokes. Las ondas Stokes son generadas cuando un fotón de frecuencia  $\nu_0$  incide en una molécula que se encuentra inicialmente en el estado base electrónico y en el subnivel vibracional más bajo de éste,  $\nu = 0$ . El fotón es absorbido y el átomo es llevado a un estado de energía virtual. El átomo decae del estado virtual a un subnivel vibracional excitado  $\nu = 1$ , emitiendo un fotón de frecuencia  $\nu_{\text{Stokes}} = \nu_0 - \nu_n$ , esto se representa en el diagrama de la figura 15. En este proceso, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula, por lo que el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente (Yariv, 1988).



**Figura 15.** Diagrama esquemático del esparcimiento Raman, mostrando la generación de ondas Stokes.

La generación de ondas anti-Stokes ocurre cuando la molécula está inicialmente en el subnivel vibracional excitado  $\nu = 1$ . En este caso, al incidir un fotón de frecuencia  $\nu_0$ ,

éste es absorbido y ahora el átomo puede decaer hasta el estado vibracional  $v = 0$ , emitiendo un fotón de frecuencia  $\nu_{\text{anti-Stokes}} = \nu_0 + \nu_n$ , tal como se ilustra en el diagrama de la figura 16. En este proceso, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón, por lo que el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente.



**Figura 16.** Representación esquemática del esparramiento Raman, mostrando la generación de ondas anti-Stokes.

Por otro lado, la espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos, información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidirle un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia, que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar, el cual no necesita ningún tipo de preparación especial y no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva.

El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona

información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman.

Algunas de las ventajas que presenta el uso de espectroscopía Raman, son: puede llevarse a cabo en muestras sólidas, líquidas y en gases, transparentes u opacas y de cualquier tamaño, en soluciones acuosas, los espectros muestran buena resolución, el intervalo espectral es amplio y accesible, la caracterización se lleva a cabo en tiempo real, no es destructiva y se puede llevar a cabo a altas y bajas temperaturas. Una desventaja es que presenta baja sección eficaz Raman, lo que implica señales pequeñas y el análisis cuantitativo no es fácil (Ferraro y Nakamoto, 1994).

## CAPÍTULO III

---

### MATERIALES Y MÉTODOS

---

En este capítulo presentamos de forma breve el procedimiento para llevar a cabo el diseño y fabricación de las guías de onda, así como información de la composición química del sustrato utilizado. Posteriormente se muestran los modelos y las especificaciones de los diferentes equipos utilizados en los arreglos experimentales, así como la descripción de las técnicas utilizadas para la caracterización de las guías de onda. Las caracterizaciones que se llevaron a cabo fueron por medio de las técnicas de microscopía óptica y espectroscopías que incluye propagación óptica y la determinación de propiedades ópticas como absorción, transmisión, reflexión y luminiscencia. Esta última se llevó a cabo utilizando dos equipos: un espectrofluorómetro y un aparato micro Raman.

#### III.1 Implantación

A continuación se describirá cómo se realizó el proceso de implantación de iones, desde el diseño hasta la fabricación, haciendo mención a las mascarillas y los procesos utilizados para el acabado final de las guías (corte, esmerilado y pulido).

##### A. DISEÑO

El primer paso es el diseño de las guías de onda, para ello se consideró operación en el régimen monomodal y multimodal, a longitudes de onda de operación para el visible e

infrarrojo cercano. Este comportamiento se simula mediante un programa de cómputo (G. Lifante *Software*), con el cual se obtienen las características de las guías como: tamaño, profundidad y perfil de índice de refracción.

En la parte de diseño de la guía, se identifican dos parámetros principales: cambio de índice de refracción y profundidad. El parámetro principal en la creación de la guía de onda es el cambio de índice de refracción ( $\Delta n$ ), el cual varía en función de la dosis de iones que se implantan en el sustrato [iones/cm<sup>2</sup>]. Por otro lado, la profundidad de la guía ( $v$ ) se refiere a la dimensión en el eje  $y$  de la sección transversal de la guía, su importancia recae en el comportamiento modal de la guía; éste varía en función de la energía de implantación [MeV].

Varios programas de simulación han sido desarrollados para la predicción del rango de iones y la distribución de daño, al utilizar la técnica de implantación de iones. Este trabajo está basado en el empleo del programa SRIM (*Stopping and Range of ions in Matter*) que es la versión actual del código NETO. Este consiste, en seguir un gran número de trayectorias de iones individuales en un objetivo (sustrato). Cada trayectoria comienza con una energía, posición y dirección dadas. Se asume que la partícula cambia de dirección como consecuencia de las colisiones binarias. Existen pérdidas de energía nuclear y electrónica y la trayectoria termina cuando la energía cae por debajo de un valor pre-especificado o cuando la posición de la partícula está fuera del objetivo. Con la asistencia de este programa de simulación, al definir los valores para la dosis y energía de implantación se pueden estimar los parámetros de fabricación, estos son, cambio de índice de refracción y profundidad de la guía (Ziegler *et al.*, 1985).

Para formar las **guías de onda de canal**, también se debe acotar en la dirección  $x$  de la sección transversal, dando un cierto ancho ( $w$ ) al canal. A lo largo de la guía (eje  $z$ ) se pueden tener curvaturas o intersecciones necesarias para fabricar dispositivos de óptica integrada, algunas de estas configuraciones de las guías de canal fueron mostradas en la figura 6 de la sección II.1.2.2 (Ángel Valenzuela, 1999).

Los parámetros del diseño, la configuración de las guías y las dimensiones de su sección transversal influyen directamente en la transmitancia y en las características de los modos que se propagan en ellas (Barocio Montemayor, 2005).

## **B. FABRICACIÓN**

El proceso de fabricación se llevó a cabo por implantación de iones de Ag, Cu y Au. Para las muestras con guías obtenidas por implantación de iones de Ag y Cu se utilizó una mascarilla fabricada por microlitografía y para las guías por implantación de iones de Au, se utilizó una mascarilla fabricada por la técnica de electroformado.

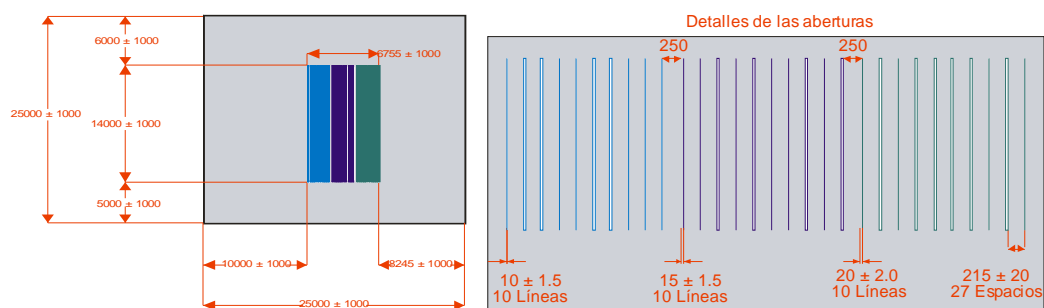
**Mascarilla para implantación de iones.** Las principales características que debe cumplir esta mascarilla de implantación son:

- El grosor debe ser capaz de frenar totalmente los iones en las regiones donde no deseamos implantar iones.
- Tener rendijas de dimensiones micrométricas (~ 5- 20 micrómetros) para que las guías obtenidas puedan acoplarse con elementos o dispositivos de esas dimensiones (fibras ópticas, circuitos de óptica integrada, etc.).
- Poder ser retirada del sustrato de manera que no dañe físicamente los bordes.
- No debe introducir demasiadas impurezas al material, durante la implantación.

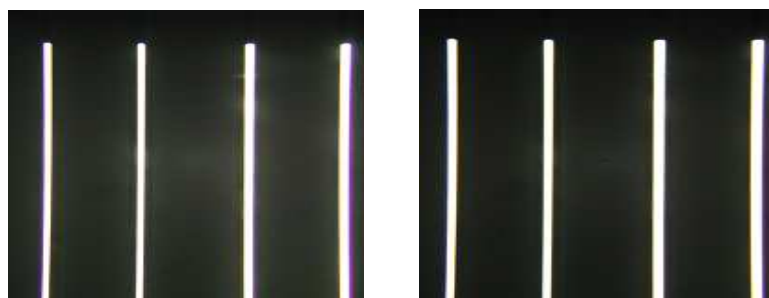
La técnica de **electroformado** consiste en el depósito de níquel sobre un sustrato base con el patrón de líneas deseado, una vez que se ha terminado el proceso de depósito el sustrato base se retira y entonces queda la mascarilla. Se pueden obtener mascarillas con aberturas de 10 micras de ancho o mayores, la utilizada para la fabricación de las guías de Au (muestra 3), tienen aberturas de 10, 15 y 20  $\mu\text{m}$  de ancho. El material de que está hecha la mascarilla es una aleación de níquel-cobalto.



En la figura 17 se muestra el diseño de la mascarilla utilizada para llevar a cabo la implantación de iones y en la figura 18 se muestran fotografías de las aberturas de la mascarilla, en ellas es posible observar las diferencias en los anchos de las rendijas.

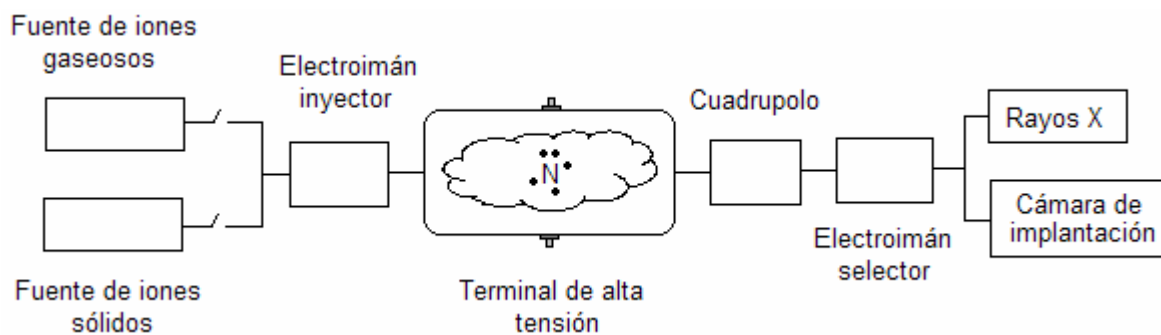


**Figura 17.** Diseño de la mascarilla para implantación de iones, las unidades están en micrómetros.



**Figura 18.** Micro-fotografías de la mascarilla para implantación de iones. De izquierda a derecha, abarcando ambas fotografías: dos rendijas de 10 micrómetros de ancho, cuatro de cinco micras y 2 de 20 micras.

**Proceso de implantación de iones.** Cuando está lista la mascarilla y los sustratos, la implantación se realiza utilizando un acelerador de iones Peletrón, modelo 9SDH-2. El acelerador Peletrón es un acelerador electrostático, que a través de la aplicación de un voltaje alto y constante, crea una diferencia de potencial muy intenso capaz de acelerar partículas cargadas eléctricamente a energías altas. En la figura 19 se presenta el diagrama esquemático del acelerador Peletrón.



**Figura 19.** Esquema del acelerador Peletrón.

Con este equipo se pueden acelerar iones de prácticamente cualquier elemento de la tabla periódica a energías mayores a los 2 MeV. Las fuentes de iones producen iones negativos (a partir de elementos sólidos o gaseosos), que son atraídos y acelerados por la terminal, dándoles una energía inicial que depende de la tensión en la terminal. En el centro de la terminal hay una nube de nitrógeno, que arranca electrones de los iones acelerados, convirtiéndolos en iones positivos. Debido al voltaje tan alto, estos iones ahora son empujados por la terminal, dándoles una segunda aceleración y aumentando su energía. Después, estos iones son analizados en carga, masa y energía por un electroimán selector. Más tarde son enfocados por cuadrupolos magnéticos y conducidos a la cámara de implantación donde se hace un barrido con el haz a través de la muestra, para obtener una implantación homogénea. Cabe mencionar que todo el proceso de extracción, aceleración y transporte del haz se lleva a cabo a presiones menores a  $10^{-4}$  Torr y el vacío se logra con la utilización de bombas turbomoleculares (RDU UNAM, 2005).

Todo el proceso de implantación se controla y monitorea por medio de una consola computarizada, la cual contiene un integrador de corriente que realiza el conteo de los iones implantados por unidad de área (Valles Gómez, 2004).

Para las guías de onda de canal, estas se obtienen al implantar los iones sólo en ciertas áreas de los sustratos con ayuda de la mascarilla y para ellos se consideró la configuración recta, para satisfacer las necesidades de los circuitos de óptica integrada.

Después de la implantación de iones, el acabado final de las guías se hace mediante técnicas de corte, esmerilado y pulido. Se remueven los restos de las capas metálicas con hidróxido de sodio (NaOH) y los sustratos con iones implantados se someten al pulido de las terminales de las guías de onda.

Las terminaciones de los canales deben tener un acabado óptico, debido a que el objetivo es guiar luz a través de ellos. Para ello, se comienza cortando la muestra de tal forma que se asegure que las regiones implantadas alcancen los extremos y se pueda inspeccionar la sección transversal de los canales. También, se debe asegurar que el corte sea perpendicular a la dirección de los canales, para facilitar la caracterización de los mismos. Debido a que las dimensiones de la herramienta de corte son mucho mayores que la profundidad de las guías, el corte del sustrato daña la superficie, esto hace necesario esmerilar y pulir ambas caras de la muestra. El esmerilado de las superficies, se realiza utilizando abrasivos de carburo de silicio y óxido de aluminio de diferentes tamaños de grano, como son: 30, 12, 9, 5 y 3  $\mu\text{m}$ . Para el pulido de las superficies se utilizan discos de brea y abrasivos de óxido de cerio y óxido de aluminio con tamaños de granos de 0.7 y 03  $\mu\text{m}$ , respectivamente (Villegas Vicencio *et al.*, 1998).

En cada paso se realizan inspecciones visuales, utilizando un microscopio óptico. Estas inspecciones son importantes para ver si se encuentran defectos, seleccionado así un abrasivo de mayor tamaño (Valles Gómez, 2004).

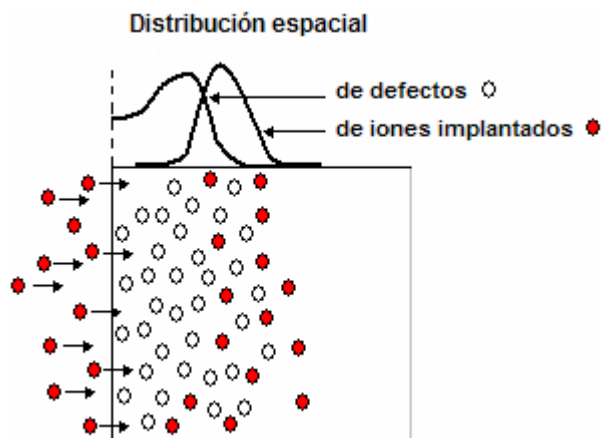
Por otro lado, durante el proceso de fabricación, existen variables que se pueden modificar, tales como: composición química del sustrato, estado de valencia del ión a implantar, dosis de implantación ( $\text{iones}/\text{cm}^2$ ) con lo cual se induce un cambio en el índice de refracción del sustrato ( $\Delta n$ ), energía de implantación (MeV) que influye en la profundidad de la guía ( $v$ ). Finalmente, los tratamientos térmicos con temperatura y tiempo de recocido variables que se usan para efectos de redistribución de iones, modifican las propiedades de las guías. En el caso de las guías de onda de canal, se puede modificar la mascarilla patrón, es decir el ancho de la guía ( $w$ ).

Para fabricar las guías de onda en este trabajo de tesis, se utilizaron muestras de cuarzo fundido de alta pureza como sustrato y los iones a implantarse fueron Au, Ag o Cu. La implantación de los iones se realizó a temperatura ambiente. Se obtuvieron guías de onda planas y de canal, algunas de las cuales ya fueron estudiadas en trabajos previos (Valles Gómez, 2004 y Barocio Montemayor, 2005).

### III.1.1 Interacción de los iones implantados con el sustrato

Al atravesar la materia, los iones pueden producir: excitación, ionización de los átomos, desplazamientos, vacancias, átomos intersticiales, desorden, defectos, daños estructurales, precipitados, amorfización, aglomerados y nanopartículas, entre otros. A la muestra le pueden ocurrir: cambios en la composición, difusión de los componentes, calentamiento, tensiones, esfuerzos, etc.

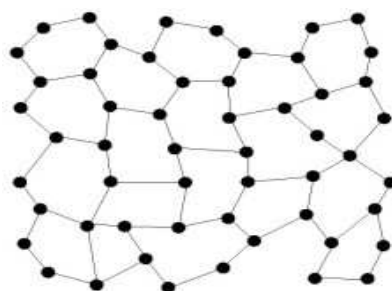
Los iones implantados dentro del material, modifican todo tipo de propiedades físicas y químicas como: mecánicas (resistencia, dureza, etc.), ópticas, eléctricas, electroquímicas, magnéticas, conductoras, etc. La figura 20 nos indica esquemáticamente cómo los iones quedan implantados a una cierta profundidad respecto a la superficie de la muestra y los defectos creados al atravesarla (Wood *et al.*, 1993).



**Figura 20.** Diagrama esquemático de cómo los iones quedan implantados.

### III.1.2 Propiedades del sustrato

El sustrato utilizado en este trabajo de tesis, para la fabricación de guías de onda ópticas por implantación de iones metálicos, es de **cuarzo fundido**. El cuarzo fundido es un material que contiene principalmente sílice en forma amorfa (no cristalina), ver figura 21. El cuarzo fundido es un material isotrópico y es producido usando sílice altamente pura y normalmente es fundida usando un horno eléctrico, creando un material translúcido u opaco; esta opacidad es causada por burbujas de aire muy pequeñas que quedan atrapadas dentro del material.



**Figura 21.** Estructura de la red de cuarzo fundido ( $\text{SiO}_2$ ). Es una estructura amorfa.

El cuarzo fundido presenta alta pureza (más del 99.9%), asegurando contaminación mínima en sus aplicaciones; presenta combinación térmica única, propiedades ópticas y mecánicas, puede resistir temperaturas de más de  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  y debido a su bajo coeficiente de expansión térmica pueden ser sometidos a cambios bruscos de temperatura sin riesgo de ruptura por los choques térmicos. Tiene excelente resistencia al choque térmico y es químicamente inerte a la mayor parte de los elementos y compuestos incluyendo prácticamente todos los ácidos, independientemente de la concentración.

Las propiedades típicas del cuarzo fundido son mostradas en el apéndice A. Las propiedades dieléctricas y la alta receptividad eléctrica de estos materiales, permite su uso como material eléctrico y aislante térmico en diversos entornos, en un amplio rango de temperaturas junto con su baja conductividad térmica. Algunas de sus aplicaciones es

cuando se usa en fibra óptica para telecomunicaciones, debido a su fuerza y alto punto de fusión<sup>3</sup>.

Así mismo, la opción del cuarzo fundido ( $\text{SiO}_2$ ) como dieléctrico para formar las guías de onda en este trabajo de tesis, es por la facilidad de integrar materiales compuestos con las bases elementales existentes de electrónica y optoelectrónica en el silicio.

La finalidad del trabajo de tesis es caracterizar la presencia de nanopartículas y el plasmón de superficie que se genera en estas y para ello fueron llevadas a cabo diferentes espectroscopías (absorción, transmisión, reflexión y luminiscencia). En la tabla II se muestra información acerca de cada una de las guías de onda implantadas con iones de Cu, Au y Ag y la caracterización que fue llevada a cabo en ellas. A las guías de onda, se les asignó el nombre de muestra 1, muestra 2, etc., para hacer referencia a ellas más adelante.

**Tabla II.** Parámetros de las guías de onda fabricadas y la caracterización óptica realizada.

Nombre	sustrato	Ion	Tipo de guía	Tratamiento térmico	Caracterización Óptica realizada
Muestra 1	Cuarzo fundido	Ag	Plana	-----	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Absorción y transmisión</li> </ul>
Muestra 2	Cuarzo fundido	Cu	Canal	Si	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Propagación de luz láser</li> </ul>
Muestra 3	Cuarzo fundido	Au	Canal	Si	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Microscopía óptica</li> <li>▪ Propagación de luz láser</li> <li>▪ Absorción y transmisión</li> <li>▪ Reflexión</li> </ul>
Muestra 4	Cuarzo fundido	Cu	Canal	Si	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Absorción y transmisión</li> <li>▪ Reflexión</li> <li>▪ Luminiscencia</li> </ul>
Muestra 5	Cuarzo fundido	Cu	Plana	-----	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Absorción y transmisión</li> <li>▪ Reflexión</li> <li>▪ Luminiscencia</li> </ul>
Muestra 6	Cuarzo fundido	Cu	Plana	-----	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Absorción y transmisión</li> <li>▪ Reflexión</li> <li>▪ Luminiscencia</li> </ul>

<sup>3</sup> Información obtenida de la página: <http://www.newrise-llc.com/fused-silica.html>

En el apéndice B, se mostrarán detalles adicionales a la tabla II y en el capítulo IV mostraremos los resultados obtenidos al realizar la caracterización de cada una de las muestras mencionadas. Para las muestras que recibieron tratamiento térmico, la caracterización se llevó a cabo después de éste.

## **III.2 Descripción de las técnicas utilizadas**

En esta sección, se mostrarán los arreglos utilizados para llevar a cabo las diferentes caracterizaciones ópticas de las guías de onda, tanto planas como de canal. Estas caracterizaciones comprenden: microscopía óptica, espectroscopía óptica (propagación de luz láser, medidas de absorbancia, transmitancia y reflectancia), luminiscencia y Raman. Así mismo se describirán los procedimientos llevados a cabo para cada una de las caracterizaciones.

En este trabajo de tesis nos interesamos en sintetizar nanopartículas metálicas de oro (Au), plata (Ag) y cobre (Cu) dentro de una matriz de cuarzo fundido ( $\text{SiO}_2$ ), ya que éstas presentan propiedades ópticas muy interesantes con aplicaciones tecnológicas de gran potencial en la optoelectrónica. A continuación, mostraremos los arreglos y las diversas técnicas utilizadas para caracterizar las muestras, esto con la finalidad de estudiar sus propiedades ópticas. En varias de las caracterizaciones se utilizó como referencia una muestra de cuarzo fundido virgen, es decir sin guías de onda.

### **III.2.1 MICROSCOPIA ÓPTICA**

Antes de llevar a cabo las caracterizaciones, las muestras fueron sometidas a inspección por microscopía óptica. El equipo utilizado para llevar a cabo la microscopía óptica fue un microscopio marca Olympus Mod.BH-2 con cámara digital marca Camedia-

Olympus Mod. C3040-ADU. Se analizaron las guías de onda planas, en los bordes y en el área implantada. Para las guías de canal, la inspección se realizó en cada uno de los canales, revisando los bordes de entrada y salida y en la trayectoria de la guía, con el fin de ver si los canales estaban completos o presentaban algún tipo de imperfecciones, defectos o daños estructurales.

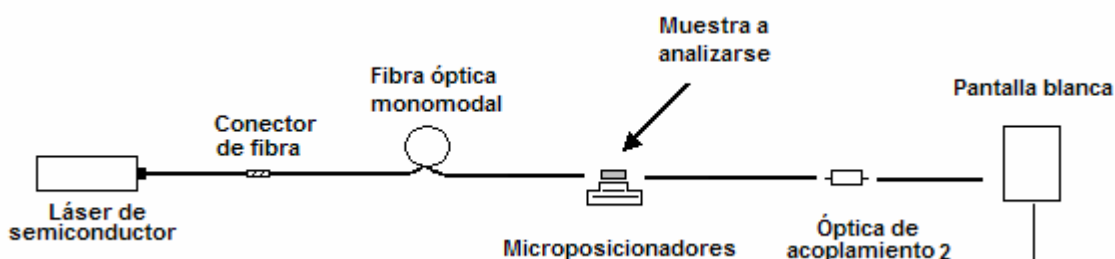
### **III.2.2 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA**

La espectroscopía óptica realizada en este trabajo de tesis incluye espectroscopía óptica de nanopartículas metálicas, propagación de luz láser en la guía de onda, absorción y transmisión en la guía de onda y en volumen, reflexión en volumen, análisis de luminiscencia por espectrofluorometría que incluye la solución de la sección transversal de emisión estimulada, análisis de luminiscencia por Raman en volumen y finalmente espectroscopía Raman de nanopartículas. A continuación se describirán los sistemas utilizados para llevar a cabo estas caracterizaciones, así como descripción de los modelos de equipos utilizados.

#### **III.2.2.1 Propagación de luz láser en la guía de onda**

El análisis de propagación se llevó a cabo, utilizando un láser de semiconductor de longitud de onda de 635 nm, acoplado a una fibra óptica monomodal, microposicionadores, óptica de acoplamiento (microscopio horizontal, microscopio vertical viajero y objetivos de microscopio) y una pantalla blanca para ver la mancha de salida de cada una de las guías de onda.





**Figura 22.** Arreglo utilizado para llevar a cabo la propagación de luz láser en las guía de onda de canal. La propagación se realizó en cada uno de los canales.

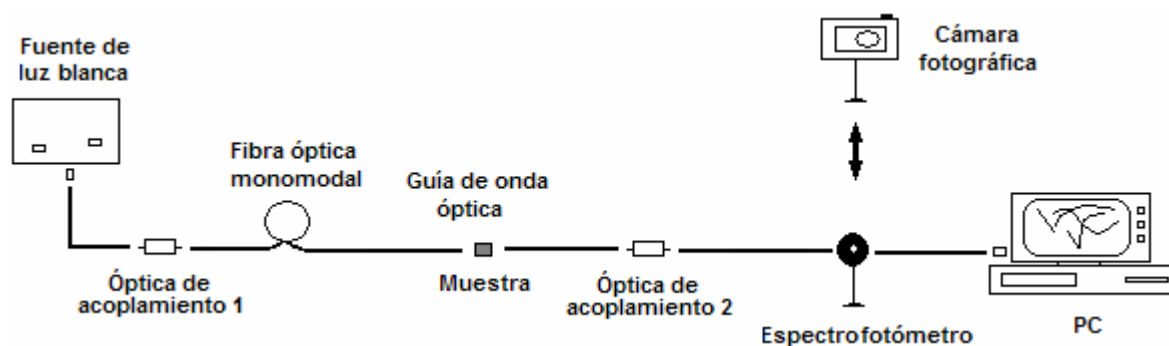
Como ejemplo de los métodos de caracterización utilizados, para demostrar la formación de nanopartículas en una muestra de cuarzo tenemos la absorción óptica. Para poder determinar la existencia de las bandas de absorción espectral, se utilizaron diversos arreglos, en uno se utilizó un espectrofotómetro Red Tide USB650 (analizando en la guía de onda) y en otro arreglo un espectrofotómetro UV-VIS-NIR (analizando la guía en volumen). A continuación se describen cada una de las técnicas.

### III.2.2.2. Absorción y Transmisión en la guía de onda

El análisis de la muestra, permite aun siendo guías de onda de canal (angostas), la detección del plasmón de Cu, debido a que se puede analizar el sustrato de referencia y la zona con guías. La posición exacta de los picos dependerá del diámetro, de la forma y de la distribución de tamaños de las nanopartículas de los iones implantados. El arreglo utilizado para llevar a cabo la caracterización directamente sobre los canales de las guías de onda, es el mostrado en la figura 23.

Del arreglo de la figura 22, la fuente de luz láser para el análisis de propagación, fue sustituida por una fuente de luz blanca de 150 W marca Coherent Mod.I-50 acoplada a una fibra óptica monomodal, de manera que se pueda inyectar suficiente potencia de luz blanca a las guías y poder llevar a cabo la caracterización de absorción y transmisión de las guías

de onda. Con ayuda del microscopio horizontal y vertical (óptica de acoplamiento 2) se alineó la fibra a la cara de entrada de las guías en la muestra. En la figura 23 se aprecia el diagrama del arreglo utilizado para llevar a cabo esta caracterización, donde el espectrofotómetro usado fue de marca Red Tide Mod. USB650, con un rango de detección de 350 nm a 1000 nm.



**Figura 23.** Arreglo utilizado para llevar a cabo el acoplamiento y caracterización de absorción y transmisión.

Para llevar a cabo la caracterización de absorción y transmisión óptica de las guías, se requiere de un acoplamiento eficiente de la luz en los modos de propagación de las guías de onda. En este arreglo (figura 23) se usa un par de objetivos de microscopio (amplificaciones típicas son 10x y 20x) sobre microposicionadores que permiten los ajustes en los distintos ejes ( $x$ ,  $y$  y  $z$ ) para acoplar la luz en la guía de onda. Al mismo tiempo se usa una fibra óptica para inyectar la luz directamente en la guía de onda. Para ello es importante que tanto las caras de entrada como de salida de la guía, tengan un buen pulido.

La muestra es montada horizontalmente sobre una montura ajustable en la dirección  $x$ ,  $y$  y  $z$  con el objetivo de ver las diferentes regiones de la guía de onda y obtener el mejor acoplamiento en cada una de las guías (canales). Se usa una pantalla blanca para ver el acoplamiento a la salida de la guía.

Para tomar las imágenes de acoplamiento se utiliza una cámara digital y después ésta es sustituida por un espectrofotómetro (Red Tide USB650) y una PC para obtener los

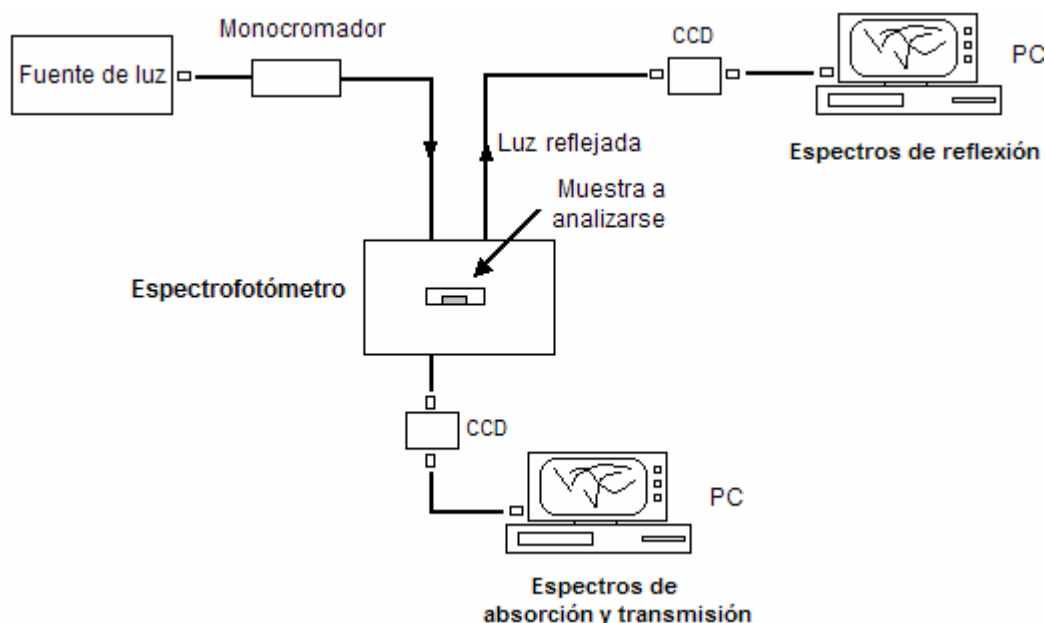
datos de absorción y transmisión, donde la PC tiene un programa de cómputo 00IBase32 marca Ocean Optics. El espectrofotómetro se alineó en el plano de la imagen del microscopio paralelo, tomando la precaución de que la luz que entra al espectrofotómetro fuera sólo la luz guiada y no la luz refractada por el bulto.

Para obtener los espectros de absorción y transmisión, se llevan a cabo los siguientes pasos:

- a) primero se toma el espectro de oscuridad y éste es adquirido como “*dark spectrum*”.
- b) enseguida se adquiere el espectro de referencia acoplado la señal de la fuente de luz empleada para iluminar las guías, guardando el espectro como “*reference spectrum*”.
- c) por último, se procede a adquirir los espectros de absorción y transmisión de las guías de onda.

### **III.2.2.3. Absorción, Transmisión y Reflexión en volumen**

Los espectros de absorción y transmisión de las muestras fueron realizados en el modo de transmisión usando un espectrofotómetro Varian Cary 500. El equipo tiene un rango de detección de 200 nm a 800 nm, que comprende la región UV-VIS-NIR. Por otro lado, las mediciones de reflectancia espectral de las muestras fueron realizadas en el modo de reflexión por medio del espectrofotómetro IR por transformada de Fourier Shimadzu IR-Prestige-21.



**Figura 24.** Arreglo utilizado para llevar a cabo la caracterización de absorción, transmisión y reflexión.

### III.2.2.4 LUMINISCENCIA

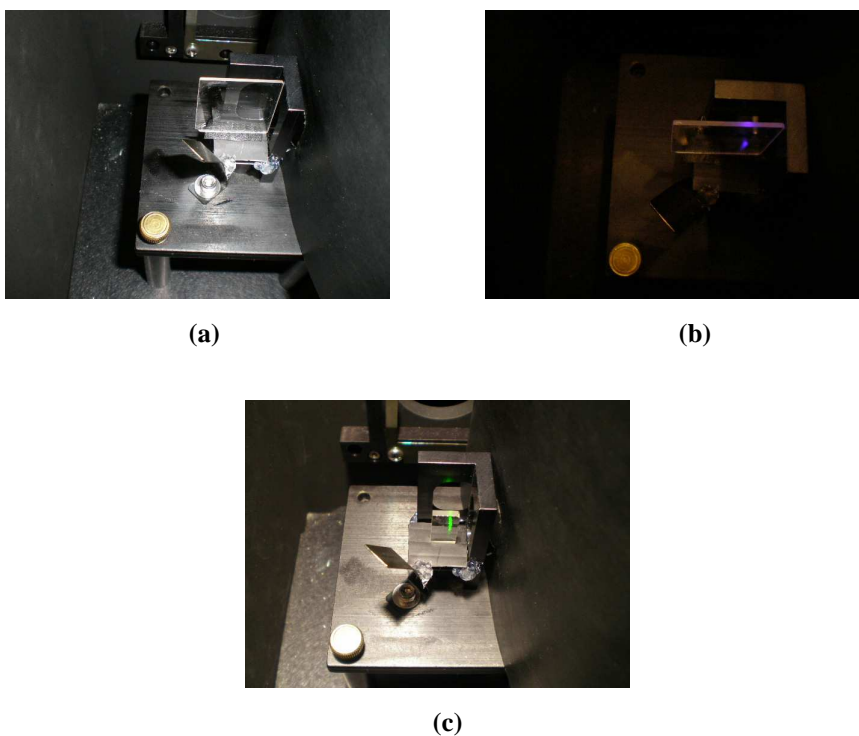
Los sistemas que se utilizaron para la medición del espectro de luminiscencia fueron dos arreglos, uno haciendo uso de un espectrofluorómetro Fluoromax-p Jobin-Yvon-Horiba y otro utilizando un sistema micro Raman Jobin-Yvon-Horiba Mod. LABRAM HR-800.

#### III.2.2.4.1 Espectrofluorómetro en volumen

Una de las características más atractivas de los métodos de luminiscencia es su sensibilidad inherente, la cual es, con frecuencia, de uno a tres órdenes de magnitud mejor que las de la espectroscopía de absorción. Los espectros de luminiscencia de las muestras

fueron obtenidos usando un espectrofluorómetro Jobin-Yvon operando en un rango de excitación y emisión de 200 nm a 900 nm.

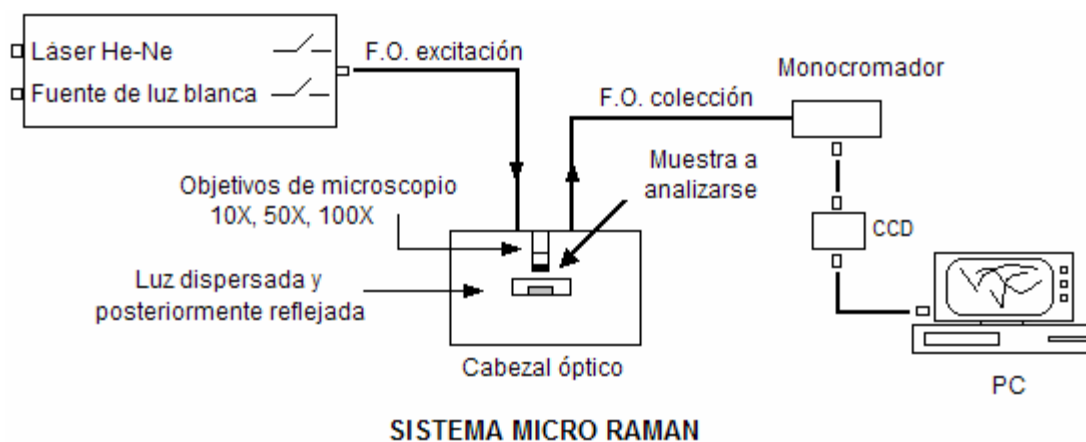
Las muestras fueron excitadas desde 225 nm hasta 325 nm. Para cada gráfica, dependiendo de la longitud de onda de excitación, se cortaron los armónicos 10 nm por abajo y 10 nm por arriba de la longitud de onda de excitación, ya que con éstos no era posible ver los picos que daban información de fotoluminiscencia. En la figura 25, se muestran las imágenes de cómo fueron colocadas las muestras para llevar a cabo la caracterización.



**Figura 25.** (a) Imagen de cómo fue colocada la muestra de referencia (cuarzo fundido) dentro del equipo, para llevar a cabo la caracterización (b) imagen al incidir la luz de la lámpara (UV de xenón) del equipo, sobre la muestra y (c) imagen de la guía de onda plana con dosis máxima al ser caracterizada.

### III.2.2.5 Espectroscopía Raman en la guía de onda y en volumen

La caracterización de las muestras por la técnica de espectroscopía Raman fue realizada usando un sistema automatizado micro-Raman Jobin-Yvon-Horiba Mod. LABRAM HR-800. El equipo consta de dos fuentes intercambiables: luz blanca y luz monocromática (láser de He-Ne), conectadas a una fibra óptica de excitación que guía la luz hasta el cabezal óptico, y éste la enfoca sobre la muestra. La luz dispersada por la muestra se recoge a través del mismo cabezal óptico y mediante la fibra óptica de colección es guiada hasta el monocromador que la separa espacial y espectralmente. El CCD transforma los fotones de la luz dispersada en señal eléctrica digital y el espectro es remitido a la PC, donde se controlan todos los elementos.

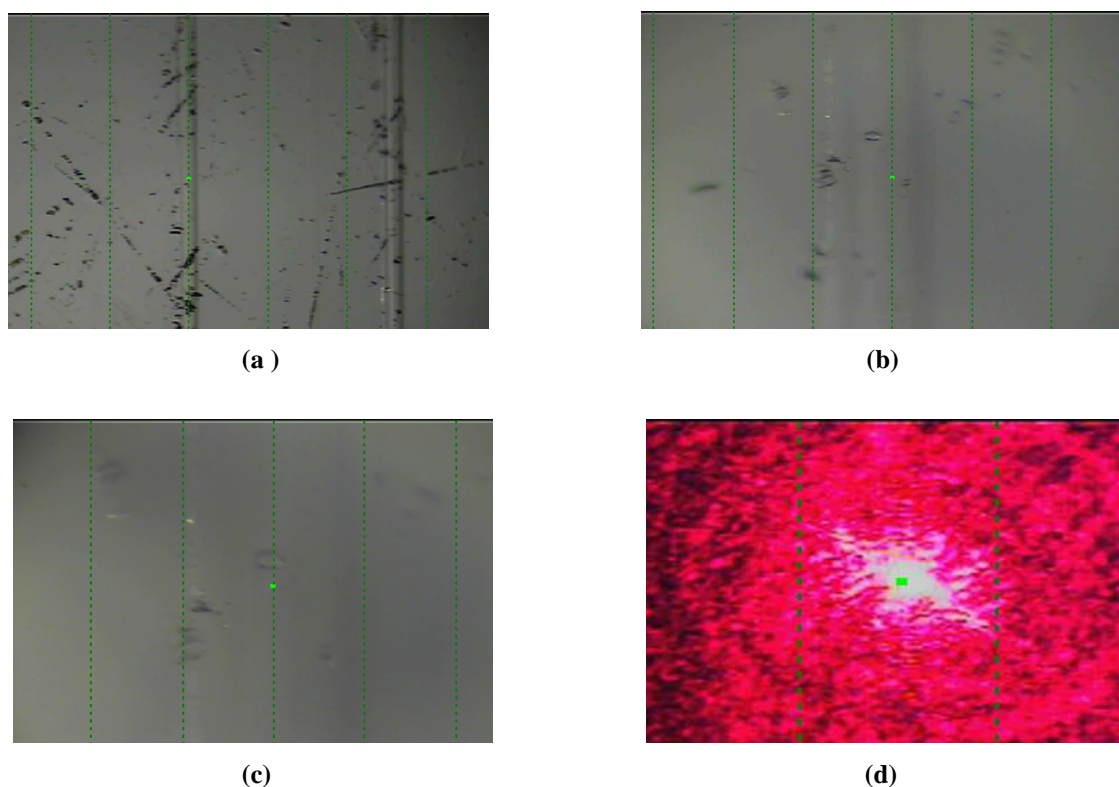


**Figura 26.** Diagrama del sistema micro Raman mostrando cómo fueron colocadas las muestras para llevar a cabo la caracterización. La cara con guías se pone hacia arriba.

Antes de tomar los espectros de las muestras, primero se analizan éstas. Primero se prende la fuente de luz blanca, la cual incide sobre las guías y después se va enfocando directamente sobre cada una de ellas con ayuda de los distintos objetivos del microscopio óptico, es decir, primero se enfoca con el 10X, después con el 50X y al final con el 100X. Con ayuda de una pantalla blanca y/o con la PC podemos ir viendo el enfocamiento. Posteriormente se apaga la fuente de luz blanca y se enciende el láser (He-Ne: 632.817 nm)

para ver si está bien enfocada la guía, dejando el objetivo de microscopio de 100X. Finalmente se mide el espectro de la guía, la cual fue enfocada previamente con ayuda del objetivo de 100X, la fuente de luz blanca y el láser. Siguiendo los pasos anteriores, también se busca el acoplamiento de la luz láser sobre las guías, logrando propagación. Por otro lado, para ver como la luz es reflejada de la guía, se trata de desenfocar sobre ella, ya que esta reflexión nos proporcionará información que viene de adentro de las guías.

Para tomar las caracterizaciones, la muestra fue colocada parada (de canto) y la caracterización se realizó sobre cada una de las guías, a continuación se muestran las imágenes de cómo se hizo el enfocamiento y el acoplamiento sobre una de las guías, utilizando para ello los distintos objetivos de microscopio.



**Figura 27.** Imagen de la guía 8 utilizando un objetivo de microscopio (a)10X, (b)50X, (c)100X, (d) 100X enfocando con el láser.

## CAPÍTULO IV

---

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

En este capítulo se reportan los resultados de la evaluación de las guías de onda con nanopartículas de Ag, Cu y Au implantadas en una matriz de cuarzo fundido ( $\text{SiO}_2$ ), usando diversas técnicas y arreglos experimentales presentados anteriormente. Las caracterizaciones fueron realizadas por microscopía óptica y diversas espectroscopías ópticas tales como: propagación de luz láser, absorción, transmisión, reflexión y luminiscencia. Algunas de estas caracterizaciones sólo fueron efectuadas en algunas muestras, tal como se indica en la tabla II del capítulo III.

En este trabajo de tesis se estudian las propiedades ópticas de las guías de onda por implantación de iones con el objetivo de optimizar los parámetros de implantación.

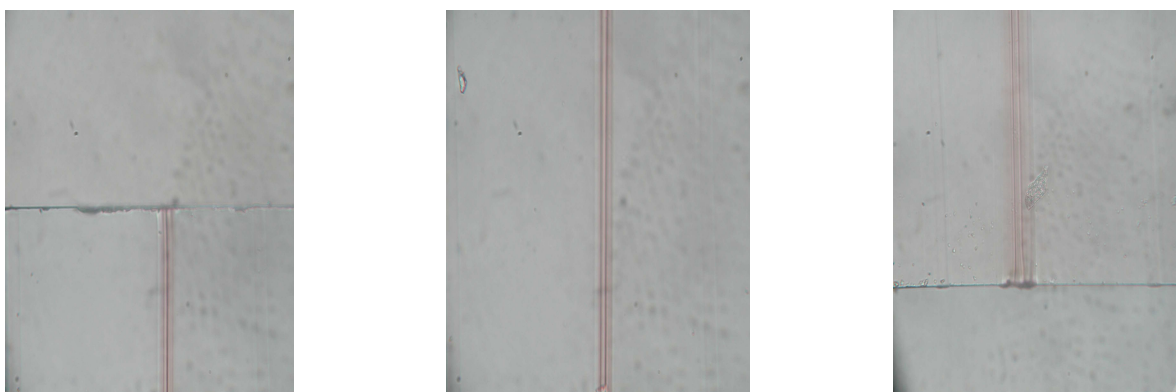
#### IV.1 Microscopía óptica

De la misma forma que el programa de simulación SRIM (sección II.1.4), es un instrumento útil para predecir la gama de iones y distribuciones de daño, la microscopía óptica es una técnica valiosa para observar y medir la profundidad de daño producida por el proceso de implantación de iones. El daño en el área de implantación, donde la densidad física es reducida, puede ser visto como una región oscura de aproximadamente 0.5 a  $1\ \mu\text{m}$  (ancho de la barrera óptica), dependiendo de las condiciones de implantación. Este



perfil de daño está estrechamente relacionado con el perfil de índice de refracción de la guía de onda óptica generada.

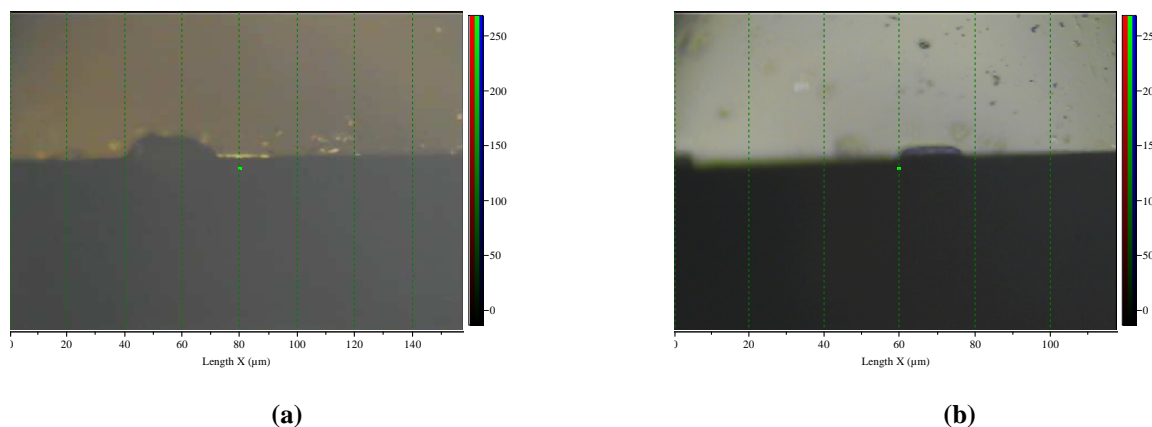
Con la finalidad de determinar el estado de las guías de onda de canal, es decir, imperfecciones en su trayectoria y en las caras de entrada y salida, las muestras fueron sometidas a inspección por microscopía óptica. A continuación, en la figura 28, se mostrarán las imágenes adquiridas, al someter la muestra 3 (guías de onda de canal por implantación de iones de Au) a análisis de microscopía.



**Figura 28.** Imágenes obtenidas de la muestra 3 (guías de onda de canal por implantación de iones de Au) utilizando el microscopio petrográfico o de polarización. Las imágenes muestran centros de color activados en la región de guiado.

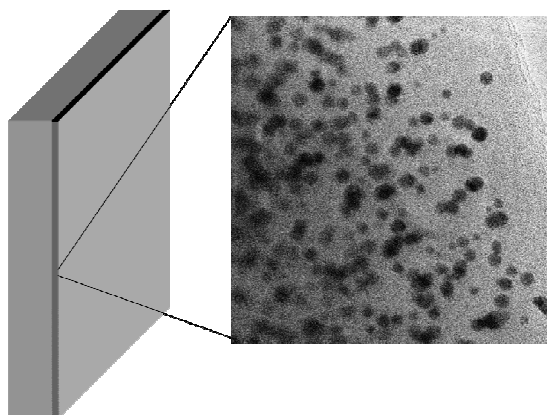
Los resultados indican que aproximadamente el 70% de las guías presentan fracturas en las caras de entrada y/o salida, o en la trayectoria de la guía. En las imágenes se registraron los típicos defectos de las caras de entrada, salida y trayectoria de la guía. Las guías de onda en general presentan una coloración tenue en rosa-rojizo, lo cual al parecer indica presencia de coloides metálicos. Estos centros de color, activados en la región de guiado, pueden ser reducidos con tratamiento térmico.

A continuación, en la figura 29, mostramos las imágenes obtenidas al analizar la misma muestra pero utilizando el sistema micro Raman, cuyo arreglo es mostrado en la figura 26.



**Figura 29.** Imágenes obtenidas con el sistema micro Raman. Las imágenes muestran una de las guías de Au **(a)** al incidir luz blanca sobre la guía y **(b)** sin incidir luz.

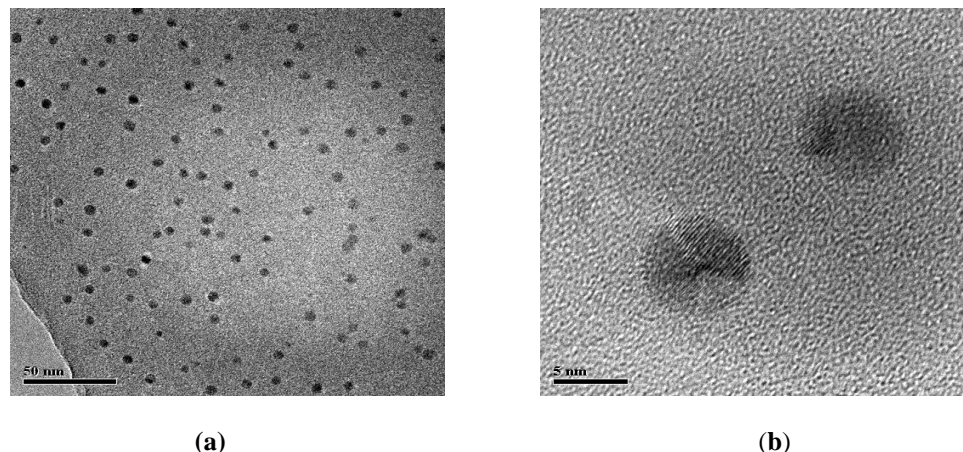
En la figura 30, se muestra una microfotografía obtenida por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM: *Transmission Electron Microscopy*) en donde se evidencia la formación de las nanopartículas de Au contenidas dentro de una placa de sílice. Los estudios de microscopía electrónica de las nanopartículas de Au muestran que tienen tamaños del orden de 5 nm de diámetro con estructuras mono y policristalinas.



**Figura 30.** Placa de sílice con una película de nanopartículas de Au cerca de la superficie. (Información confidencial de la Dra. Alicia Oliver del IFUNAM).

A continuación, en la figura 31, se muestra el análisis de la muestra 1 (guías de onda planas por implantación de iones de Ag), por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución (SEM: *Scanning Electron Microscope*). La muestra presenta una

distribución de nanopartículas homogéneas de forma esférica, con tamaños del orden de 5 nm de diámetro, predominando una estructura policristalina dentro de las nanopartículas.



**Figura 31.** Imágenes analizadas por microscopía electrónica de barrido de alta resolución (SEM: *Scanning Electron Microscope*) de una muestra de cuarzo fundido irradiada con iones de Ag, usando una escala de (a) 50 nm y (b) 5 nm. (Información confidencial de la Dra. Alicia Oliver del IFUNAM).

Después de analizar guías de onda de canal y guías de onda planas por microscopía óptica y microscopía electrónica, se ha encontrado que la implantación genera compuestos en forma de aglomerados y/o coloides formando nanopartículas que causan absorción y esparcimiento en las guías de onda, dando origen a pérdidas por atenuación (Hosono *et al.*, 1992).

## IV.2 Espectroscopía óptica

La esencia de toda espectroscopía óptica consiste en hacer interactuar un haz de radiación electromagnética con un sistema cuyas características se quieren determinar. En términos generales, el haz de luz emitido difiere del haz de entrada por efecto de esta interacción. A partir de las modificaciones sufridas por el haz de entrada, en principio, se puede obtener información sobre la estructura del sistema bajo estudio.

La espectroscopía óptica llevada a cabo en este trabajo de tesis, fue con el fin de caracterizar tanto guías de onda plana como de canal, siendo Au, Cu y Ag los iones implantados y cuarzo fundido el sustrato utilizado. Hay distintos métodos para llevar a cabo espectroscopía óptica, los utilizados en este trabajo fueron: absorción y transmisión, tanto en la guía de onda como el material en volumen, reflexión, y luminiscencia en volumen por espectrofluorimetría y análisis micro Raman. Al llevar a cabo las caracterizaciones algunas muestras fueron analizadas directamente sobre cada uno de los canales en las guías de onda de canal y otras en volumen, es decir sobre toda el área de la guía.

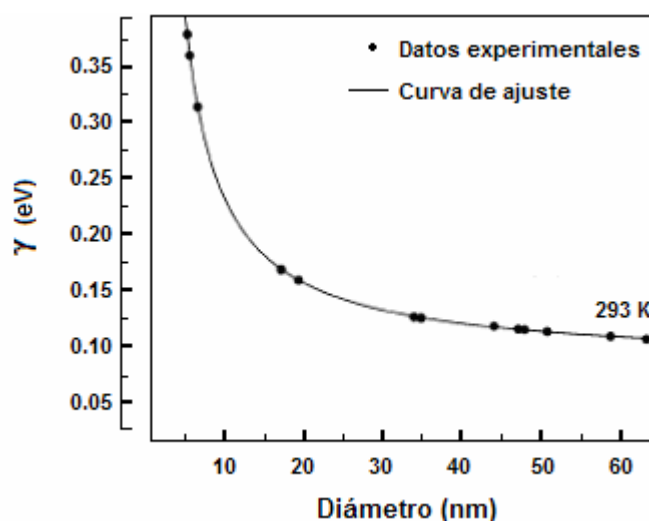
### IV.2.1 Espectroscopía óptica de nanopartículas metálicas

Al implantar iones en el sustrato para obtener las guías de onda, se forman nanopartículas, las cuales producen una banda de absorción y la posición de esta banda depende del tamaño y distribución de las nanopartículas. Además, existe una relación del ancho de banda y el tamaño de las nanopartículas. A partir de sus espectros de absorción de nanopartículas de Cu en una matriz de SiO<sub>2</sub> a temperatura ambiente (293 °K), Yeshchenko *et al.* (2007) obtuvo una dependencia del ancho de banda (FWHM) del pico del plasmón con el diámetro de la nanopartícula. Esta dependencia es mostrada en la figura 32 y los datos concuerdan con los diámetros de las nanopartículas obtenidas utilizando Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Se sabe que la dependencia del ancho de banda sobre el tamaño está descrita muy bien por la ley  $1/r$ , la cual da la dependencia de tamaño de la constante de amortiguamiento del plasmón que se debe a la limitación del camino libre de electrones, causado por la dispersión de los electrones por la superficie de las nanopartículas:

$$\gamma = \gamma_{\infty} + A \frac{V_{\infty}}{r}, \quad (24)$$

donde  $\gamma$  es el ancho de banda del pico de absorción del plasmón de superficie,  $\gamma_{\infty} = 1/\tau_{\infty}$  es la constante que está relacionada con los tiempos de vida de esparcimiento electrón-electrón,  $v_{\infty}$  es la velocidad de Fermi en el bloque del material ( $v_{\infty} = 1.57 \times 10^8$  cm/s),  $r$  es el radio de la nanopartícula y  $A$  es una variable dependiente, que incluye los detalles del proceso de esparcimiento (por ejemplo: esparcimiento difuso o isotrópico). Los valores  $\gamma_{\infty,293} = 0.087$  eV,  $A_{293} = 0.107$ , fueron obtenidos experimentalmente a 293 °K, usando la relación 24. A continuación, en la figura 32, se muestran los datos experimentales obtenidos por Yeshchenko *et al.* (2007) a partir de la expresión 24.



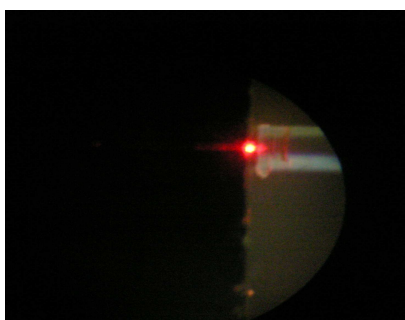
**Figura 32.** Dependencia del ancho de banda (*bandwidth* o FWHM: *Full width at half maximum*) del pico de absorción del plasmón con el diámetro de las nanopartículas a temperatura ambiente (293 °K), calculada por Yeshchenko *et al.* (2007). La línea sólida ajusta los puntos experimentales obtenidos por la expresión (24).

La dependencia mostrada en la figura 32, indica que entre menor es el ancho de banda, el tamaño de la nanopartícula es mayor. Por lo tanto, usando la información anterior y una vez obtenidos los espectros absorción con sus respectivos anchos de banda (secciones IV.2.3 y IV.2.4), podremos calcular el tamaño de las nanopartículas.

## IV.2.2 Propagación de luz láser en la guía de onda

El análisis de propagación de luz láser se llevó a cabo solamente en las guías de onda de canal de las muestras 2 (guías de onda de canal por implantación de iones de Cu) y 3 (guías de onda de canal por implantación de iones de Au), después de haber recibido tratamiento térmico y utilizando para ello el arreglo mostrado en la figura 22. La luz fue introducida dentro de la guía de onda y el haz de salida de ésta fue visto en una pantalla blanca con ayuda de un objetivo de microscopio. La guía de onda fue fijada en una montura, mientras que la posición de la fibra en frente de la guía de onda se alineó con una montura de traslación  $xyz$  con precisión micrométrica. El desacoplamiento de la fibra-guía presenta cambios notables, por lo que se debe tratar de obtener el mejor acoplamiento.

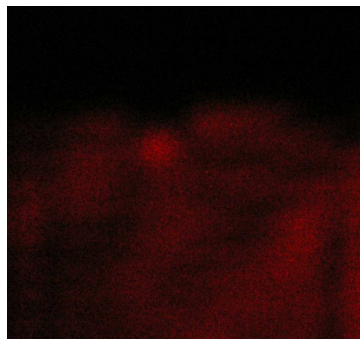
Del análisis de la propagación de luz láser, en las guías de onda de canal de la muestra 3, se encontró una muy alta atenuación. En la figura 33 se mostrarán las imágenes de acoplamiento fibra-guía, donde se aprecia como la luz emerge de la fibra y se impacta en la cara de entrada de la guía.



**Figura 33.** Imágenes obtenidas de la cara de entrada de las guías de onda, al llevar a cabo el análisis de propagación de luz láser en la muestra 3 (guías de onda de canal por implantación de iones de Au). Las imágenes son vistas por arriba, se observa el acoplamiento fibra-guía, donde se aprecia como la luz emerge de la fibra y se impacta en la cara de entrada de la guía.

La luz es absorbida y esparcida fuera de las guías en los primeros  $1000\mu\text{m}$  (1mm) de longitud. Por lo tanto, la luz no alcanza a llegar a la salida de las guías, las cuales tienen una longitud de 8 mm aproximadamente. A la salida de la guía, se observa una mancha, la

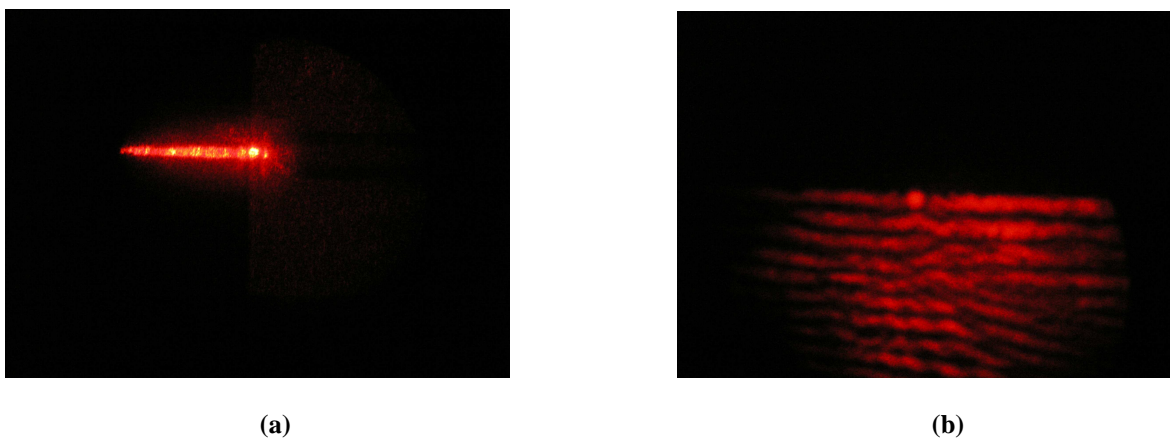
cual es observada con ayuda de una pantalla blanca y mostrada a continuación en la figura 34.



**Figura 34.** Imagen obtenida de la cara de salida de una de las guías, al llevar a cabo el análisis de propagación de luz láser en la muestra 3 (guías de onda de canal por implantación de iones de Au).

Es normal que una guía de onda fabricada por implantación de iones metálicos, presente una fuerte absorción inicial. Como se ha mencionado en la sección IV.1, al llevar a cabo una inspección de las guías por microscopía óptica, normalmente se utilizan diversos recocidos o tratamientos térmicos con la finalidad de redistribuir los iones y/o coloides metálicos en la matriz del sustrato. La muestra 3, fue sometida a un tratamiento de 900 °C durante 2 hrs., sin embargo, todo indica que este tratamiento térmico no es suficiente para lograr la propagación de luz en las guías por medio de la reducción de la atenuación óptica. Por lo tanto, es necesario someter las guías a un itinerario de tratamientos térmicos.

A manera de referencia y con la finalidad de comparar, mostramos la propagación láser en la muestra 2 (guías de onda de canal de Cu). Estas guías fueron sometidas a tratamientos térmicos y esto hizo posible la propagación de luz en ellas. En la figura 35a, se muestran las imágenes típicas de acoplamiento fibra-guía, donde se aprecia como la luz emerge de la fibra, se impacta en la cara de entrada de la guía y su propagación en la guía.



**Figura 35.** Imágenes obtenidas de la muestra 2 (guías de onda de canal por implantación de iones de Cu) al llevar a cabo el análisis de propagación de luz láser **(a)** en la cara de entrada de las guías de onda y **(b)** en la cara de salida de una de las guías.

En la figura 35b, se muestran las imágenes típicas de la mancha de luz emergiendo de la cara de salida de la guía de onda. La mancha de luz, aparece como una ‘mancha’ circular en la interfaz aire-vidrio, rodeada por luz que se fugó de la guía durante su propagación.

En la pantalla usada para ver el acoplamiento a la salida de las guías, se observa un grupo de franjas horizontales. Estas franjas son resultado de la interferencia de los haces luminosos reflejados de la superficie de la muestra, también se forman por la luz que no alcanza a entrar en la guía y por la luz que se fuga. Con el acercamiento del objetivo de microscopio a la superficie de la guía de onda, el espaciamiento entre las franjas aumenta.

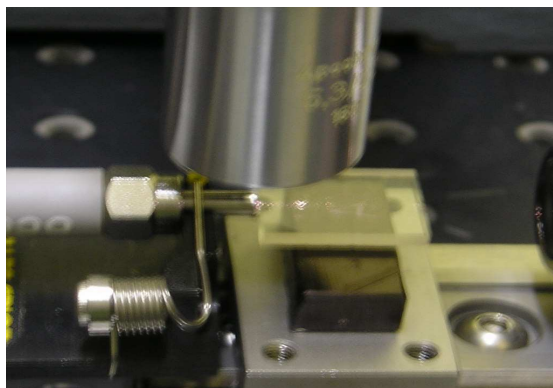
La absorción óptica es uno de los métodos de caracterización utilizados para demostrar la formación de nanopartículas en una muestra de cuarzo fundido y los resultados son mostrados en la siguiente sección. Las nanopartículas metálicas absorben radiación óptica a la longitud de onda correspondiente a la resonancia (vibración a la misma frecuencia) del plasmón de superficie.



### IV.2.3 Absorción y Transmisión en la guía de onda

La mayor parte de las investigaciones están dedicadas a las nanopartículas de Au, Ag y Cu implantadas en varias matrices dieléctricas, exhibiendo una respuesta intensa en el rango espectral visible en longitudes de onda características de la excitación colectiva de resonancia de electrones de conducción en las nanopartículas metálicas, como en el caso de la resonancia del plasmón de superficie (RPS).

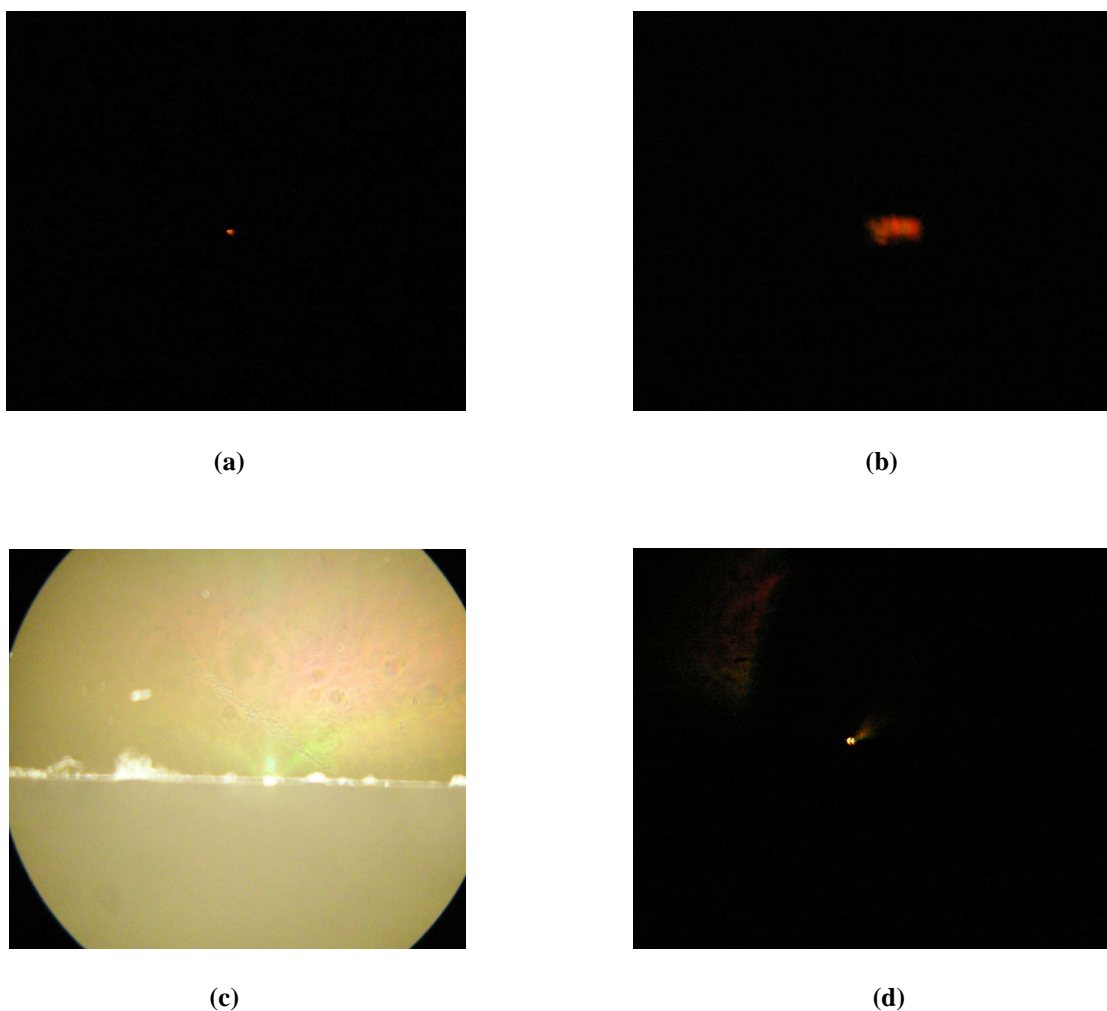
Los espectros de absorción y transmisión directamente en la guía de onda, fueron analizados en la muestra 4 (guías de onda de canal por implantación de iones de Cu), utilizando el arreglo de la figura 23. A continuación, en la figura 36, se muestra una sección del arreglo usado para el acoplamiento sobre una de las guías, antes de tomar los espectros de absorción.



**Figura 36.** Fotografía mostrando el arreglo experimental para llevar a cabo el acoplamiento sobre una de las guías.

En la figura 36 se observa la vista lateral al llevar el acoplamiento sobre una de las guías. De acuerdo, a los picos que se obtengan en cada una de las gráficas, serán los correspondientes al plasmón de superficie asociado a la presencia de nanopartículas dentro de las guías de onda.

A continuación, en la figura 37, se muestran las imágenes de la mancha de luz a la salida de una de las guías contenidas en la muestra 4, al llevar el acoplamiento sobre cada una de ellas. Para ello se utilizó el arreglo de la figura 23, donde fueron analizados únicamente los primeros 4 mm de la muestra, pues en esta parte las guías presentaban mayor transmitancia. En el arreglo de la figura 23, la cámara utilizada para tomar las fotos de acoplamiento fue sustituida por un espectrofotómetro y una PC con el fin de obtener los espectros de absorción y transmisión a la salida de cada una de las guías.

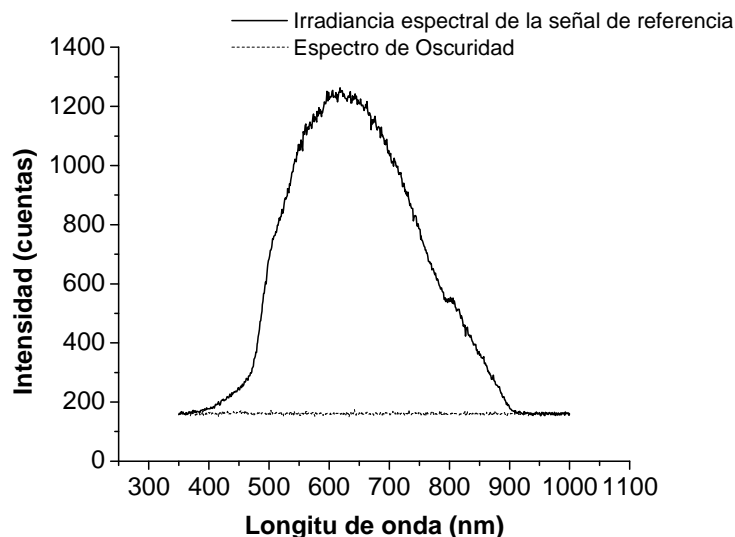


**Figura 37.** (a) Imagen a la salida de la guía, obtenida durante el acoplamiento de una de ellas, las cuales están contenidas en la muestra 4 (guías de onda de canal por implantación de iones de Cu). La guía muestra un color rojo, (b) Imagen obtenida durante el acoplamiento de una segunda guía, donde se alcanzan a percibir 2 modos de propagación, (c) y (d) acoplamiento sobre una sola guía que muestra coloración verde.

En la figura 37a se muestran las imágenes a la salida de la guía obtenidas durante el acoplamiento de una guía, mostrando un color rojo. Al analizar otra de las guías, se observaron dos modos de propagación a la salida de la guía y estos son mostrados en la figura 37b. En las siguientes figuras 37c y 37d se muestran las imágenes obtenidas durante el acoplamiento sobre otra guía, la cual presenta una coloración verde.

Tal como se mencionó en la sección III.2.2.2., para tomar los espectros de absorción y transmisión, primero se toma la señal de referencia y se guarda como “*dark spectrum*” que es el espectro de oscuridad, posteriormente se toma el espectro de la fuente de luz empleada para iluminar las guías, guardado el espectro como “*referente spectrum*”, que es la irradiancia espectral de la señal de referencia. Una vez adquiridos los espectros de las señales de referencia y oscuridad, se procede a adquirir la señal espectral de la muestra.

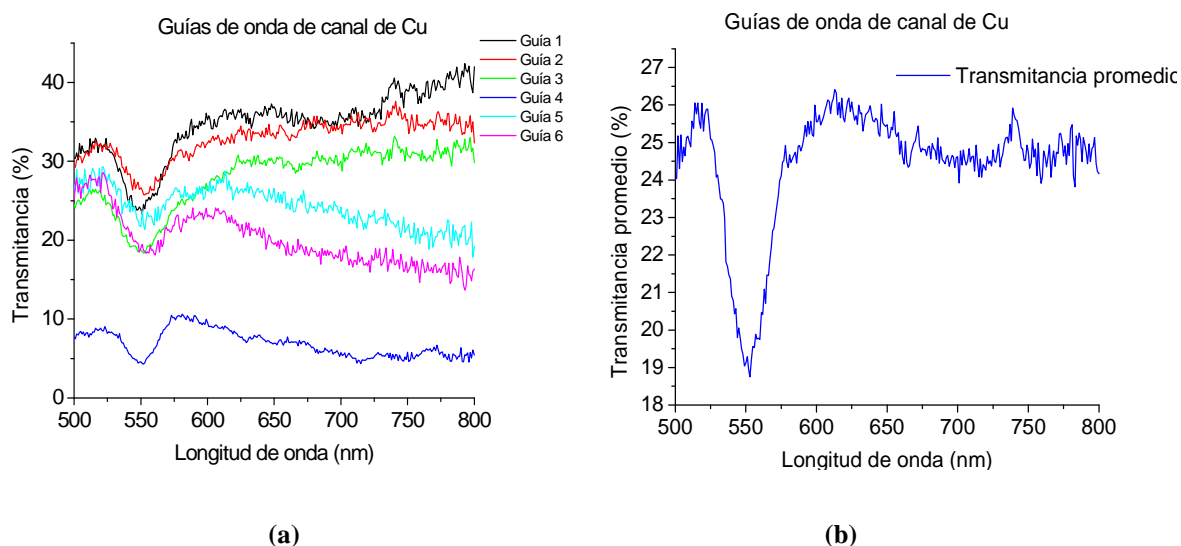
En la figura 38 se muestra la gráfica mostrando el espectro de oscuridad y la irradiancia espectral de la señal de referencia, antes de tomar los espectros de absorción y transmisión de las guías.



**Figura 38.** Gráfica mostrando el espectro de oscuridad y la irradiancia espectral de la señal de referencia.

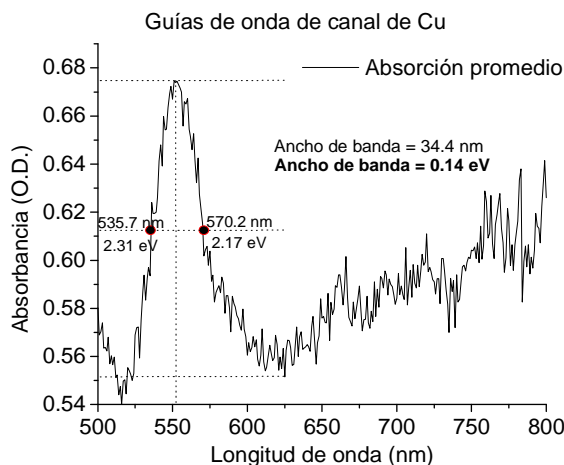
## Espectroscopía de absorción de guías de onda de canal de Cu

En la figura 39a se muestran los espectros de transmisión para 6 guías diferentes y en la figura 39b, la transmitancia promedio de estas 6 guías de la muestra 4 (guías de onda de canal por implantación de iones de Cu). El rango de longitudes de onda se acotó de 500 nm a 800 nm, ya que el rango que nos interesa evaluar es la parte del espectro visible y dentro de éste se encuentran las bandas de absorción del Cu, además, fuera de este rango no se obtuvo información.



**Figura 39.** Gráfica de los espectros de transmisión obtenidos de las guías contenidas en la muestra 4 (guías de onda de canal por implantación de iones de Cu), **(a)** espectros de transmisión para 6 guías diferentes, **(b)** espectros de transmisión promedio (banda de absorción alrededor de 550 nm).

Los resultados indican una banda de absorción con un pico alrededor de 550 nm. La luz transmitida por las guías presenta valores alrededor del 25%. En la figura 39b se muestra una disminución en la transmitancia promedio de las bandas, la cual es de ~6%. Por otro lado, en la figura 40 se muestran los espectros de absorción promedio para las guías anteriores, calculados a partir de los espectros de transmisión de la figura 39b.



**Figura 40.** Espectros de absorción promedio para 4 guías diferentes después de la implantación de iones de Cu en cuarzo fundido (muestra 4).

El espectro de absorción de la figura 40, muestra claramente el pico de resonancia del plasmón de superficie, localizado en **550 nm** con un ancho de banda de 34.4 nm o **0.14eV** en unidades de energía. De acuerdo a la Teoría de Mie, descrita en la sección II.2.1 del capítulo II y la sección de espectroscopía de nanopartículas (IV.2.1) al llevar a cabo la espectroscopía óptica de absorción, podemos calcular el tamaño de las nanopartículas a partir del ancho de banda del pico de absorción. Haciendo referencia al ancho de banda del pico de absorción del plasmón de superficie  $\gamma(eV)$ , este ancho de banda corresponde a nanopartículas de Cu cuyo diámetro promedio es  $\sim 27$  nm.

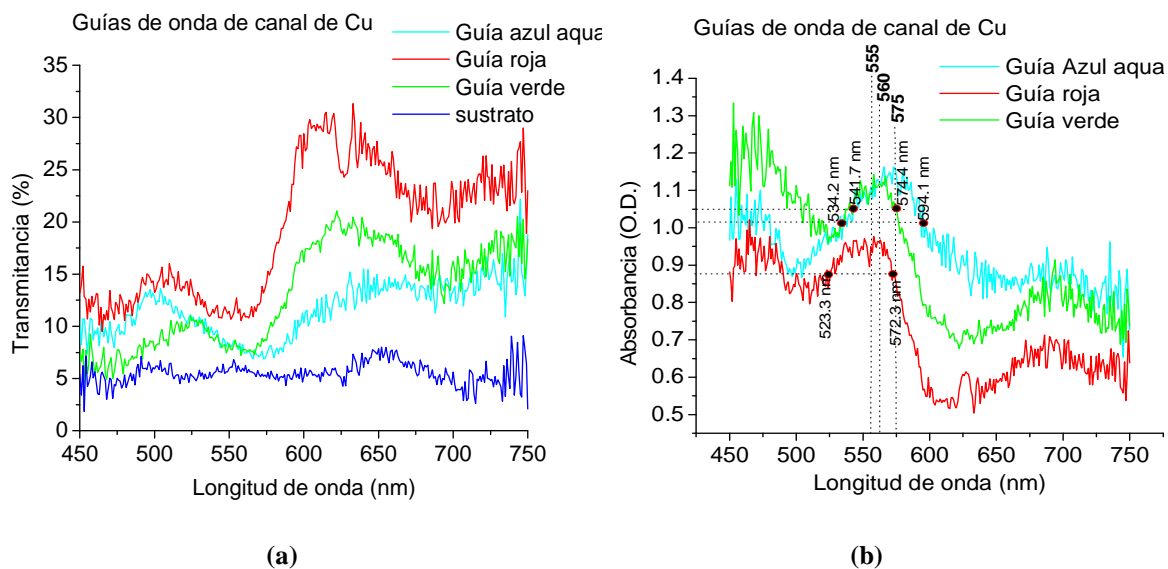
La implantación de iones en sustratos puede causar la precipitación de productos formados por las reacciones del ion implantado con el sustrato. Como un ejemplo de precipitación de producto, tenemos la formación de nanopartículas metálicas por la implantación de Cu en cuarzo fundido. La formación de nanopartículas metálicas es confirmada por la presencia del pico de resonancia del plasmón de superficie observado en **550 nm** en el espectro de absorción óptica. Ésto depende de los parámetros de implantación (densidad de corriente de iones, energía y dosis de implantación), del ion implantado, del sustrato y del tratamiento térmico.

De acuerdo al análisis espectral de absorción, podemos ver si hay nanopartículas. La banda de absorción centrada alrededor de 550 nm, corresponde a la resonancia del plasmón de superficie del Cu, indicando la formación de nanopartículas de Cu. En el caso de la implantación de iones de cobre en sustratos de cuarzo fundido o vidrio, el estado de valencia inicial de los iones es  $\text{Cu}^{2+}$ , pero durante la trayectoria en el material blanco puede ir arrancando electrones de otros átomos y al final quedar con diferentes estados de valencia:  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . Cada estado de oxidación del cobre tiene asociada una banda de absorción específica:  $\text{Cu}^+$  a 280 nm,  $\text{Cu}^{2+}$  a 360 nm y  $\text{Cu}^0$  a 560 nm.

Esta muestra fue sometida a tratamientos térmicos utilizando atmósfera oxidante, formándose así nanopartículas de  $\text{Cu}^+$  que contienen coloides metálicos (Cu metálico:  $\text{Cu}^0$ ) y óxido de Cu. El Cu metálico está rodeado por óxido de Cu.

Como resultado de la implantación de Cu, el golpeteo de los átomos de oxígeno genera vacancias de oxígeno en el centro. Estas vacancias pueden tener un electrón, llamados **defectos E'** o un par de electrones, llamados **defectos B<sub>2</sub>**. Los centros E' tienen una banda de absorción en 215 nm y los centros B<sub>2</sub> en 245 nm. Mientras que nuestro espectro de absorción no presenta ninguna banda en 215 nm, un estudio RPE: Resonancia Paramagnética Electrónica (no presentado aquí), revela la existencia de defectos E' en todas las muestras implantadas. La banda de 245 nm puede estar asociada a dos posibles fuentes de absorción: los centros B<sub>2</sub> y/o la transición del  $\text{Cu}^+$  de la banda *d* a la *s* ( $d \rightarrow s$ ) (Oliver *et al.*, 2001).

La señal de salida de algunas guías presentaron coloración, verde, roja y azul aqua. Con el fin de comparar sus espectros, se tomo el espectro de cada una de ellas y son mostrados en la figura 41. En la figura 41a, se muestran los espectros de transmisión de estas guías junto con la transmitancia del sustrato, mientras que la figura 41b muestra el espectro de absorción calculado a partir de éste.



**Figura 41.** Gráficas de los espectros de absorción obtenidos para 3 guías de la muestra 4, las cuales mostraban diferente color **(a)** espectros de transmisión y **(b)** espectros de absorción (guía roja: pico alrededor de 555 nm, guía verde: pico alrededor de 560 nm y guía azul aqua: pico alrededor de 575 nm).

En la figura anterior, se observa un corrimiento a longitudes de onda mayores y una intensidad del pico mayor, lo cual indica que las nanopartículas son más grandes, mientras que a longitudes de onda menores son más pequeñas y con una intensidad del pico menor. Esto también corresponde posiblemente a aumento en el número de nanopartículas. En la siguiente tabla, mostraremos los tamaños de las nanopartículas obtenidos usando la teoría de Mie y la gráfica de referencia de la figura 32, para las guías de onda de canal de la figura 41.

**Tabla III.** Tamaños de las nanopartículas obtenidos para tres guías de onda diferentes contenidas en la muestra 4.

Coloración de la guía	Posición del pico de absorción del plasmón: $\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	Ancho de la banda de absorción (FWHM): $\gamma$ (eV)	Diámetro de las nanopartículas (nm)
roja	555	0.20	12.5
verde	560	0.13	31
Azul aqua	575	0.23	10

Con los valores mostrados en la tabla III, hemos notado que para la guía con coloración azul aqua no se cumplió el hecho de que las bandas de absorción producidas por

las nanopartículas más grandes se encuentran en longitudes de onda más grandes. Esto puede ser debido a que en esta guía la distribución del tamaño de las partículas no es uniforme, en caso contrario las bandas serían más angostas. Esto indica que la dependencia utilizada para calcular los tamaños de las nanopartículas (figura 32) presenta una restricción, debido a que no toma en cuenta la posición del pico de absorción del plasmón (longitud de onda máxima). Considerando solamente que entre menor es el ancho de banda del espectro de absorción, el tamaño de la nanopartícula es mayor.

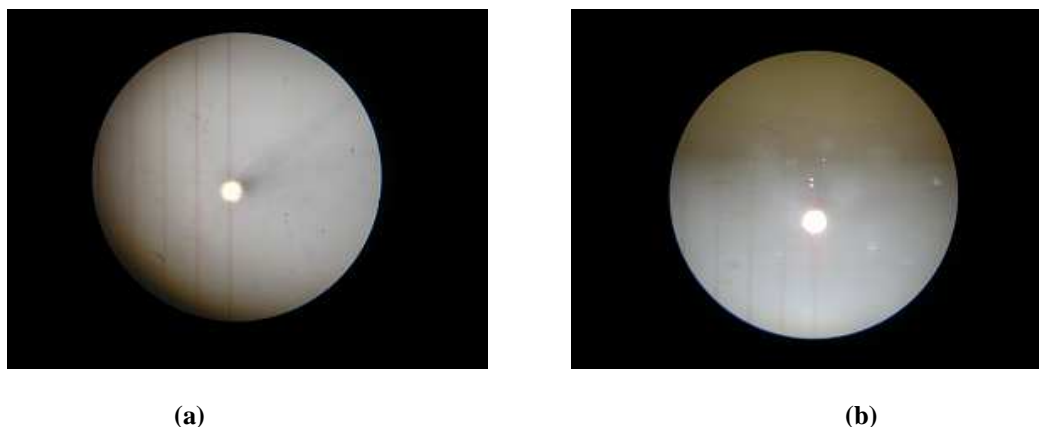
### **Espectroscopía de absorción de guías de onda de canal de Au**

Las guías de onda de canal fabricadas por implantación de iones de Au presentan un color rojizo, debido a la saturación de centros de color producido por una alta densidad de nanopartículas de Au observadas por microscopías óptica y electrónica.

Estas guías presentan un coeficiente de absorción alto que únicamente permite la propagación de luz en trayectorias de longitud menor a 1 mm, haciendo imposible el análisis espectral de la señal propagada, debido a que la longitud de las guías es de aproximadamente 10 mm.

En la figura 42, se presenta una forma alternativa de medir el espectro de absorción de la sección transversal de las guías. En la figura 42a se muestra como es iluminada la guía y la figura 42b, cuando se ha enfocado la señal de medición completamente sobre la guía, esto se logró con ayuda de un microscopio óptico viajero.





**Figura 42.** Imágenes de cómo fue colocada la muestra 3 para obtener sus espectros de absorción y transmisión (a) guía al ser iluminada y (b) enfocamiento total sobre la guía.

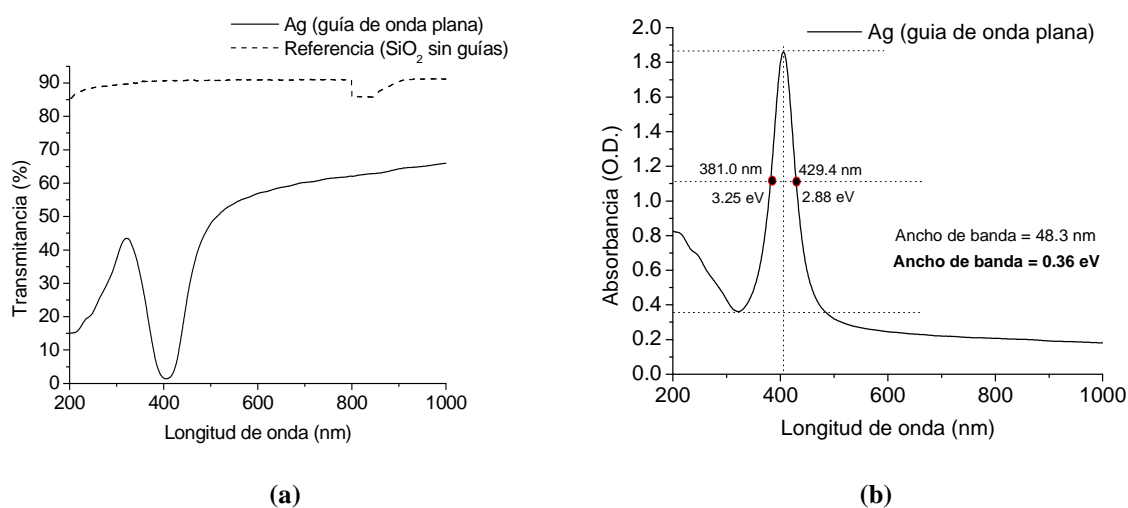
Los espectros obtenidos no muestran una buena razón señal a ruido (SNR: *signal-to-noise ratio*) y por lo tanto no se aprecian bandas de absorción. Sin embargo, esta muestra se volvió a analizar en volumen en un espectrofotómetro y los resultados son mostrados más adelante.

#### **IV.2.4 Absorción y Transmisión en volumen**

Los espectros de absorción y transmisión en volumen, fueron analizados para las muestras 1, 3, 4, 5 y 6. Los espectros fueron obtenidos en volumen, es decir, las muestras fueron colocadas y analizadas dentro del equipo (espectrofotómetro UV-VIS-NIR), tal como se ilustró en el arreglo de la figura 24. Con el fin de ver el cambio en el espectro, primero se obtuvo el espectro de la muestra de referencia, esto es, el espectro de una muestra de cuarzo fundido virgen (sin guías).

## Espectroscopía de absorción de guías de onda planas de Ag

A continuación, en la figura 43, se muestran los espectros de absorción y transmisión en volumen, de la muestra 1 (guía de onda plana por implantación de iones de **Ag**).



**Figura 43.** Espectros obtenidos para la muestra 1 (guía de onda plana por implantación de iones de Ag) **(a)** transmisión y **(b)** absorción.

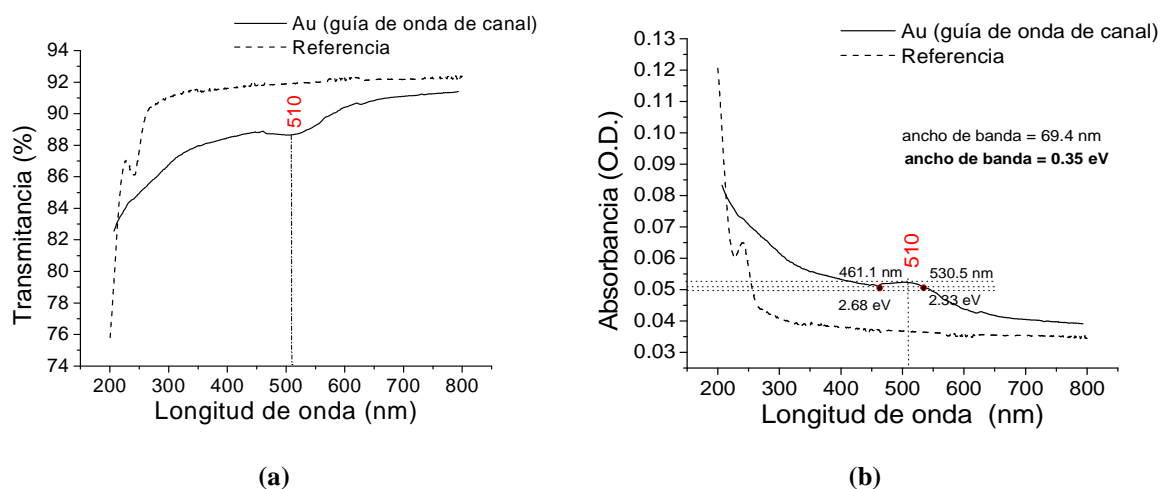
El espectro de absorción de la figura 43b, muestra claramente el pico de resonancia del plasmón de superficie, localizado en **400 nm** con un ancho de banda de 48.3 nm ó **0.36 eV** en unidades de energía. Haciendo referencia al ancho de banda del pico de absorción del plasmón de superficie  $\gamma(eV)$ , este ancho de banda corresponde a una partícula cuyo diámetro es  $\sim 5$  nm.

Del análisis de transmisión y absorción espectral de la muestra de Ag, la cual es una guía de onda plana, la razón señal a ruido es alta logrando detectar fácilmente bandas de absorción asociadas a la implantación. Según la literatura, se encontró que la banda de absorción para ver la existencia de nanopartículas de Ag es alrededor de 400 nm y su posición exacta depende del diámetro, de la forma y de la distribución de tamaños de las

nanopartículas (Cheang-Wong, *et al.*, 2000). En la figura 43b, se muestra la gráfica de absorción correspondiente a esta muestra, donde el pico de absorción aparece en 400 nm, lo cual indica la existencia de nanopartículas de Ag en esa muestra.

## Espectroscopía de absorción de guías de onda de canal de Au

A continuación, en la figura 44, se muestran los espectros de absorción y transmisión en volumen, de la muestra 3 (guía de onda plana por implantación de iones de Au).



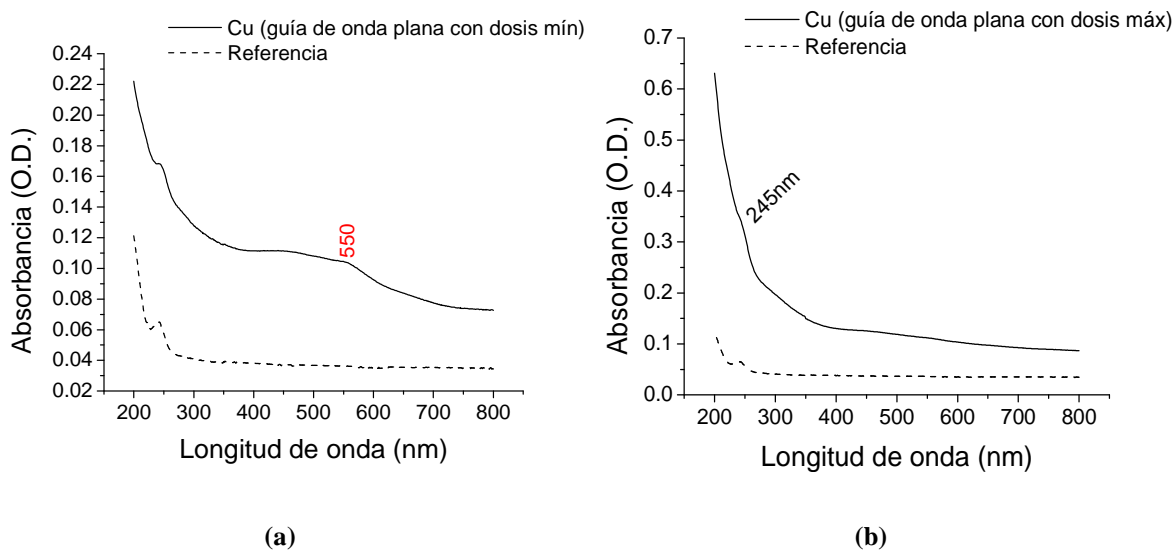
**Figura 44.** Espectros ópticos obtenidos de la muestra 3 (guía de onda de canal por implantación de iones de Au) (a) transmisión y (b) absorción.

El espectro de absorción de la figura 44b, muestra claramente el pico de resonancia del plasmón de superficie, localizado en **510 nm** con un ancho de banda de 69.4 nm ó **0.35eV** en unidades de energía. Haciendo referencia al ancho de banda del pico de absorción del plasmón de superficie  $\gamma(eV)$ , este ancho de banda corresponde a una partícula cuyo diámetro es  $\sim 7$  nm.

En estudios anteriores de espectroscopía de nanopartículas de Au integradas en películas compuestas con SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>, se ha reportado el espectro de resonancia del plasmón de superficie con un pico de absorción alrededor de 530 nm (Liao *et al.*, 2006). El espectro de la figura 44b, muestra el espectro de absorción óptica de nanopartículas de Au, donde la absorción debida a la resonancia del plasmón está centrada en 510 nm. La diferencia del corrimiento de longitud de onda del pico de absorción de 530 nm a 510 nm está asociada al tamaño de las nanopartículas de Au; en concordancia con la teoría de Mie, el corrimiento a longitudes de onda mayores está asociado a nanopartículas de diámetros mayores y viceversa (Liao *et al.*, 2006).

## Espectroscopía de absorción de guías de onda planas de Cu

A continuación, en la figura 45, se muestran los espectros de absorción de la muestra 5 (guía de onda plana por implantación de iones de Cu con **dosis mínima** de implantación) y de la muestra 6 (guía de onda plana por implantación de iones de Cu con **dosis máxima** de implantación).



**Figura 45.** Espectros de absorción obtenidos (a) para la muestra 5 y (b) para la muestra 6.

Las figuras 45a y 45b muestran los espectros de absorción ópticos experimentales de las muestras de SiO<sub>2</sub> implantadas con iones de Cu con dosis mínima y dosis máxima. En la figura 45a, cuando la muestra es implantada con dosis mínima, el espectro es similar al espectro de la muestra de referencia, excepto por un ligero aumento de absorción en la región de longitud de onda corta (<**450 nm**). La absorción UV/azul está relacionada con los defectos de la radiación inducida en la matriz de vidrio de la muestra (Karali *et al.*, 2005). Por otro lado la banda amplia en ~550 nm corresponde al plasmón de superficie típica del Cu, como lo hemos mencionado anteriormente, cuando llevamos a cabo la caracterización en cada una de las guías para la muestra 4 (guía de onda de canal de Cu).

Las posiciones espectrales de los picos del plasmón de superficie obtenidas, concuerdan con los valores predichos por la **teoría de Mie** para los tamaños correspondientes de nanopartículas de Cu integradas en una matriz de cuarzo fundido.

Como resultado de la implantación de Cu, el golpeteo de los átomos de oxígeno genera vacancias de oxígeno. Los centros de color quedan con vacancias de oxígeno después de la implantación. Estas vacancias pueden tener un electrón, llamados **defectos E'** o un par de electrones, llamados **defectos B<sub>2</sub>**. Los centros E' tienen una banda de absorción en 215 nm y los centros B<sub>2</sub> en 245 nm. En nuestros espectros de absorción se presenta solamente la banda en 245 nm, pero es muy pequeña, sin embargo, un estudio por EPR revela la existencia de defectos E' en todas las muestras implantadas y estos defectos E' desaparecen después de un tratamiento térmico de 600 °C (Oliver *et al.*, 2001).

El plasmón de superficie aparece a cierta longitud de onda, dependiendo del sustrato y el elemento implantado y su posición exacta dependerá del diámetro, de la forma, de la desviación de la forma esférica, de la distribución de tamaños de las nanopartículas y de las interacciones entre ellas. Normalmente, las pérdidas por absorción se deben a la presencia del plasmón de superficie y a los centros de color activados; estos últimos pueden ser reducidos mediante procesos térmicos a temperaturas moderadas (Cheang-Wong, *et al.*, 2000).

Al someter una muestra implantada a tratamientos térmicos, la intensidad del espectro de absorción disminuirá, es decir, cuando se introduzca luz a la muestra las partículas implantadas ya no absorberán tanto la luz, es decir, transmitirá más y tendremos mejor propagación de la luz. Pero al desaparecer los picos de absorción, desaparecen las nanopartículas o plasmón de superficie formado (Oliver A. *et al.*, 2001). Es aquí donde investigadores de la UNAM y CICESE están interesados en la síntesis de materiales con propiedades ópticas no lineales, por ejemplo, guías de onda con nanopartículas metálicas. El fenómeno de la resonancia del plasmón de superficie (RPS) es la llave a futuras aplicaciones tanto en regímenes ópticos lineales, no lineales, plasmonicas, etc. (Xu *et al.*, 2005).

En otros estudios, Oliver *et al.* (2001) encontró que al someter la muestra a una temperatura de 300 °C, el ion  $\text{Cu}^+$  comienza a esparcirse y a formar nanopartículas de  $\text{Cu}^0$  y los centros  $\text{B}_2$  comienzan a desaparecer. Esta muestra fue sometida a un tratamiento térmico de 450 °C, la evidencia de la formación de nanopartículas de  $\text{Cu}^0$  puede ser vista en el espectro de absorción con la banda en 550 nm muy bien definida, debida a la resonancia del plasmón de superficie de las nanopartículas de Cu. El  $\text{Cu}^+$  activado en vidrios es de gran interés en aplicaciones tecnológicas, ya que las bandas de luminiscencia y/o emisión láser están en el rango visible. Cuando la excitación se hace en la región UV, la absorción para los sustratos de  $\text{SiO}_2$  implantado con iones de Cu es mucho menor que la absorción en otros sustratos. Esto hace que los vidrios de  $\text{SiO}_2$  dopados con  $\text{Cu}^+$  sea importantes candidatos para aplicaciones tecnológicas (Oliver *et al.*, 2001).

Como resultado de la implantación iónica, las nanopartículas metálicas más grandes están localizadas en la vecindad inmediata a la superficie de la muestra, mientras que las más pequeñas (más finas) están localizadas en la profundidad de la capa implantada. La acumulación efectiva de átomos de Au, Cu o Ag y el exceso de su concentración sobre el límite de solubilidad en cuarzo fundido ( $\text{SiO}_2$ ), promueven la nucleación y el crecimiento de nanopartículas metálicas en la vecindad inmediata de la superficie.

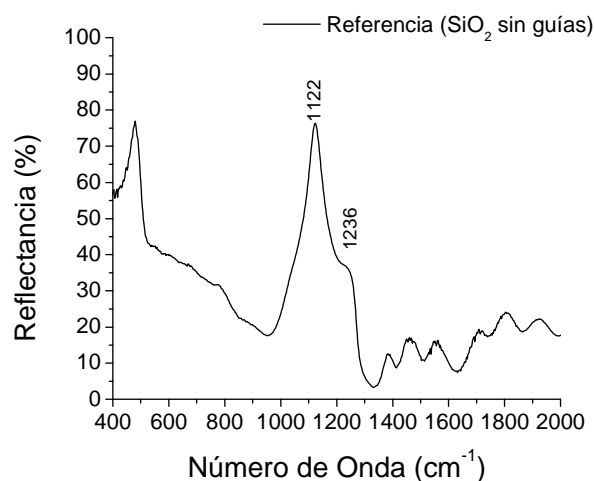
Por otro lado, ha sido mostrado que variando la dosis de implantación y la densidad de corriente iónica, es posible controlar con efectividad el tamaño de la nanopartícula (Popok *et al.*, 2005). Sí aumentamos la dosis, aumentamos la formación de más nanopartículas. Con esto habrá mayor absorción óptica, es decir, aumentará la intensidad del plasmón de superficie.

#### **IV.2.5 Reflexión en volumen**

Con la espectroscopía de reflexión, se logra caracterizar tanto el daño producido en el sustrato como las reacciones químicas, debido a la implantación de iones como Cu, Ag y Au en cuarzo fundido.

Los espectros de reflexión en el infrarrojo, fueron medidos con un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) con un rango entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$  (649.23 y 847.25 nm).

Las muestras fueron montadas dentro del espectrómetro para medir la reflectancia con un haz de incidencia sobre la muestra con un ángulo de incidencia de 45°. Los espectros de reflexión, fueron analizados para las muestras 1, 3, 4, 5 y 6. Los espectros fueron obtenidos en volumen y con el fin de ver el cambio en el espectro, primero se obtuvo el espectro de la muestra de referencia, es decir, el espectro de una muestra de cuarzo fundido virgen (sin guías), el cual es mostrado en la figura 46.

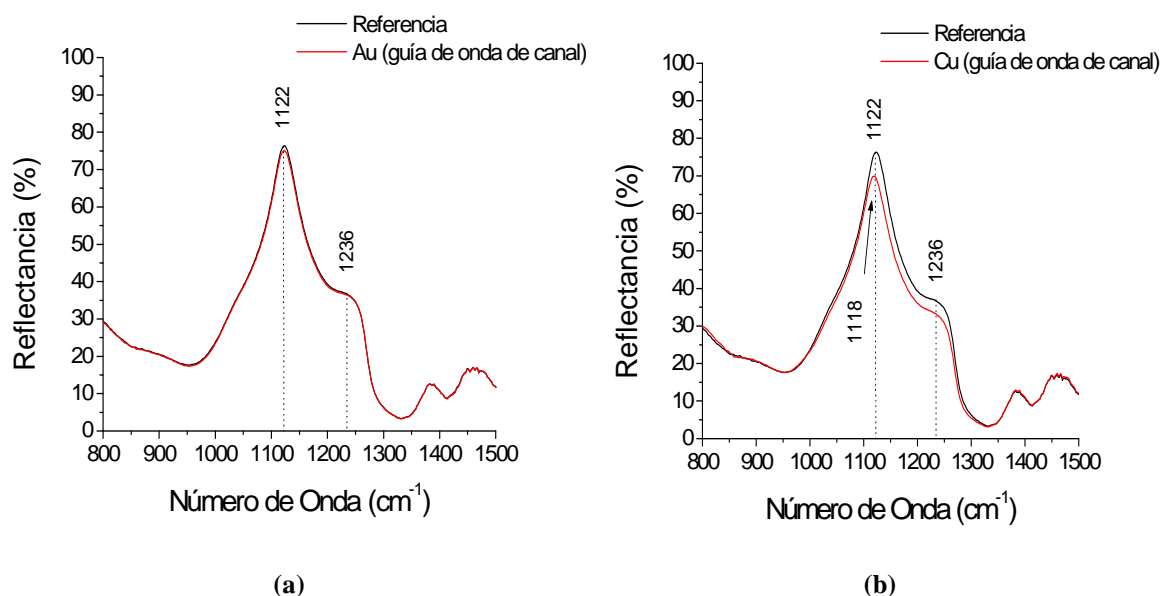


**Figura 46.** Espectro de reflexión de la muestra de referencia (cuarzo fundido sin guías) obtenido en reflectancia a 45°.

En la figura 46, se observa el espectro de la muestra de referencia, obtenida por espectroscopía FTIR. La gráfica está en unidades de número de onda, siendo el número de onda, el inverso de la longitud de onda. Por tanto, entre menor sea la frecuencia o número de onda, mayor es la longitud de onda. La muestra de referencia exhibe un fuerte pico de reflectancia en  $1122\text{ cm}^{-1}$ , el cual es asignado a la **frecuencia de vibración** (*stretching vibration*) del Si-O-Si. El hombro cerca de  $1236\text{ cm}^{-1}$  ha sido asignado previamente al *modo Longitudinal Óptico (LO mode)* (Henderson *et al.*, 1995).

A continuación, en la figura 47, se muestran los espectros de reflexión de las guías de onda de canal por implantación de iones de Au (muestra 3) y Cu (muestra 4), en cuarzo fundido.

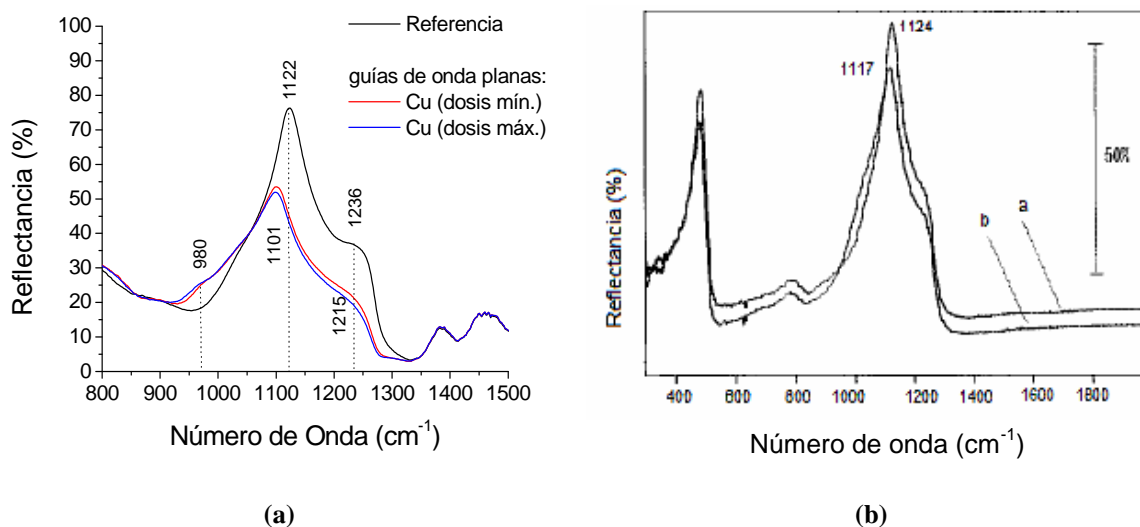




**Figura 47.** Espectros de reflexión obtenidos de las guías de onda de canal con implantación de iones de (a) Au (muestra 3) y (b) Cu (muestra 4).

En la figura 47a no se aprecia diferencia entre los espectros, debido a que la muestra es analizada dentro del equipo (en todo el volumen), es decir, no es posible hacer la caracterización directamente sobre cada una de las guías o canales. Por otro lado, en la figura 47b se aprecia una ligera disminución de la intensidad de las bandas localizadas en 1122 y 1236 y se nota un ligero corrimiento respecto al pico de 1122  $\text{cm}^{-1}$ , apareciendo en 1118  $\text{cm}^{-1}$ .

A continuación, en la figura 48, se muestran los espectros de reflexión obtenidos por FTIR, de las guías de onda planas por implantación de iones de Cu, con dosis de implantación mínima y máxima (muestras 5 y 6, respectivamente). En la figura 48a, se muestran los espectros obtenidos experimentalmente, y en la figura 48b, los obtenidos por Henderson *et al.* (1995).



**Figura 48.** (a) Espectros de reflexión obtenidos de la muestra 5 y 6 (guías de onda planas por implantación de iones de Cu, con dosis mínima y dosis máxima) y (b) Espectros de reflexión reportados en la literatura, donde: *a* indica la muestra de referencia y *b* Cu implantado (dosis:  $6 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>) (Henderson *et al.*, 1995).

Los espectros de reflexión de la figura 48a, indican que la implantación de iones de Cu en cuarzo fundido causa una disminución de la intensidad en la frecuencia de vibración del Si-O y un corrimiento hacia al rojo de  $21 \text{ cm}^{-1}$  con respecto al cuarzo virgen. Este corrimiento se debe a que la frecuencia de oscilación se modifica, debido a la fuerza de entrada del Cu sobre el Si-O (Henderson *et al.*, 1995).

La implantación de iones de Cu en cuarzo fundido causa tres efectos principalmente en el espectro de reflexión a la mitad del infrarrojo: **1)** hay una disminución notable en la intensidad de los picos de reflectancia de la muestra de referencia (centrados en  $1122$  y  $1236 \text{ cm}^{-1}$ ), **2)** las guías muestran un corrimiento al rojo de  $21 \text{ cm}^{-1}$  con respecto al pico de referencia centrado en  $1122 \text{ cm}^{-1}$ , **3)** aparición de una nueva banda que aparece como un hombro en  $\sim 980 \text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado, no se obtuvieron cambios en el espectro del lejano infrarrojo. Estos cambios espectrales están en buen acuerdo con los reportados por Henderson *et al.* (1995), donde los resultados indican que el Cu implantado en el cuarzo

fundido, es incorporado como Cu elemental. A continuación se muestra la tabla IV con la posición de los picos obtenidos y la asignación o efecto al cual se deben éstos.

**Tabla IV.** Posición de los picos de reflectancia obtenidos al caracterizar las muestras 5 y 6, guías de onda planas por implantación de iones de Cu, con dosis de implantación mínima y máxima, respectivamente.

<b>Tipo de material</b>	<b>Posición del pico Obtenido (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Posición del pico en la literatura (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Asignación</b>
Referencia (cuarzo fundido sin guías)	1122	1124	<i>stretching vibration</i> Si-O-Si ó frecuencia de vibración
Guías de onda planas por implantación de iones de Cu	1101	1117	<i>stretching vibration</i> Si-O-Si ó frecuencia de vibración

## IV.2.6 Luminiscencia

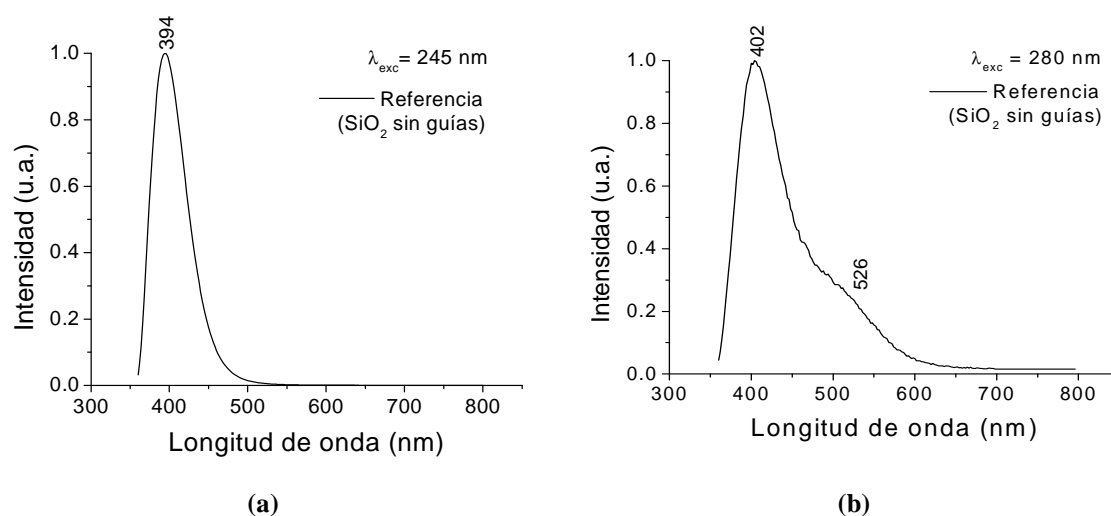
La caracterización de luminiscencia por medio de las técnicas de espectrofluorometría y micro Raman en volumen se realizó para las guías de onda de canal de Cu y Au y las guías de onda planas de Cu con dosis mínima y máxima.

### IV.2.6.1 Análisis de luminiscencia por espectrofluorometría

Las muestras al ser implantadas por iones, presentan inestabilidad en la estructura de la red, los cuales son sensibles a la excitación (Karali *et al.*, 2005). La región de excitación al llevar a cabo el análisis de luminiscencia por espectrofluorometría, fue de: 225 a 320 nm, con incrementos de 5 nm. En otros estudios, las longitudes de excitación utilizadas se encuentran dentro de este rango (Oliver *et al.*, 2001; Fujimoto y Nakatsuka,

1997). El rango de detección fue de: 200 a 900 nm y con el fin de disminuir los armónicos de los espectros, se introdujo un filtro de 370nm dentro del espectroflorómetro.

Con la finalidad de determinar los cambios en los espectros de emisión de las guías de onda formadas por implantación de iones de Cu en cuarzo, se obtuvieron los espectros de la muestra de referencia (cuarzo fundido sin guías), los cuales son mostrados en la figura 49.

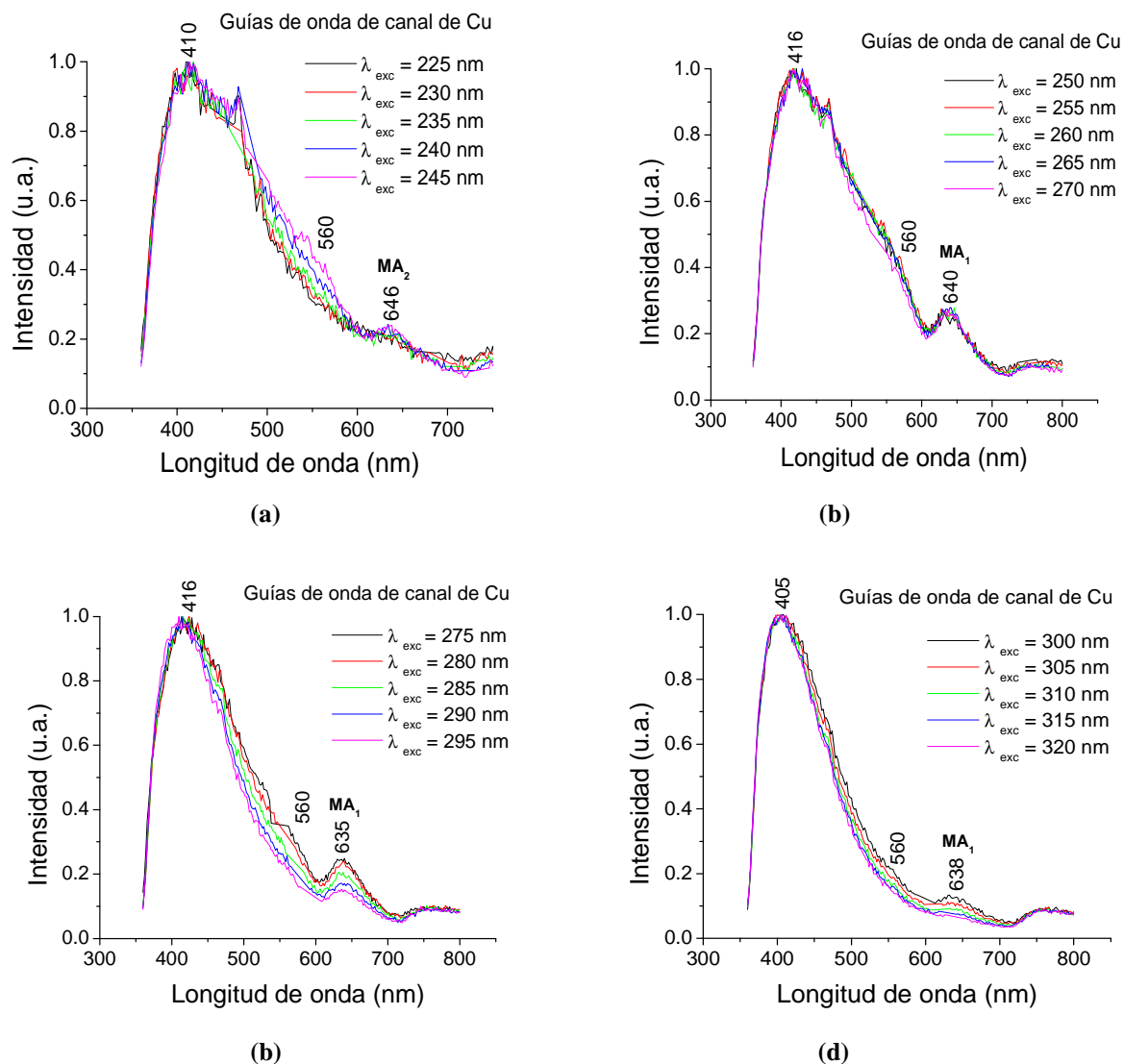


**Figura 49.** Espectros de fotoluminiscencia obtenidos de un cuarzo fundido tomado como referencia (cuarzo fundido). Excitación a (a) 245 y (b) 280 nm.

En la figura 49a se usó la longitud de excitación a 245 nm, debido a que ésta fue observada en el rango de absorción de los centros de color (*centros B<sub>2</sub>*) por Oliver *et al.* (2001), mientras que la de 280nm (figura 49b) está en el rango de longitudes de excitación usadas en trabajos previos (Fujimoto y Nakatsuka, 1997). Además con éstas dos longitudes de excitación, las bandas de emisión están mejor definidas y presentan mejor información (*espectros de emisión óptimos*).

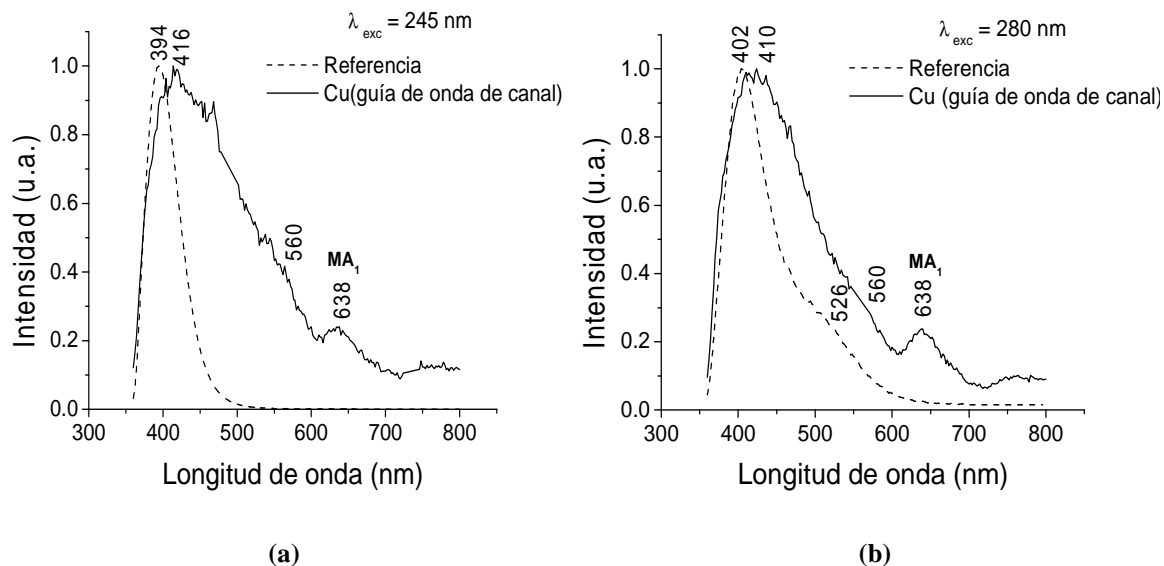
## Espectroscopía de luminiscencia de guías de onda de canal de Cu

A continuación, en la figura 50, se muestran los espectros de emisión obtenidos de la muestra 4 (guía de onda de canal por implantación de iones de Cu), para longitudes de onda de excitación de un rango de 225 a 320 nm con incrementos de 5 nm.



**Figura 50.** Espectros de fotoluminiscencia obtenidos al analizar la muestra 4 (guía de onda de canal por implantación de iones de Cu). La excitación se realizó con incrementos de 5 nm de (a) 225 nm a 245 nm, (b) 250 nm a 270 nm, (c) 275 nm a 295 nm y de (d) 300 nm a 320 nm.

De las gráficas de la figura 50, los espectros de emisión que muestran mejor información son aquellos en los que las longitudes de excitación fueron de 245 nm y 280 nm. A continuación, en la figura 51, se muestran estos espectros junto con el espectro de emisión de la muestra de referencia.



**Figura 51.** Espectros de emisión óptimos de la muestra 4 (guía de onda de canal por implantación de iones de Cu) comparados con los espectros de emisión de la muestra de referencia. La excitación se realizó a (a) 245 nm y (b) 280 nm.

Los espectros de fotoluminiscencia de las nanopartículas de Cu en la matriz de cuarzo fundido ( $SiO_2$ ) han sido estudiados a temperaturas de 293 °K. En un estudio (Yeshchenko *et al.*, 2007) se han analizado los espectros de fotoluminiscencia del cuarzo virgen antes y después de someterse a tratamientos térmicos. Se encontró que la fotoluminiscencia de  $SiO_2$  sin tratamiento térmico está localizada principalmente en la región violeta- azul turquesa ( $\lambda = 380$  a 480 nm) con un máximo en **430 nm**, marcado como matriz **M**; en las figuras 50 y 51, se pueden apreciar varias bandas de emisión, las bandas más intensas están centradas en el rango de 405 nm a 416 nm, por tanto son atribuidas a la banda de emisión característica del sustrato de cuarzo fundido, mostrado en la figura 49. Más adelante, en las guías de onda planas se observa un máximo centrado en 438 nm el cual es atribuido a este mismo efecto.

Excitando a 245 nm, observamos una ligera banda en **560 nm**. En otros estudios, se obtiene una banda de emisión centrada alrededor de 560.1 nm asociada al plasmón de superficie, indicando la formación de nanopartículas de  $\text{Cu}^0$ , al igual que en la banda obtenida en espectroscopía de absorción. Se asume que el aumento de la eficiencia de la fotoluminiscencia de estas nanopartículas se debe al acoplamiento del fotón excitante (entrante) y el fotón emitido (saliente) al plasmón de superficie.

La excitación de las partículas metálicas conduce a la excitación del plasmón de superficie (movimiento electrónico coherente) así como los electrones de la banda *d*. La relajación de estos movimientos electrónicos seguidos de la recombinación de los electrones *sp* con huecos en las bandas *d*, conduce a la emisión observada. Así, la banda de emisión en 560 nm de nanopartículas de Cu en la matriz de cuarzo fundido observada en nuestros experimentos se debe a la recombinación de electrones *sp* en la banda de conducción con huecos en la banda de valencia (Yeshchenko, *et al.*, 2006).

En los estudios realizados por Yeshchenko (2007), se utilizaron tratamientos térmicos (293 °K) en las condiciones usadas para la formación de las nanopartículas de Cu, con lo que aparecieron espectros de fotoluminiscencia en la región roja para la muestra antes de ser implantada. Estas bandas fueron asignadas como: **MA<sub>1</sub>** y **MA<sub>2</sub>** (MA: matriz después del tratamiento térmico). Su máximo está localizado en 600 nm y 670 nm. Si utilizáramos tratamientos térmicos en nuestras muestras, bajando la temperatura de 273 °K a 77 °K, tal como lo hizo Yeshchenko (2007), la intensidad de estas bandas disminuiría drásticamente y la banda simple **M** llegaría a ser la dominante en los espectros. El comportamiento de los espectros de fotoluminiscencia descritos, es evidencia de que las bandas MA<sub>1</sub> y MA<sub>2</sub> son causadas por algunos defectos en los centros donde las excitaciones electrónicas pueden ser localizadas. De esta forma podemos decir que las bandas de emisión centradas alrededor de **635 nm a 646 nm** corresponden a estos defectos.

Como la intensidad de estas bandas disminuye en gran parte al disminuir la temperatura, podemos concluir que la emisión de estos defectos en los centros ocurre

solamente en su termoactivación, es decir, ocurre cierta fotoluminiscencia activada térmicamente. Así mismo, el ensanchamiento en algunas bandas de emisión se debe a esta termoactivación.

Al analizar la muestra, hemos observado que la emisión de los picos aparece dentro de ciertos rangos de longitudes de onda, las diferentes posiciones de estos picos puede deberse a la existencia de nanopartículas con diferentes tamaño, pues según Liz-Marzán (2005) aumentando el tamaño de la nanopartícula, hay un corrimiento hacia el rojo. Así mismo, la posición de los picos depende fuertemente de la resonancia del plasmón de superficie (RPS). Según Liao *et al.* (2006) y Dulkeith *et al.* (2004) los picos de fotoluminiscencia pueden moverse a la zona roja de los picos de RPS, solamente cuando la energía de la RPS es suficientemente grande.

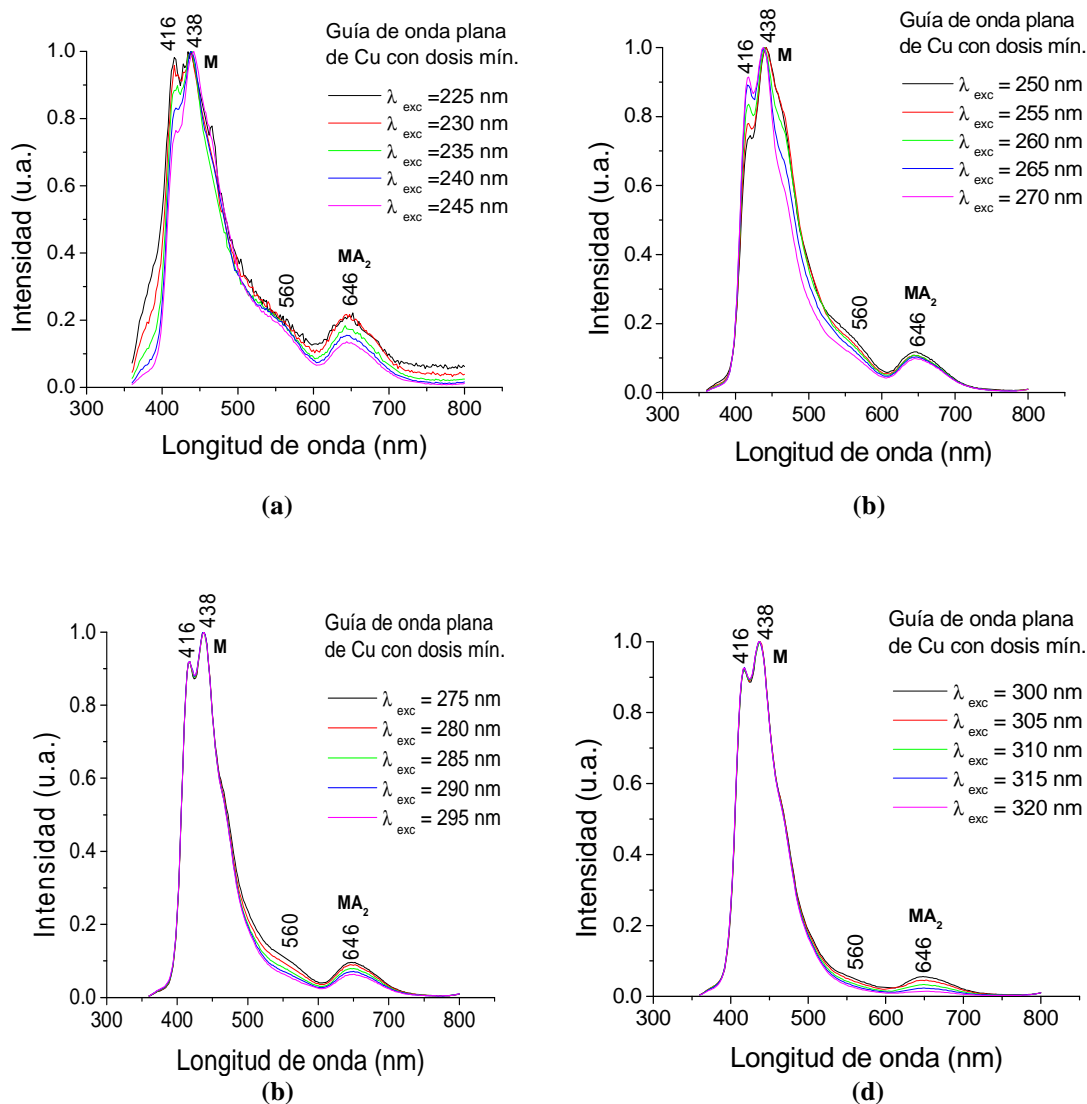
## **Espectroscopía de luminiscencia de guías de onda planas de Cu**

A continuación, se mostrarán los espectros de emisión obtenidos para las guías de onda planas, con dosis mínima y dosis máxima.

### **Luminiscencia de guías de onda planas implantadas con dosis mínima**

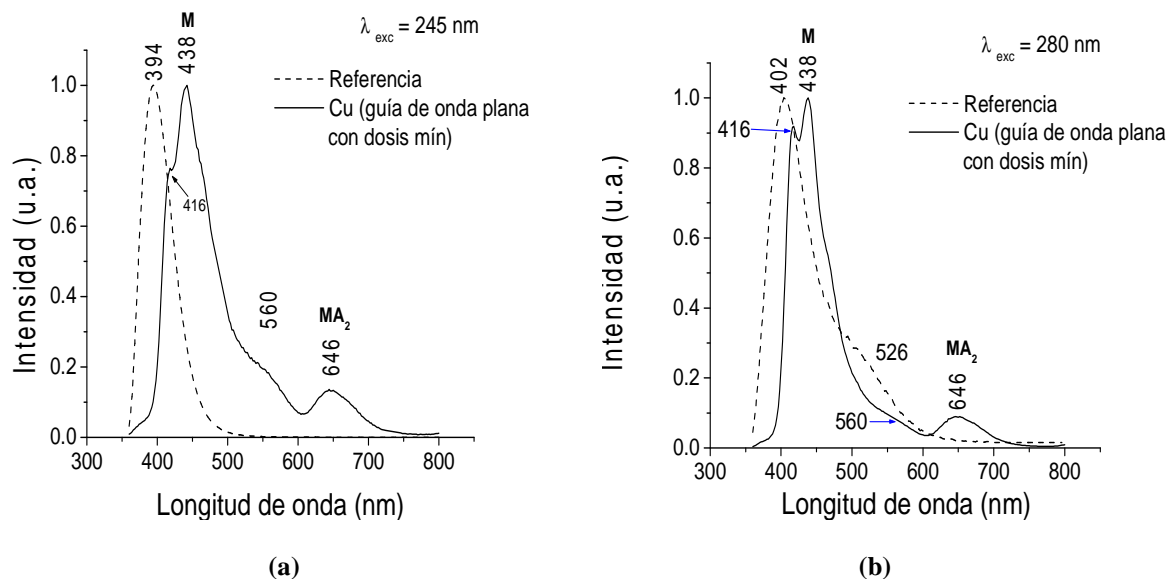
En la figura 52 se muestran los espectros de emisión obtenidos de la muestra 5 (guía de onda plana por implantación de iones de Cu con dosis **mínima** de implantación).





**Figura 52.** Espectros de fotoluminiscencia obtenidos al analizar la muestra 5 (guía de onda plana por implantación de iones de Cu con dosis mínima). La excitación se realizó con incrementos de 5 nm de (a) 225 nm a 245 nm, (b) 250 nm a 270 nm, (c) 275 nm a 295 nm y de (d) 300 nm a 320 nm.

De las gráficas de la figura 52, los espectros que muestran mejor información son aquellos en los que las longitudes de excitación fueron 245 nm y 280 nm. A continuación, en la figura 53, se muestran estos espectros junto con el espectro de emisión de la muestra de referencia.

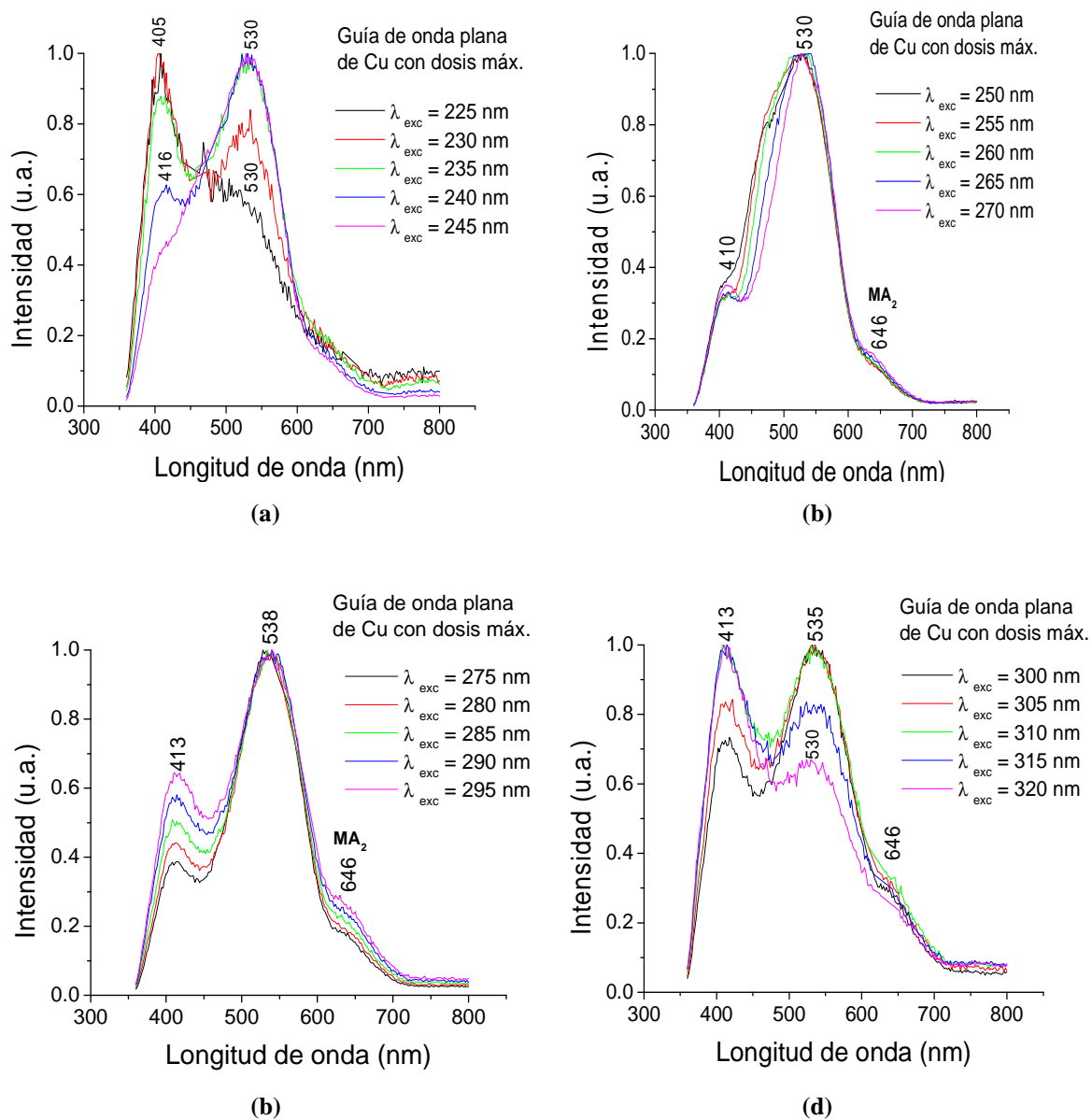


**Figura 53.** Espectros de emisión óptimos obtenidos de la muestra 5 (guía de onda plana por implantación de iones de Cu con dosis mínima) comparados con los espectros de emisión de la muestra de referencia. La excitación se realizó a (a) 245 nm y (b) 280 nm.

Las bandas de emisión obtenidas en la figura 52 están centradas alrededor de  $\lambda = 438$  nm, 560 nm y 646 nm. El pico en **438 nm** es atribuido a la banda de emisión característica del sustrato de cuarzo fundido, tal como se indicó en la luminiscencia obtenida para las guías de onda de canal, mencionadas anteriormente. Así mismo, las bandas de emisión en las longitudes de onda  $\lambda = 560$  nm y **646 nm** son más intensas y están mejor definidas que en las guías de canal, debido a que la implantación en las guías de onda planas es sobre toda la superficie. Estas dos bandas de emisión, son atribuidas a los mismos efectos que en las guías de onda de canal de Cu.

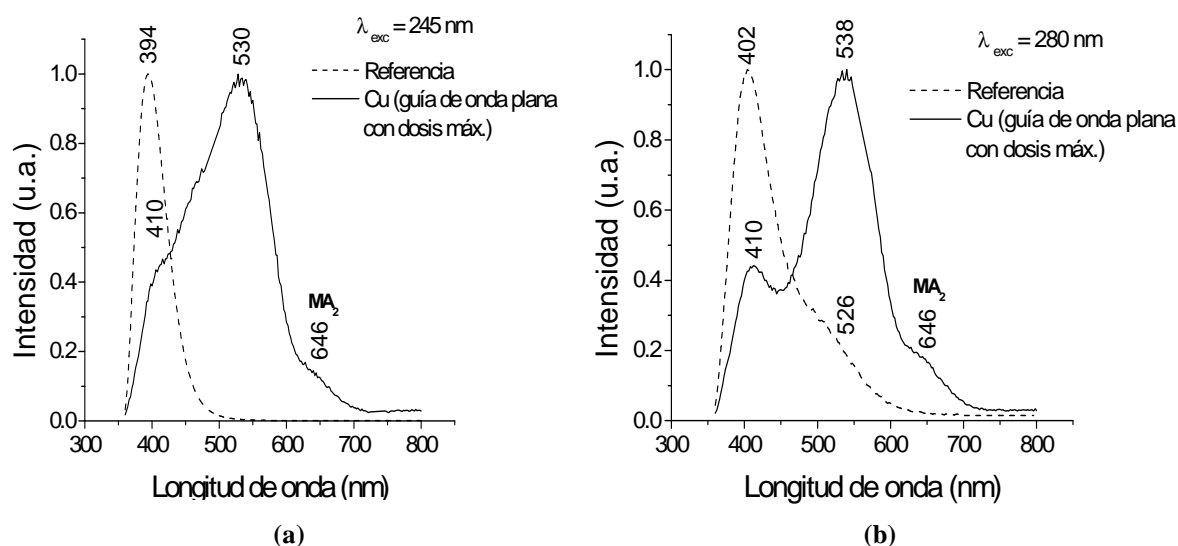
### Luminiscencia de guías de onda planas implantadas con dosis máxima

A continuación, en la figura 54, se muestran los espectros de emisión obtenidos de la muestra 6 (guía de onda plana por implantación de iones de Cu con dosis máxima de implantación).



**Figura 54.** Espectros de fotoluminiscencia obtenidos al analizar la muestra 6 (guía de onda plana por implantación de iones de Cu con dosis máxima). La excitación se realizó con incrementos de 5 nm de (a) 225 nm a 245 nm, (b) 250 nm a 270 nm, (c) 275 nm a 295 nm y de (d) 300 nm a 320 nm.

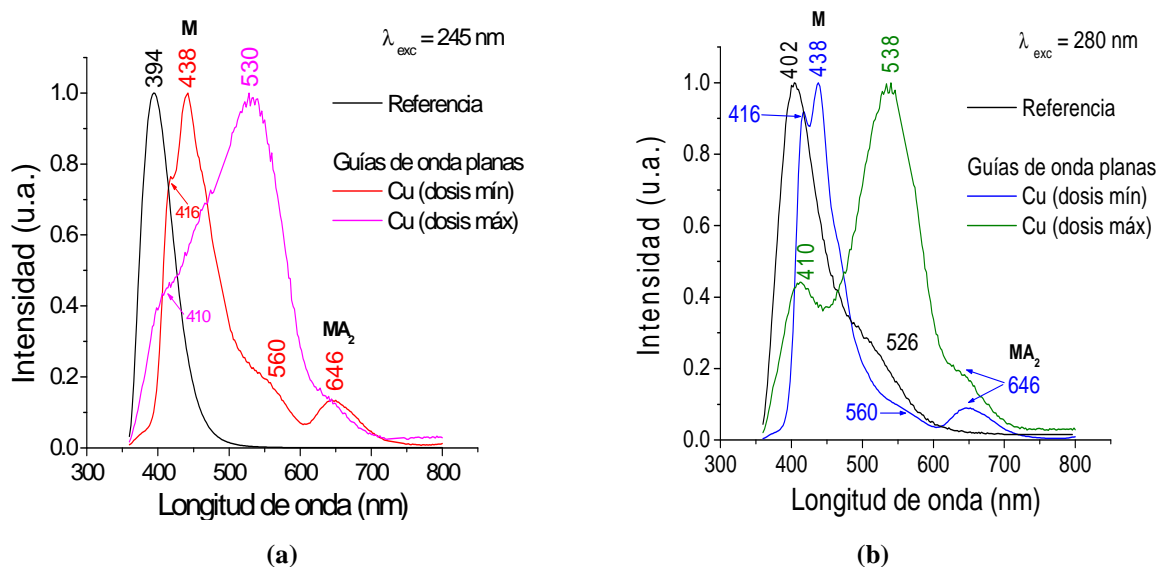
De las gráficas de la figura 54, los espectros que muestran mejor información son aquellos en los que las longitudes de excitación fueron 245 nm y 280 nm, de la misma forma que para los espectros de las muestras 4 y 5. A continuación, en la figura 55, se muestran estos espectros junto con el espectro de emisión de la muestra de referencia.



**Figura 55.** Espectros de emisión óptimos obtenidos de la muestra 6 (guía de onda plana por implantación de iones de Cu con dosis máxima) comparados con los espectros de emisión de la muestra de referencia. La excitación se realizó a (a) 245 nm y (b) 280 nm.

Mooradian (1969), reportó para el Cu, el máximo de la banda de emisión de fotoluminiscencia en **2.114 eV**, esta energía es inferior al máximo de la banda de Cu observada en los espectros de fotoluminiscencia de nuestras muestras **530 nm (2.339 eV)**. La proximidad de estos valores demuestra que la banda de emisión del Cu puede ser atribuida a la emisión de las nanopartículas de Cu tal como se ha justificado anteriormente para la banda de 560 nm.

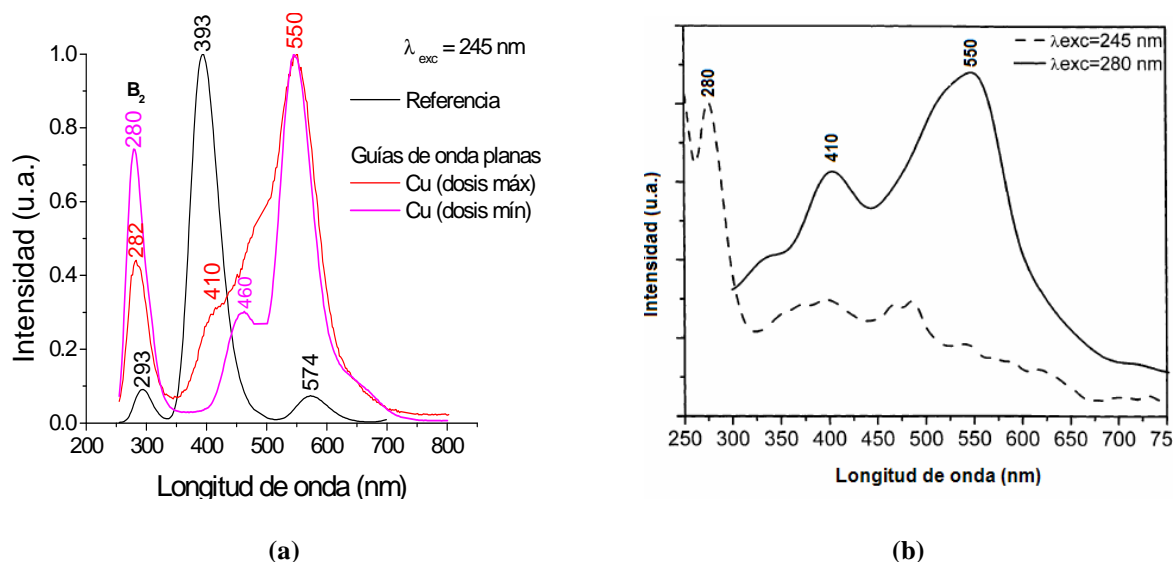
En la figura 56 se muestran los espectros de emisión óptimos de las guías de onda planas de las muestras 5 y 6 con el fin de compararlos.



**Figura 56.** Comparación de los espectros de emisión de las muestra 5 y 6 (guías de onda plana con dosis mínima y dosis máxima), excitando a (a) 245 nm y (b) 280 nm.

Comparando las gráficas anteriores, vemos un desplazamiento en las bandas, cuando hacemos la implantación observamos un corrimiento hacia el rojo, siendo mayor cuando se trata de una dosis máxima. Aumentando la dosis, aumentamos el tamaño de las nanopartículas y como hemos mencionado anteriormente, las partículas más grandes se encuentran en longitudes de onda mayores.

Con la finalidad de ver si había información para longitudes de onda menores a 370 nm, el filtro fue retirado y los resultados son mostrados en la figura 57a, para una longitud de excitación de 245 nm. Se eligió esta excitación ya que fue la que presenta mayor información en los espectros. La figura 57b es tomada de la literatura con el fin de comparar los espectros de emisión.



**Figura 57.** Comparación de los espectros de emisión obtenidos sin utilizar filtro (a) muestras 5 y 6 (guías de onda plana con dosis mínima y dosis máxima, respectivamente) y (b) reportados en la literatura (guías con dosis de implantación:  $5 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>, antes de tratamiento térmico) (Oliver A. *et al.*, 2001). La dosis de implantación para las muestras reportadas en la literatura es mayor que la dosis de la muestra 5 y menor que la dosis de la muestra 6.

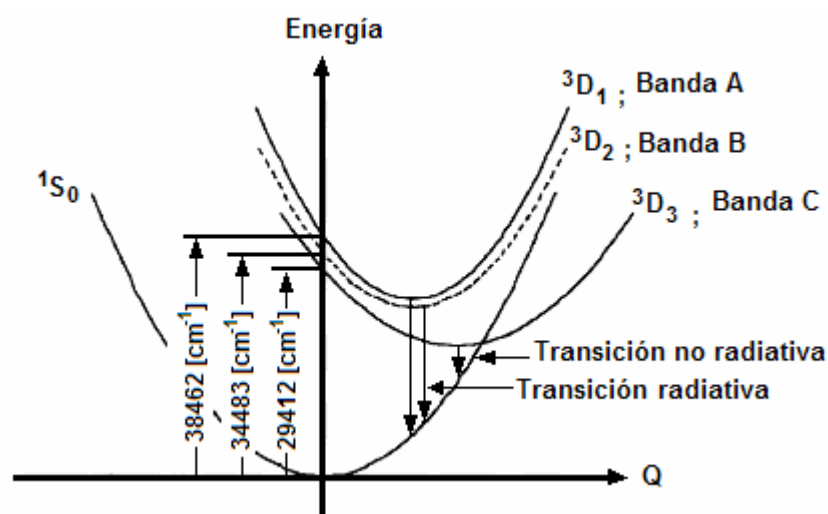
En la figura 57a, hemos observado que al quitar el filtro, la excitación a 245 nm produce una banda de emisión intensa en **280 nm** muy bien definida, la cual está asociada con defectos producidos por la implantación, llamados **centros  $B_2$**  (vacancias con dos electrones) tal como se ha mencionado en la sección IV.2.4 y también es atribuida parcialmente a los iones de Cu metálico y Cu monovalente ( $Cu^+ + Cu^0$ ) implantados en la muestra, antes del tratamiento térmico. También, observamos que al quitar el filtro, los picos de la dosis mínima y máxima coinciden y están centrados alrededor de 550 nm. Las bandas de emisión alrededor de **550 nm** están asociadas a los iones  $Cu^0$  y  $Cu^+$ , que corresponden al plasmón de superficie observado en el espectro de absorción de la figura 40. Con las bandas de emisión observadas alrededor de **280 nm** y **550 nm** podemos distinguir entre la emisión de iones  $Cu^+$  y la emisión de defectos. De esta forma podemos ver que los iones  $Cu^+$  y centros deficientes de oxígeno coexisten.

Con las longitudes de onda de excitación de **245 nm** y **280 nm**, hemos podido asignar las bandas de emisión obtenidas a diversos fenómenos. En otros trabajos (Oliver *et*

*al.*, 2001), las longitudes de onda de excitación (245 nm y 280 nm) utilizadas, se seleccionaron así porque fueron observadas en el rango de absorción de los centros B<sub>2</sub>. Adicionalmente, la banda en 280 nm está en el rango de longitudes de onda de excitación usadas en trabajos previos (Fujimoto y Nakatsuka, 1997).

#### IV.2.6.2 Sección transversal de emisión estimulada

La banda amplia de luminiscencia, extendiéndose en el rango visible, hacen a estos sistemas de considerable interés para obtener materiales láser de estado sólido (Oliver *et al.*, 2001). A continuación, se muestra un diagrama que representa los niveles energéticos del cobre monovalente (Cu<sup>+</sup>) en SiO<sub>2</sub>. Se asocia Cu<sup>+</sup> a los espectros obtenidos anteriormente, debido a que el material utilizado como sustrato es el cuarzo fundido (SiO<sub>2</sub>), vidrio cuyo ensanchamiento es heterogéneo debido a la estructura de su red. Por tanto, se utilizarán los niveles del diagrama de la figura 58.



**Figura 58.** Diagrama de los niveles energéticos del cobre monovalente (Cu<sup>+</sup>) en SiO<sub>2</sub>.  $3D_1$ ,  $3D_2$  y  $3D_3$  corresponden a las bandas A, B y C, respectivamente. La figura no está a escala.

En los espectros de la figura 57a aparecen más bandas, debido al desdoblamiento de los niveles de Stark. Por ejemplo, cada término es dividido o desdoblado como sigue:  $^1D_2$  se desdobra en 5 niveles y para el caso de  $^3D_{3,2,1}$  en 7, 5, 3, respectivamente (ver apéndice C). Las bandas están superpuestas, por tanto, sólo se aprecian algunas (Fujimoto, Yasushi y Nakatsuka, Masahiro; 1997).

Un parámetro importante en la caracterización de una transición, es la **sección transversal de emisión estimulada** ( $\sigma_{est}$ ). Para identificar este parámetro, es necesario llevar a cabo el análisis del cambio de población en los niveles energéticos, causado por procesos radiativos (Verdeyen, 1995). A continuación presentamos la ecuación que caracteriza a la sección transversal:

$$\sigma_{est}(\nu) = \frac{A_{21}c^2}{8\pi\nu^2n^2}g(\nu) = \frac{\lambda^2}{8\pi n^2 t_{sp}}g(\nu), \quad (25)$$

donde  $A_{21} = 1/t_{sp}$  es el coeficiente de Einstein para la emisión espontánea,  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío,  $g(\nu)$  es el perfil de línea,  $\nu$  es la frecuencia de la luz,  $\lambda = c/\nu$  es la longitud de onda de la luz en el vacío,  $n$  es el índice de refracción del material y  $t_{sp}$  es la vida media del estado excitado que incluye todas las formas posibles de decaimiento. El desarrollo para obtener la ecuación 25, es mostrado en el apéndice D.

El espectro de luminiscencia  $I(\lambda)$  puede ser utilizado para calcular el perfil de línea  $g(\nu)$  de las transiciones. En este caso, los perfiles de las transiciones  $^1S_0 \rightarrow ^3D_1$  y  $^1S_0 \rightarrow ^3D_2$  (ver figura 58) (~ 440 a 650 nm) se obtuvieron del espectro de luminiscencia usando la siguiente relación (Krupke *et al.*, 1986):

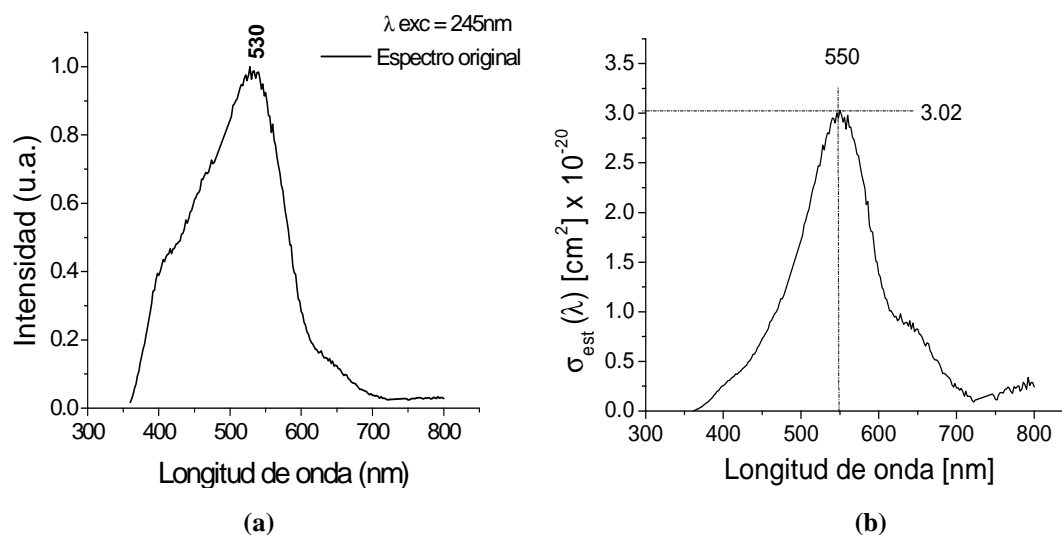
$$g(\nu) = \frac{\beta}{c} \frac{\lambda^3 I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda}, \quad (26)$$



donde  $\beta$  es la razón de ramificación entre los estados y se considera igual a 1, debido a que sólo se obtuvo una sola emisión;  $I(\lambda)$  es la intensidad de la luminiscencia, medida en unidades de potencia por intervalo de longitud de onda y  $c$  es la velocidad de la luz en el espacio libre.

Al sustituir la ecuación 26 en la ecuación 25 se obtiene la sección transversal de emisión estimulada  $\sigma_{\text{est}}(\lambda)$  en términos del espectro de luminiscencia (Flores Romero, 2008).

Para calcular la sección transversal de los espectros obtenidos experimentalmente, se utiliza el programa de cómputo MATLAB, considerando ciertos parámetros. Los índices de refracción fueron calculados en trabajos previos (Valles Gómez, 2004), como  $n = 1.4755$  para la muestra 6 (guía de onda plana por implantación de iones de Cu con dosis máxima). La longitud de onda central ( $\lambda$ ) del espectro de la banda de emisión, corresponde al pico alrededor de **530 nm** del espectro de la figura 55, cuyo ancho de banda es de 148 nm. El tiempo de vida media utilizado fue de  $35\mu\text{s}$  que corresponde a una concentración de 500 ppm (Fujimoto y Nakatsuka, 1997). En la figura 59, la gráfica muestra la sección transversal de emisión estimulada,  $\sigma_{\text{est}}$ , como función de la longitud de onda, obtenida para la muestra 6.

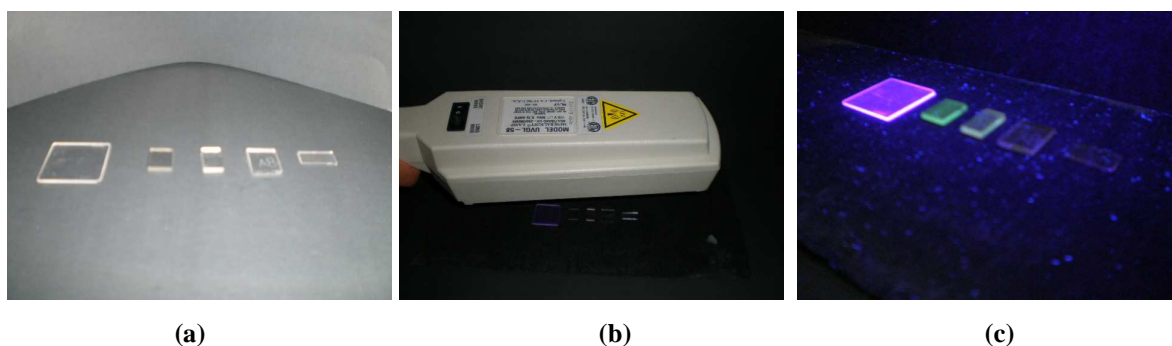


**Figura 59.** (a) Gráfica del espectro de fotoluminiscencia original y (b) sección transversal de emisión estimulada como función de la longitud de onda, de la muestra 6.

En la figura 59, la sección transversal de emisión estimulada correspondiente al pico de 530 nm, es de  $3.02 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  aproximadamente. Este valor es comparable a la sección transversal,  $\sigma_{\text{est}} = 2.27 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , obtenida en vidrios láser de  $\text{SiO}_2$  dopados con  $\text{Cu}^+$  (Sawczak *et al.*, 2001).

Al realizar investigaciones para aplicaciones de láser, utilizando vidrio sol-gel implantado con iones de Cu, Sawczak M. *et al.* (2001) encontró una fuerte banda de luminiscencia centrada alrededor de 540 nm, similar a la banda de emisión de 530 nm obtenida en nuestros experimentos y cuya gráfica fue mostrada en la figura 55 y posteriormente en la figura 58 para el cálculo de su sección transversal. Ambos picos de emisión tienen el mismo ancho de banda (FWHM) de 100 nm. Las características espectrales del pico de emisión reportado en la literatura indica un posible potencial de emisión láser (Sawczak M. *et al.*, 2001). Por lo tanto, llegamos a la conclusión de que estas guías pueden presentar un fuerte potencial de emisión láser y como trabajo futuro se pretende someter las muestras a tratamientos térmicos, con el fin de mejorar los resultados y al mismo tiempo optimizar el desempeño láser.

A continuación, en la figura 60, se muestran las imágenes obtenidas al iluminar las muestras, utilizando una lámpara UV modelo UVGL-58. Donde se observa que efectivamente la muestra 6 presenta mayor luminiscencia.



**Figura 60.** Imágenes de las muestras (a) antes de ser iluminadas, (b) posición en la que fueron iluminadas y (c) muestras iluminadas con longitud de onda corta, utilizando una lámpara UV modelo UVGL-58.

En las imágenes de la figura 60, la luminiscencia verde observada es más intensa en las guías de onda planas que en las guías de canal, debido a que están en un área mayor. Además, la muestra 6 cuya banda de emisión fue observada alrededor de 530 nm, es la que presenta mayor luminiscencia, al haber sido implantada con mayor dosis.

La implantación de iones de Cu en SiO<sub>2</sub> induce nanopartículas metálicas, deforma la red y altera el comportamiento de la luminiscencia. Esto indica que la formación de la banda verde en el espectro de luminiscencia en una matriz de SiO<sub>2</sub> es atribuido a defectos intrínsecos en la red del oxígeno como resultado de la implantación de los iones de Cu. Con frecuencia se ha considerado que la presencia del ion de Cu produce señales verdes en un gran número de aislantes.

La banda de emisión del Cu en el espectro de fotoluminiscencia, es causada por la recombinación radiativa de los electrones de la banda de conducción con huecos en la banda de valencia (Yeshchenko, *et al.*, 2006).

Sin embargo, los iones de Cu, cuando son integrados en aislantes, usualmente dan lugar a fotoluminiscencia con características fuertemente dependientes del sustrato (Oliver *et al.*, 2001). Por tanto, es importante notar que la luminiscencia no puede surgir directamente del Cu, pero puede implicar una transferencia de corta duración, de un electrón de un oxígeno vecino o vacancia de oxígeno al ion de Cu, por tanto, la señal de luminiscencia viene de un defecto intrínseco estabilizado por el Cu (Karali *et al.*, 2005).

Las caracterizaciones de luminiscencia muestran que las propiedades ópticas, están principalmente influenciadas por la resonancia del plasmón de superficie (RPS) de los electrones de la banda de conducción, donde la frecuencia no sólo está determinada por la naturaleza del metal, sino que también por varios parámetros, tales como: el tamaño y forma de la partícula, la presencia de una capa sobre la superficie de la partícula y/o las propiedades dieléctricas del medio circundante. Además, fue encontrado que la resonancia del plasmón de superficie (RPS) en estos compuestos, ejerce una fuerte influencia sobre la

posición de los picos de fotoluminiscencia, ya que es observado que la posición de los picos cambia dependiendo de la longitud de onda de excitación, teniendo poco efecto en la intensidad de los picos (Liao *et al.*, 2006).

Por otra parte, el aumento de la eficiencia de la fotoluminiscencia de nanopartículas de Cu se debe al acoplamiento del fotón excitante (entrante) y el fotón emitido (saliente) al plasmón de superficie. El efecto de eficiencia aumenta en las partículas pequeñas debido a que los fotones se acoplan al plasmón de superficie. Esto es, el aumento de la eficiencia de fotoluminiscencia con la disminución del tamaño de las nanopartículas de Cu, se debe a la gran eficiencia de la luz de excitación entrante y la luz de emisión saliente por el acoplamiento de la luz al plasmón de superficie (Yeshchenko, *et al.*, 2006).

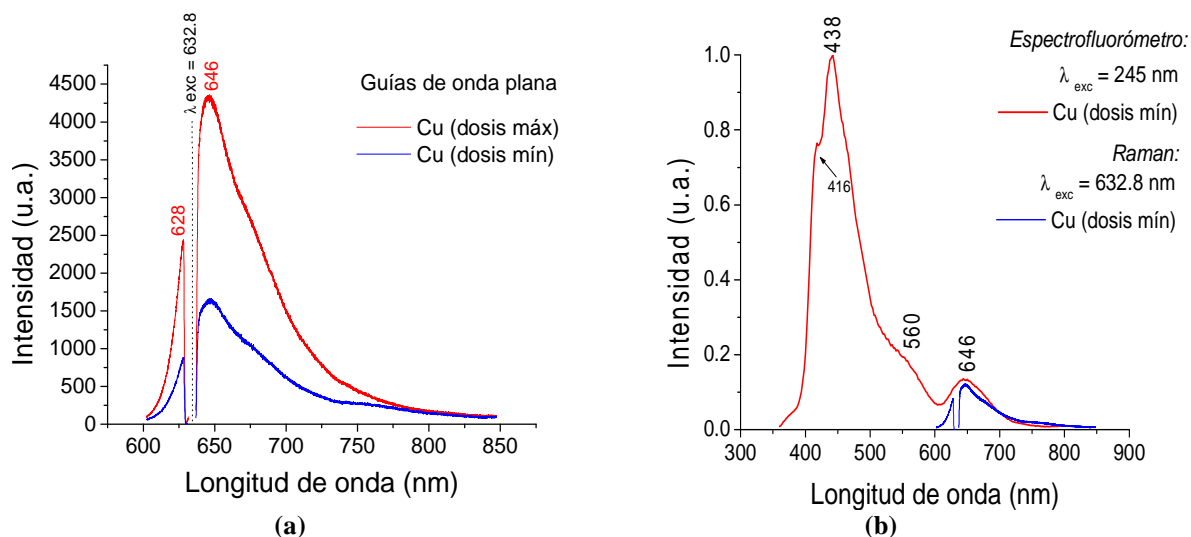
Así mismo, para obtener una intensidad de fotoluminiscencia alta es importante tener una concentración de Cu conveniente y un control del estado químico de los iones implantados. El estado químico de los iones implantados en SiO<sub>2</sub> depende de la concentración local y del proceso de transporte de los iones implantados. En la implantación de iones, la distribución del dopante ocurre en una región bien definida y es controlada por la dosis y energía del ion. En este proceso, los defectos de la matriz inducidos por la implantación de iones juegan un papel importante. Los principales defectos producidos durante la implantación son centros deficientes de oxígeno. Por tanto, es importante distinguir la emisión del Cu<sup>+</sup> de los defectos (Oliver *et al.*, 2001).

En estudios con tratamientos térmicos, Oliver *et al.* (2001), obtuvo que sometiendo la muestra implantada a una temperatura de 600 °C, la banda de emisión a 280 nm desaparece y aparece una nueva banda de absorción en 220 nm, pero esta última banda no puede estar asociada ni con los centros con vacancias de oxígeno ni con los iones de Cu<sup>+</sup>. Para otros tratamientos a 600 y 900 °C, empiezan a desarrollarse otras bandas. Estas bandas aparecen cuando se implantan iones metálicos y están relacionados a la presencia de defectos en la matriz de SiO<sub>2</sub>. Por lo tanto es importante atribuir adecuadamente los diversos efectos a las bandas que se obtengan, después de los tratamientos térmicos (Oliver *et al.*, 2001).

## IV.2.7 Espectroscopía Raman en volumen

Al igual que con el espectrofluorómetro, en el que la fuente de excitación fue con UV, con Raman fue posible ver el efecto de fotoluminiscencia, utilizando un láser de He-Ne (632.8 nm) como luz de bombeo. Sabiendo que la zona del láser es desde  $-50 \text{ cm}^{-1}$  a  $50 \text{ cm}^{-1}$  ( $630.8 \text{ nm}$  a  $634.8 \text{ nm}$ ) aproximadamente, los espectros deben ser analizados de la siguiente manera: primero se analizan las frecuencias menores a la zona del láser ( $-800 \text{ cm}^{-1}$  a  $-100 \text{ cm}^{-1}$ ) y posteriormente las frecuencias mayores a ésta ( $100 \text{ cm}^{-1}$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ ). Finalmente son mostrados los espectros completos.

En la siguiente figura (figura 61a) se presentan los espectros de luminiscencia obtenidos para las guías de onda planas de Cu con dosis máxima y mínima. Los resultados son presentados en longitud de onda vs. intensidad, para interpretar mejor los resultados y con el fin de compararlos con los resultados obtenidos con el espectrofluorómetro (figura 61b).



**Figura 61.** (a) Comparación de los espectros de fluorescencia detectada en el sistema micro Raman, de las guías de onda plana con dosis mínima y dosis máxima. (b) Comparación de espectros de luminiscencia normalizados, analizados con espectrofluorometría y Raman.

En la figura 61a, se observa que el espectro de la guía con dosis máxima, muestra mayor intensidad, tal como fué presentado en la figura 60 al ser iluminadas por la lámpara UV del espectrofluorómetro. Por otro lado, en el espectro aparece una banda de emisión centrada alrededor de 646 nm, el cual es el mismo pico obtenido al analizar las muestras con el espectrofluorómetro, que ha sido atribuido a defectos en los centros. Para corroborar estos resultados, en la figura 61b se presentan los espectros de luminiscencia obtenidos con espectrofluorometría y con el sistema micro Raman.

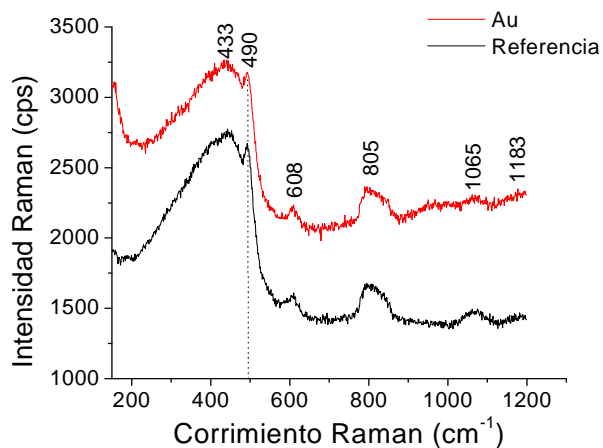
Al parecer, no hay duda de que la banda que vemos con el sistema micro Raman, es la misma que la obtenida en el espectrofluorómetro, para el caso de las guías de onda planas con implantación de iones de Cu (muestras 5 y 6). En el caso de las guías de onda de canal con Cu (muestra 4), no se definen bien los espectros y para la guía de onda de canal con Au (muestra 3) no se observa fotoluminiscencia.

#### **IV.2.7.1 Espectroscopía Raman de nanopartículas**

Dentro de la matriz, las moléculas O-Si-O están ligadas y presentan cierta frecuencia de vibración y/u oscilación antes de que le sean implantados iones o partículas de otro material. La implantación de iones, es decir, el introducir partículas al sustrato, modifica la frecuencia de vibración de alguna forma. Por tanto, se observaran cambios en el espectro, quizás sean ligeros, pero esos son los que deben analizarse, en realidad son corrimientos y/o aumento en la amplitud.

En ésta sección, se presentan resultados de la intensificación de las bandas vibracionales Raman de moléculas absorbidas en la superficie por las distintas partículas de cada una de las muestras, estos es, moléculas absorbidas en la superficie por partículas metálicas coloidales de Cu, Au o Ag.

El arreglo utilizado, así como el procedimiento para llevar a cabo el análisis Raman, fue presentado en la sección III.2.2.5 del capítulo III. El espectro Raman de la muestra de referencia (muestra de cuarzo fundido sin guías) y espectro de la muestra 3 (guías de onda de canal por implantación de iones de Au) son mostrados en la figura 62, con el fin de compararlos y ver si ocurre un cambio en el espectro después de la implantación.

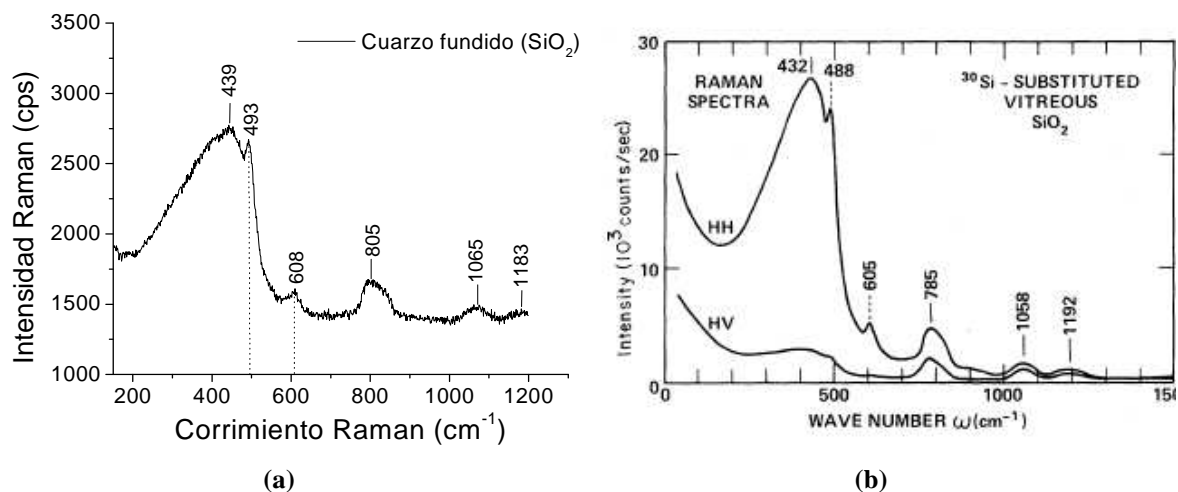


**Figura 62.** Espectros Raman obtenidos mostrando la referencia y la muestra 3 (guías de onda de canal por implantación de iones de Au).

Después de llevar a cabo el análisis por espectroscopía Raman, los espectros de referencia y el de la muestra implantada son similares, por lo tanto no se obtuvo información, para ello tendría que haber un corrimiento en los espectros. Sin embargo, con el espectro obtenido de la muestra de referencia y con datos de trabajos previos (Galeener, F.L. y Geissberg A. E., 1983), se pudo analizar la matriz vítrea del cuarzo fundido ( $\text{SiO}_2$ ), utilizado como sustrato.

Los isótopos, son elementos químicos que tienen el mismo número atómico pero distinta masa atómica, porque tienen distinto número de neutrones. Los isótopos se subdividen en isótopos estables y no estables. Su estabilidad se debe al hecho de que tienen un decaimiento radiactivo extremadamente largo. Los isótopos se denotan por el símbolo químico del elemento correspondiente y el número de nucleones se añade como superíndice a la izquierda de éste, por ejemplo:  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{30}\text{Si}$ .

Galeener, F.L. y Geissberg A. E. (1983), reportan el espectro Raman de una matriz vítrea de  $\text{SiO}_2$  enriquecida con los isótopos más estables del Si ( $^{28}\text{Si}$  y  $^{30}\text{Si}$ ), obteniendo una matriz vítrea  $^{28}\text{SiO}_2$  con un 99.9% de  $^{28}\text{Si}$  y otra matriz  $^{30}\text{SiO}_2$  con un 95.2% de  $^{30}\text{Si}$ . En la figura 63a se muestra el espectro Raman obtenido en nuestros experimentos y en la figura 63b los espectros Raman obtenidos en la literatura.



**Figura 63.** Espectros Raman de cuarzo fundido: (a) experimentales mostrando la muestra de referencia (cuarzo fundido) y (b) tomados de la literatura (Galeener, F.L. y Geissberg A. E., 1983), donde HH y HV indican polarización horizontal y polarización vertical, respectivamente.

Para efectos de comparación, en la tabla V mostraremos los picos observados tanto en la literatura como los obtenidos en nuestros experimentos.

**Tabla V.** Comparación de las posiciones (en  $\text{cm}^{-1}$ ) observadas con las características espectrales de las matrices vítreas  $^{30}\text{SiO}_2$  y  $^{28}\text{SiO}_2$ .

Etiqueta	Origen de la característica	Picos obtenidos en la literatura		Picos obtenidos experimentalmente	Isótopo asignado a los picos obtenidos
		$^{30}\text{SiO}_2$	$^{28}\text{SiO}_2$		
w <sub>1</sub>	red	432	440	<b>439</b>	$^{28}\text{Si}$
w <sub>3</sub>	red	785	804	<b>805</b>	$^{28}\text{Si}$
w <sub>4</sub>	red	1058	1065	<b>1065</b>	$^{28}\text{Si}$
w <sub>5</sub>	red	1192	1202	<b>1183</b>	$^{30}\text{Si}$
D <sub>1</sub>	defecto	488	491	<b>493</b>	$^{28}\text{Si}$
D <sub>2</sub>	defecto	605	605	<b>608</b>	$^{28}\text{Si}$ y $^{30}\text{Si}$



En la tabla V observamos que en los espectros obtenidos en la literatura existen corrimientos del orden de  $10 \text{ cm}^{-1}$  con lo cual pudimos identificar que isótopos contiene nuestra muestra. En esta tabla se ha asignado el isótopo que corresponde a cada pico. Las etiquetas están agrupadas de acuerdo a su origen físico: red o defecto. Los picos de la red son etiquetados como  $W_i$  y marcados por líneas sólidas en la figura 63, mientras que los defectos son marcados con líneas punteadas y etiquetados como  $D_1$  y  $D_2$ . Los defectos  $D_1$  y  $D_2$  son asignados como los “modo de vibración SS” (*SS breathing mode*) o movimiento de los átomos de oxígeno en una red de anillos tipo cuadruplete (defectos  $D_1$ ) y una red de anillos tipo triplete (defectos  $D_2$ ).

De la tabla V hemos obtenido que nuestra muestra de cuarzo fundido (figura 63a), presenta dos isótopos ( $^{28}\text{Si}$  y  $^{30}\text{Si}$ ). Podemos decir que estos isótopos se mantienen antes y después de ser implantada la muestra, ya que observando la figura 62, la muestra implantada con Au, contiene los picos en las mismas posiciones. Por otro lado, vemos que el origen de los picos se debe tanto a la estructura de la red, como a los defectos producidos por los movimientos de los átomos de oxígeno dentro de ella.

Por otra parte, la espectroscopía Raman de baja frecuencia es el instrumento utilizado frecuentemente para la determinación del tamaño de nanopartículas. Muchos trabajos se han enfocado en nanopartículas metálicas, integradas dentro de matrices transparentes, donde los picos Raman encontrados, son atribuidos a modos confinados en partículas homogéneas. Las energías de estos eigenmodos de vibración, dependen de las propiedades elásticas del material (velocidades longitudinales y transversales) y también son función del diámetro de la partícula.

En un modelo simplificado que considera las vibraciones de una partícula libre, homogénea y elástica, sólo se esperan dos tipos de modos acústicos para que estén activos en Raman. Estos modos son: el modo simétrico esferoidal (llamado " modo de vibración") etiquetado como  $l = 0$  y el asimétrico cuadrupolar  $l = 2$ . La clasificación de estos modos es realizada siguiendo el grupo de simetría de una esfera, con los índices  $l$  y  $m$  equivalentes a

los armónicos esféricos  $Y_{lm}$ . Las frecuencias de modo de vibración esferoidales  $\omega_0$  y quadrupolar  $\omega_2$ , son expresadas como sigue:

$$\omega_0 = A_0 \frac{V_L}{dc} \quad (27)$$

y

$$\omega_2 = A_2 \frac{V_T}{dc}, \quad (28)$$

donde  $\omega_0$  y  $\omega_2$  son las frecuencias de los modos, con  $l = 0$  y  $l = 2$ ;  $V_L$  y  $V_T$  son las velocidades longitudinales y transversales;  $A_0$  y  $A_2$  son los coeficientes de proporcionalidad que dependen del momento angular  $l$ , el número armónico  $n$  y la razón entre las velocidades longitudinales y transversales;  $c$  es la velocidad de luz en el vacío y  $d$  es el diámetro de la esfera en vibración (Yeshchenko *et al.*, 2006).

En los estudios hechos por Yeshchenko *et al.* (2006), los tamaños de las nanopartículas, fueron obtenidos con la posición de los picos Raman a baja frecuencia utilizando espectroscopía Raman. Estos tamaños fueron justificados con el tamaño de las nanopartículas encontradas por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), cuyos resultados fueron similares.

Desde el punto de vista tecnológico, con la espectroscopía Raman a baja frecuencia, es decir con un rango de detección de  $0 \text{ cm}^{-1}$  a  $250 \text{ cm}^{-1}$ , se pueden analizar nanopartículas y calcular su tamaño de acuerdo a las fórmulas anteriores. Sin embargo, debido a que el sistema micro Raman que utilizamos en nuestra caracterizaciones no cuenta con este rango de detección (baja frecuencia), no fue posible calcular el tamaño de la nanopartículas formadas en nuestras guías de onda.

Con las caracterizaciones realizadas, podemos observar las propiedades ópticas de estas guías de onda. Las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas están dominadas

por una oscilación colectiva de electrones de conducción en resonancia con la radiación electromagnética incidente.

Hemos visto que el tamaño de las nanopartículas metálicas puede ser calculado a través del espectro de absorción y a través de Raman a baja frecuencia. Esta técnica presenta ventajas respecto a la tradicional técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), ya que: **1)** TEM es un instrumento caro, **2)** La preparación de las muestras es en algunos casos imposible (coalescencia), **3)** Cuando es posible prepararlas, en algunos casos aparecen partículas deformadas por el proceso de secado, **4)** El procedimiento de conteo consume mucho tiempo y **5)** Los métodos ópticos presentan mejor muestreo estadístico.

Las mediciones de microscopía de fuerza atómica (AFM), también pueden ser usadas para estimar los tamaños de nanopartículas metálicas sintetizadas por energías bajas de implantación de iones, pero sólo en el caso cuando las partículas aparecen sobre la superficie (Popok *et al.*, 2005).

Por otro lado, las nanopartículas de metales nobles como Au, Ag, y Cu, dopadas en materiales dieléctricos, han recibido un fuerte interés en sus propiedades ópticas no lineales debido a susceptibilidad óptica no lineal muy grande (Liao *et al.*, 1997 y Mamanaka *et al.*, 2004).

## CAPÍTULO V

---

### CONCLUSIONES

---

En este trabajo de tesis se realizó un estudio teórico y experimental sobre las nanopartículas metálicas formadas en guías de onda ópticas obtenidas por implantación de iones de *Au*, *Cu* y *Ag* en cuarzo fundido. En esta sección se presentan las principales conclusiones de este estudio.

Se obtuvieron guías de onda ópticas planas por medio de la implantación de iones de: a) *Ag* con una dosis de  $1 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup> y energía de 6-8 MeV y b) *Cu* con dosis de  $2 \times 10^{15}$  y  $8 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup> y energía de 3 MeV. Además, se fabricaron guías de onda de canal por medio de la implantación de iones de: a) *Cu* con una dosis de  $1.0-1.5 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup> y energía de 3 MeV y b) *Au* con una dosis de  $0.1-2.0 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup> y energía de 2 a 12 MeV.

Estudios de microscopía electrónica de las guías de onda de canal de *Au* y de las guías de onda planas de *Ag*, indican la presencia de nanopartículas esféricas con tamaños del orden de 5 nm de diámetro con estructuras mono y policristalinas.

Los estudios de espectroscopía de absorción de las guías de onda presentan las típicas bandas de absorción asociadas a la resonancia del plasmón de superficie originado por las nanopartículas metálicas. Por medio de las bandas de absorción y aplicando la teoría de Mie se obtuvieron los tamaños de las nanopartículas. Encontrando en las guías de onda de canal de *Cu* la formación de nanopartículas con un diámetro de  $\sim 27$  nm; en las guías de

onda de canal de Au, nanopartículas con un diámetro de  $\sim 7$  nm y en las guías de onda de canal de Ag, nanopartículas con un diámetro de  $\sim 5$  nm. Estos valores son similares a los encontrados por TEM.

La posición exacta de la banda de absorción asociada con la resonancia del plasmón de superficie depende del diámetro, de la forma y distribución de tamaños de las nanopartículas. Las características de las nanopartículas dependen de los parámetros de implantación (densidad de corriente de iones, energía y dosis de implantación), del tipo de ion implantado, del tipo de sustrato y del tratamiento post-implantación.

En los espectros obtenidos por espectroscopía en el infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), la muestra de referencia exhibió dos picos, asignados a la frecuencia de vibración Si-O-Si y al modo *LO*. En el espectro de reflexión de las guías de onda de canal de Au no se aprecia diferencia entre los espectros, debido a que la muestra fue caracterizada en todo el volumen y no se hizo directamente sobre cada una de las guías o canales. Por otro lado, en las guías de onda de canal de Cu se aprecia una ligera disminución de la intensidad con respecto al espectro de referencia. En los espectros FTIR de las guías de onda planas de Cu con dosis mínima y máxima, indican que la implantación de iones de Cu en cuarzo fundido causa tres efectos en el espectro de reflexión del infrarrojo: 1) una disminución notable en la intensidad en la frecuencia de vibración Si-O de los pico de reflexión de referencia, 2) un corrimiento de las bandas al rojo de  $21\text{ cm}^{-1}$  con respecto al pico de referencia, debido a los esfuerzos producidos por el Cu sobre el Si-O y 3) presencia de una nueva banda con un hombro  $\sim 980\text{ cm}^{-1}$  atribuida al modo *LO* (Henderson *et al.*, 1995).

Los estudios de luminiscencia de las guías de onda presentan las bandas de emisión óptimas al excitar con luz de longitudes de onda de 245 nm y 280 nm. Los espectros de luminiscencia de las guías de onda de canal de Cu mostraron varias bandas de emisión, las bandas más intensas están centradas en el rango de 404 nm a 416 nm, y son atribuidas a la banda de emisión característica del sustrato de cuarzo fundido, mientras que la banda en

560 nm es asociada al plasmón de superficie, indicando la formación de nanopartículas de  $\text{Cu}^0$  y a la recombinación de electrones  $sp$  en la banda de conducción con huecos en la banda de valencia (Yeshchenko, *et al.*, 2006). Las bandas de emisión centradas alrededor de 635 nm a 646 nm son causadas por algunos defectos en los centros donde las excitaciones electrónicas pueden ser localizadas. Sin embargo, como la intensidad de estas bandas disminuye en gran parte al disminuir la temperatura, podemos concluir que la emisión de estos defectos en los centros ocurre solamente por su termoactivación, es decir, ocurre cierta fotoluminiscencia activada térmicamente. La banda en 646nm también es registrada al llevar a cabo la espectroscopía Raman.

Las bandas de emisión de los espectros de luminiscencia de las guías de onda planas de Cu con dosis mínima están centradas alrededor de 438 nm, 560 nm y 646 nm. El pico en 438 nm es atribuido a la banda de emisión característica del sustrato de cuarzo fundido y las bandas de emisión en 560 nm y 646 nm son atribuidas a los mismos efectos que en las guías de onda de canal de Cu. Las bandas de emisión de los espectros de luminiscencia de las guías de onda planas de Cu con dosis máxima muestra una banda de emisión centrada alrededor de 530 nm atribuida a la emisión de las nanopartículas de Cu tal como se ha justificado anteriormente para la banda de 560 nm.

Las principales bandas de luminiscencia dentro del espectro visible, asociadas a los iones metálicos, hacen que estos sistemas sean de interés considerable para ser usados como materiales láser de estado sólido. Para las guías de onda planas de Cu con dosis máxima, cuya banda de emisión está centrada alrededor de 530 nm y cuyo ancho de banda es de 148 nm, la sección transversal de emisión estimulada como función de la longitud de onda [ $\sigma(\lambda)$ ] correspondiente es de  $\sim 3.02 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . La característica espectral de este pico de emisión indica potencial de emisión láser.

Al llevar a cabo la espectroscopía Raman se pudo analizar la matriz vítrea del cuarzo fundido ( $\text{SiO}_2$ ), utilizado como sustrato. Determinando que el origen de las bandas

de los espectros de Raman se deben a la estructura de la red y a los defectos producidos por los movimientos de los átomos de oxígeno dentro de ella.

Existen resultados preeliminares que indican que es posible modificar las propiedades ópticas de las nanopartículas y guías de onda por medio de tratamientos subsecuentes, con los cuales se pueden modificar los tamaños, forma y distribución de nanopartículas. Las nanopartículas de metales nobles como Au, Ag, y Cu, dopadas en materiales dieléctricos, han recibido un fuerte interés en sus propiedades ópticas no lineales debido a que tienen una susceptibilidad óptica no lineal muy grande, la cual contiene una mejora del campo local, cercano a la banda de resonancia del plasmón de superficie. Esto permite incursionar en el desarrollo de materiales ópticos activos basados en nanopartículas metálicas y dispositivos que funcionan por medio del fenómeno del plasmón de superficie.

## BIBLIOGRAFIA

---

Aboites, V. 1991. "Láseres: una introducción". CIO. 225pp.

Angel Valenzuela, J. L. 1999. "Estudio de un transductor de temperatura de óptica integrada tipo Fabry-Perot". Tesis de maestría, CICESE, México. 97pp.

Apell, P., R. Monreal y S. Lundqvist. 1988. "Photoluminescence of noble metals". Phys. Scr. **38**:174-179 p.

Avasthi, D. K. 2005. "Nanostructuring by Energetic Ion Beams". Hyperfine Interactions. **160**: 95-106 p.

Barocio Montemayor, J. 2005. "Optimización de guías de onda ópticas obtenidas por implantación de iones de cobre en sustratos de vidrio". Tesis de Maestría, CICESE, México. 116 pp.

Barbier, D. and Hyde, R. 1999. "Integrated Optical Circuits and Components: Design and Applications". E. J. Murphy. Marcel Dekker, New York, 89 p.

Barnes, W. L., A. Dereux y T. W. Ebbesen. 2003. "Surface plasmon subwavelength optics". Nature. **424**: 824-830p.

Bayly, A. y P. Townsend. 1973. "Ellipsometric analysis of refractive index profiles produced by ion implantation in silica glass". J. Phys. D: Appl. Phys., **6**:1115-1128 p.

Beverluis, M. R. A. Bouhelier y L. Novotny. 2003. "Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions". Phys. Rev. B **68**: 115433 pp.

Boyd, G. T., Z. H. Yu y Y.R. Shen. 1986. "Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces". Phys. Rev. B **33** (12): 7923-7936 p.

Creighton J. A. y Eadon D. G. 1991. "Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements". J. Chem. Soc., Faraday Trans. **87**: 3881-3891 p.



Chenag-Wong, J.C., Oliver, A., Crespo, A., Hernández, J.M., Muñoz, E., Espejel-Morales, R. 2000. "Dependence of the optical properties on the ion implanted depth profiles in fused quartz after a sequential implantation with Si and Au ions". Nucl. Instr. and Meth. in phys. Rev. B **161-163**: 1058-1063 p.

Dulkeith, E. T. Niederechholz, T. A. Klar, J. Feldmann, G. von Plessen, D. I. Gittins, K. S. Mayya y F. Caruso. 2004. "Plasmón emission in the photoexcited gold nanoparticles," Phys. Rev. B **70**: 205424 pp.

Fernández Navarro, J. M. 1985. "El Vidrio". GAEZ. 1ra edición. Madrid. 667 pp.

Ferraro y Nakamoto. 2003. "Introductory Raman Spectroscopy. John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto and Chris W. Brown". Academic Press, Amsterdam, 2da ed. 434 pp.

Flores Romero, E. 2003. "Estudio de guías de onda ópticas obtenidas por implantación de protones en cristales Nd:YAG". Tesis de Maestría, CICESE, México. 107pp.

Flores Romero, E., G. V. Vázquez, H. Márquez, R. Rangel-Rojo, J. Rickards y R. Trejo-Luna 2007. "Optical channel waveguides by proton and carbon implantation in Nd:YAG crystals". Optics Express. **15**(14): 8513-8520 p.

Fujimoto, Y y M. Nakatsuka. 1997. "Spectroscopy properties and quantum yield of Cu-doped SiO<sub>2</sub> glass". Journal of Luminiscence. **75**: 213-219 p.

Galeener, F. L. y A. E. Geissberger. 1982. "Vibrational dynamics in <sup>30</sup>Si-substituted vitreous SiO<sub>2</sub>". Phys. Rev. B **27**(10): 6199-6204 p.

Henderson, D. O., M. A. George, Y. S. Tung, R. Mu, A. Burger, S. H. Morgan, W. E. Collins, C. W. White, R. A. Zuhr, R. H. Magruder. 1995. "X-ray photoelectron and infrared spectroscopies of Cu-implanted silica and borosilicate glasses". J. Vac. Sci. Technol. A **13**(3): 1254-1259 p.

H. Márquez, D. Salazar, a. Villalobos, G. Páez y J. Ma. Rincón. 1995. "Experimental study of Cu<sup>+</sup> - Na<sup>+</sup> exchanged glass waveguides". Applied Optics. **34** (25). 5817-5822p.

Henderson, D. O., M. A. George, Y. S. Tung, R. Mu, A. Burger, S. H. Morgan, W. E. Collins, C. W. White, R. A. Zuhr, R. H. Magruder III, 1995. "X-ray photoelectron and infrared spectroscopies of Cu-implanted silica and borosilicate glasses" J. Vac. Sci. Technol. A **13**(3). 1254-1259 p.

Hosono, H., H. Fukushima, Y. Abe, R. Weeks, y R. Zuhr. 1992. "Cross-sectional tem observation of copper-implanted SiO<sub>2</sub> glass". *J. Non-Cryst. Solids*, **143**:157-161p.

Hunsperger, R. G. Meyer-arendt y Jurgen R. 1992, *Integrated Optics: Theory and Technology*. *Applied Optics*. **31**(3): 298 p.

Karali, T. N. Can, L. Valberg, A.L. Stepanov, P.D. Townsend, Ch. Buchal, R.A. Ganeev, A.I. Ryasnyansky, H.G. Belik, M.L. Jesset, C. Ong. 2005. "Optical properties and luminescence of metallic nanoclusters in ZnO:Cu". *Physica B* **363**: 88-95 p.

Karapetjan, G. O. 1961. "Luminiscencia de vidrios activados por cobre". *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Ser. Fiz.* **25**(4): 539-541 p.

Kreibig U., Vollmer M. 1995. "Optical properties of Metal clusters", Springer series in materials science. Berlin. 532pp.

Lai, C. W., J. An, and H. C. Ong. 2005. "Surface-plasmon mediated emission from metal-capped ZnO thin film," *Appl. Phys. Lett.* **86**: 251105.

Liao, Hongbo, Weijia Wen y George K.L. Wong. 2006. "Photoluminescence from Au nanoparticles embedded in au:oxide composite films". *J. Opt. Soc. Am. B.* **23**(12). 2518-2521 p.

Liao, L. B. , R. F. Xiao, J. S. Fu, P. Yu, G. K. L. Wong y P. Sheng. 1997. "Large third-order optical nonlinearity in Au:SiO<sub>2</sub> composite films near the percolation threshold". *Appl. Phys. Lett.* **70**:1-3 p.

Lifante, G. 2003. "Integrated Optics". John Wiley & Sons. 184 pp.

Liz-Marzán , Luis M. 2005. "Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles". *Langmuir*. **22**: 32-41 p.

Maldonado Cid, Ana Isabel. 2007. "Plasmones: un reto de la nanotecnología del siglo XXI". *Innovación Tecnológica y Transformación Social en i-Europa*: <http://blogs.creamoselfuturo.com/nano-tecnologia/tag/plasmones>

Mamanaka Y., K. Fukuta, A. Nakamura, L. M. Liz-Marzán y P. Mulvaney. 2004. "Enhancement of third-order nonlinear optical susceptibilities in silica-capped Au nanoparticle films with very high concentration". *Appl. Phys. Lett.* **84**: 4938-4940 p.

Márquez, H., D. Salazar, A. Villalobos, G. Páez, y J. Rincón. 1995. "Experimental study of  $\text{Cu}^+$  -  $\text{Na}^+$  exchanged glass waveguides". *Appl. Opt.*, **34**:5817-5822 p.

Maxwell Garnett, J. C. 1906. *Phil. Trans. Roy. Soc. London, A*. **203**: 385 p., *ibid* **205**: 237 p.

Miller, S. E. 1969. "Integrated optics: an introduction". *Bell. Syst. Tech. J.*, **48**: 2059-2068p.

Miotello, A.; De Marchi, G.; Mattei, G.; Mazzoldi, P.; Sada, C. 2001. "Clustering of gold atoms in ion-implanted silica after thermal annealing in different atmospheres". *Phys. Rev. B* **63**: 75409 pp.

Mooradian, A. 1969. "Photoluminescence of metals". *Phys. Rev. Lett.* **22**(5):185-187 p.

Najafi, S. I. 1992. "Introduction to glass Integrated optics". Artech House, Boston. 793 pp.

Nakamura T. y S. Hayashi. 2005. "Enhancement of dye fluorescence by gold nanoparticles: analysis of particle size dependence". *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **44**: 6833-6837 p.

Oliver, A., J.C.Chean Wong, J. Roiz, J.M. Hernández, L. Rodríguez-Fernández y A. Crespos. 2001. "Optical absorption and emission studies of 2MeV Cu-implanted silica glass". *Nucl. Instr. and Meth. in phys. Res. B* **175-177**: 495-499 p.

Parke, S. ; Webb, R. S. 1972. "Fluorescence of copper in glass". *Phys. Chem. Glasses*. **13** (6): 157-160 p.

Popok, V. N., A. L. Stepanov y V. B. Odzhaev. 2005. "Synthesis of silver nanoparticles by the ion implantation method and investigation of their optical properties". *Journal of Applied Spectroscopy*. **72**(2): 229-234 p.

Ramaswamy, R. V. and R. Srivastava. 1988. "Ion exchange glass waveguides: a review". *J. Lightwave Technol.* **6**: 984-1002.

RDU UNAM. 2005. "Revista digital universitaria":<http://www.revista.unam.mx/vol.6/num7/art65/art65-3.htm>

RMS1. 2008. "Raman Scattering and Fluorescence, Horiba jobin yvon Raman Application Note":<http://www.jobinyvon.com/SiteResources/Data/MediaArchive/files/Raman/applications/Fluorescence01.pdf>

RMS2. 2008. "Analysis of Solid State Chemical Reactions in Composite Materials Raman Maps Identify and Locate Phases, Horiba jobin yvon Raman Application Note":<http://www.jobinyvon.com/SiteResources/Data/MediaArchive/files/Raman/applications/SolidState01.pdf>

Rodríguez, A. R., Parmelee, C. W. Badger, A. E. 1943. "Study of photoluminescence in glass". *J. Amer. Ceram. Soc.* **26**(5): 137-150 p.

Ruiz de Lara, Leonardo. 2007. "Nanomateriales y Nanodispositivos". *Innovación Tecnológica y Transformación Social en i-Europa*: <http://blogs.creamoselfuturo.com/nanotecnologia/2007/04/17/nanobiosensores-opticos/>

Saleh, B. y M. Teich. 1991. "Fundamentals of Photonics". J. Wiley & Sons, Inc. USA. 966pp.

Sawczak M., G. Sliwinski, M. Grinberg y B. Kuklinski. 2001. "Investigation of a copper doped sol-gel glass for laser applications". *SPIE.* **4397**:119-123 p.

Snyder, A. W. and Love, J. D. 1983. "Optical Waveguide Theory". Chapman and Hall. New York. 736 pp.

Spirkova, J., I. Jirka, V. Perina y G. Kuncova. 2002. "Copper Doped Waveguides in Glass Substrates". *Fiber and Integrated Optics.* **21**(1): 63-74 p.

Stepanov, A. L., V. N. Popok y V. B. Odzhaev. 2002. "Laser annealing of SiO<sub>2</sub> glass with copper nanoparticles". *Journal of Applied Spectroscopy.* **69**: 1. 97-102 p.

Tamir, T. 1990. "Guided-wave Optoelectronics". Springer-Verlag. Berlin. **26**: 113311-4.  
Trotter Jr., D., J. Schreurs, y P. Tick. 1982. "Copper-cadmium halide photochromic glasses: Evidence for a colloidal darkening mechanism". *J. Appl. Phys.*, **53**(7): 4657-4672p.

Townsend, P. D. 1990. "An overview of ion-implanted optical waveguide profiles" *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **46**: 18-25 p.

Townsend, P. D., Chandler, P. J. and Zhang, L. 1994, "Optical Effects of Ion Implantation". Cambridge University Press. New York, USA. 280 pp.

Valles Gómez, V. 2004. “Estudio de guías de onda ópticas obtenidas por implantación de iones de cobre en substratos de vidrio”. Tesis de Maestría, CICESE, México. 103 pp.

Verdeyen, J.T. 1995. “Laser Electronics”. Prentice Hall. 3ra. edición. New Jersey. 770 pp.

Villegas Vicencio, L. J., F. J. Dávalos Gutiérrez, y H. Márquez Becerra. 1998. “Corte, esmerilado y pulido de circuitos de óptica integrada en vidrio”. Reporte técnico CTOPT9803. CICESE, México. 14pp.

Webb, A. y P. Townsend. 1976. “Refractive index profiles induced by ion implantation into silica”. J. Phys. D: Appl. Phys., **9**:1343-1354 p.

Wei, D. T. Y., Lee, W. W. and Bloom, L. R. 1974. Appl. Phys. Lett., **25**: 329 p.

Wenzlik, K., Heibei, J. and Voges, E. 1980. Phys. Stat. Sol. A. 61, K207

Wood, R. A., Townsend, P. D., Skelland, N. D., Hole, D. E.; Barton, J., Afonso, C. N. 1993. “Annealing of ion implanted silver colloids in glass”. J. Appl. Phys. **74**: 5754-5756 p.

Xu, Jin-Xia, F. Ren, De-Jun Fu, Chang-Zhong Jiang. 2006. “Effect of thermal annealing on the optical properties of low-energy Cu-implanted silica glass”. Physica B **373**: 341-345 p.

Yariv, A. 1988. “Quantum Electronics”. JohnWiley & Sons. 3ra. edición. Singapore.

Yeshchenko, Oleg A., Igor. M. Dmitruk, Andriy M. Dmytruk y Alexandr A. Alexeenko. 2007. “Influence of annealing conditions on structure and optical properties of copper nanoparticles embedded in silica matrix”. Mat. Science and Eng. B **137**:247-254 p.

Zare, Richard N. y Bertrand H. Spencer. “Laser Experiments for Beginners: experiments for beginners”. 1995. University Science Books. 232 p.

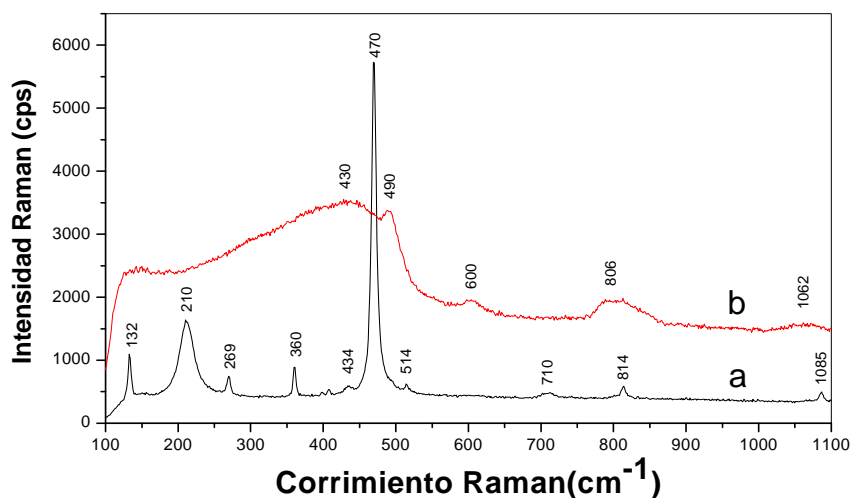
Ziegler, J. F., Biersack, J. P. and Littmark, U. 1985. “Stopping Power and Ranges of Ions in Matter”. **1**. Pergamon Press.

## APÉNDICE A

Propiedades típicas del cuarzo fundido:

- Densidad: 2.203 g/cm<sup>3</sup>
- Dureza: 5.3–6.5 (escala Mohs)
- Límite de resistencia a la tracción: 48.3 MPa
- Fuerza compresiva: >1.1 GPa
- Módulo de bulto: ~37 GPa
- Módulo de rigidez: 31 GPa
- Módulo de Young: 71.7 GPa
- Proporción de Poisson: 0.16
- Coeficiente de expansión térmica:  $5.5 \times 10^{-7}$  cm/(cm·K) (promedio de 20 a 320 °C)
- Conductividad térmica: 1.3 W/(m·K)
- Capacidad calorífica específica: 45.3 J/(mol·K)
- Punto de ablandamiento: 1665 °C
- Punto de recocido: 1140 °C
- Punto de tensión: 1070 °C
- Resistividad eléctrica:  $>10^{18}$  Ω·m
- Constante dieléctrica: 3.75 at 20 °C 1 MHz
- Índice de refracción a 587.6 nm ( $n_d$ ): 1.4585

Espectros Raman de un Cuarzo (material cristalino) y un Cuarzo fundido o Fused silica (material amorfo):



**Figura 64.** Espectros Raman: (a) Cuarzo (material cristalino) y (b) Cuarzo fundido o Fused silica (material amorfo).

## APÉNDICE B

Las muestras fueron cortadas con dimensiones de  $12 \times 15 \times 0.4 \text{ mm}^3$  aproximadamente. Las guías fueron implantadas en alto vacío. A continuación se mostrarán los parámetros de implantación, utilizados para fabricar cada una de ellas.

**Tabla VI.** Parámetros adicionales de las guías de onda fabricadas.

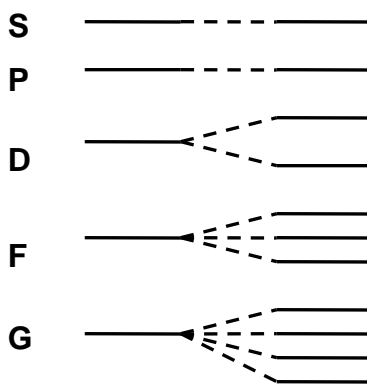
Nombre	Ion	Tipo de guía	Dosis de implantación (iones/cm <sup>2</sup> )	Energía (MeV)	Tratamiento térmico recibido
Muestra 1	Ag	Plana	$1 \times 10^{16}$	6 a 8	-----
Muestra 2	Cu	Canal	$1 \times 10^{16}$	3	18hrs. a 450 °C
Muestra 3	Au*	Canal	$2 \times 10^{16}$ a $0.1 \times 10^{16}$	2 a 12	2hrs. a 900 °C
Muestra 4	Cu	Canal	$1.5 \times 10^{16}$	3	12hrs. a 450 °C
Muestra 5	Cu	Plana	$2 \times 10^{15}$	3	-----
Muestra 6	Cu	Plana	$8 \times 10^{16}$	3	-----

\*La muestra de Au, contiene 30 canales o guías de ondas (10 de  $10 \mu\text{m}$ , 10 de  $15 \mu\text{m}$  y 10 de  $20 \mu\text{m}$ ). Tienen un espesor de 3mm, una profundidad de 0.35mm a partir de la superficie.

## APÉNDICE C

### Desdoblamiento de orbitales

Los diferentes niveles energéticos de un ion en estado fundamental se representan por la notación general  $^{2S+1}L$ , siendo L el número cuántico correspondiente al momento orbital angular total del ion y S, el momento total de spin o suma de los spines individuales, la expresión  $2S+1$  indica la multiplicidad. Generalmente, se acostumbra a designar los valores de  $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \dots$  por las letras S, P, D, F, G, H, donde los estados fundamentales S y P no experimentan desdoblamiento alguno, mientras que los D, F y G se desdoblan en dos, tres y cuatro niveles respectivamente, según se muestra en la figura 65 (Fernández Navarro, 1985).



**Figura 65.** Desdoblamiento de niveles energéticos por efecto de un campo ligando.



## APÉNDICE D

A continuación se describirán los procesos básicos de la interacción entre radiación electromagnética y átomos usando la teoría de Einstein. Esta teoría está rigurosamente justificada por la mecánica cuántica. Se considera una cavidad con  $N$  átomos idénticos por unidad de volumen, cada uno de los cuales puede estar en uno de dos niveles de energía  $E_1$  y  $E_2$  con degeneraciones  $g_1$  y  $g_2$  respectivamente. Designaremos por  $N_1$  y  $N_2$  el número de átomos por unidad de volumen en cada nivel de energía, este número también recibe el nombre de nivel de población y tenemos que:  $N = N_1 + N_2$ . Los procesos elementales de la interacción entre radiación electromagnética y átomos son: absorción, emisión espontánea y emisión estimulada (Aboites, V., 1991).

En el proceso de **absorción**, un fotón de frecuencia  $\nu = (E_2 - E_1)/h$  interacciona con un átomo que inicialmente se encuentra en el nivel  $E_1$  induciendo una transición al nivel superior  $E_2$ , fenómeno que se da simultáneamente a la absorción del fotón por parte del átomo. Este proceso se observa en la figura 64. La razón para la cual toma lugar este proceso debe depender de la concentración de los átomos de absorción y del campo del cual extraen la energía, por tanto tenemos:

$$\left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{\text{absorción}} = +B_{12}N_1\rho(\nu) = -\left. \frac{dN_1}{dt} \right|_{\text{absorción}}, \quad (29)$$

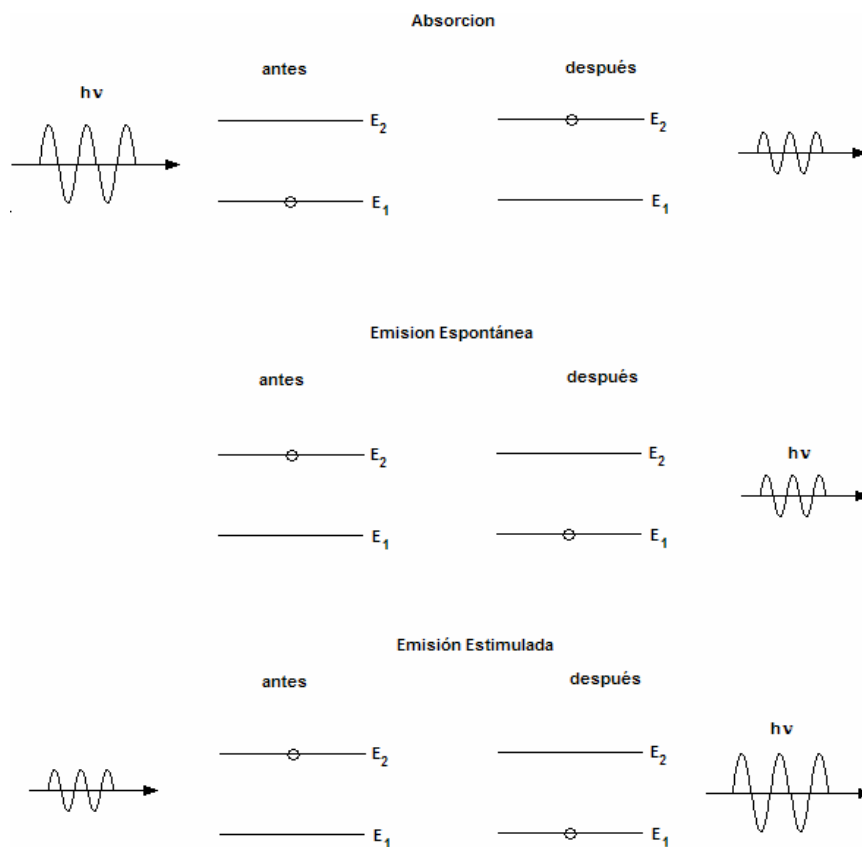
donde las igualdades expresan que la  $N_1$  debe disminuir si  $N_2$  aumenta.

En el proceso de **emisión espontánea** un átomo inicialmente en el nivel superior  $E_2$  decae al nivel inferior  $E_1$  emitiendo un fotón de frecuencia  $\nu$  en el proceso. Este proceso se muestra esquemáticamente en la figura 64. por otro lado, si la densidad de población en el estado 2 es  $N_2$ , el decaimiento del estado está dado por:

$$\left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{\text{emisión espontánea}} = -A_{21} N_2. \quad (30)$$

En el proceso de **emisión estimulada** la interacción de un fotón de frecuencia  $\omega$  con un átomo inicialmente en el nivel superior  $E_2$  induce la transición de éste al nivel inferior  $E_1$  con la emisión de dos fotones, el incidente y el emitido en el proceso, tal como se indica en la figura 66. Obviamente, la razón depende de la densidad de los átomos para ser estimulados y la fuerza del campo estimulante (Aboites, V., 1991).

$$\left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{\text{emisión estimulada}} = -B_{21} N_2 \rho(\nu) = -\left. \frac{dN_1}{dt} \right|_{\text{emisión estimulada}}. \quad (31)$$

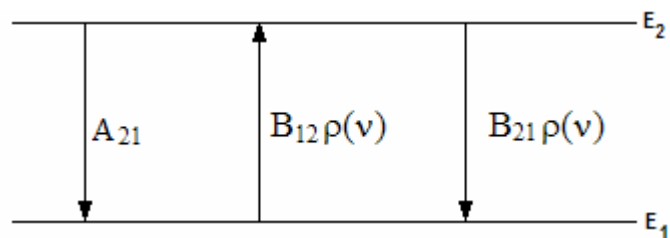


**Figura 66.** Efecto de la radiación sobre un átomo.

Si un átomo se encuentra inicialmente en el nivel superior  $E_2$ , existe una probabilidad por unidad de tiempo  $A_{21}$  de que espontáneamente decaiga al nivel inferior  $E_1$ . La emisión de radiación debida a la emisión espontánea tiene la característica de tener dirección y fase aleatorias. En presencia de un flujo de fotones de densidad de energía  $\rho(\nu)$  existirá una probabilidad por unidad de tiempo de que un átomo inicialmente en el nivel  $E_1$  pase al nivel  $E_2$  debido a la absorción de un fotón. Esta probabilidad será proporcional a la densidad de energía  $\rho(\nu)$  y se escribe como  $W_{12} = B_{12}\rho(\nu)$ , donde  $B_{12}$  es una constante de proporcionalidad.

Finalmente, también en presencia de un flujo de fotones de densidad de energía  $\rho(\nu)$  existirá una probabilidad por unidad de tiempo de que un átomo inicialmente en el nivel  $E_2$  pase, debido al proceso de emisión estimulada, al nivel  $E_1$ . Esta probabilidad es proporcional a la densidad de energía  $\rho(\nu)$  y la escribiremos como  $W_{21} = B_{21}\rho(\nu)$ . La principal característica de la radiación emitida por emisión estimulada es que ésta conserva la misma fase y dirección que las de la radiación incidente.

Las variables  $A_{21}$ ,  $B_{12}$  y  $B_{21}$  son los **coeficientes de Einstein** y se suponen independientes de la densidad de energía  $\rho(\nu)$ . Los procesos descritos son gráficamente mostrados en la figura 67.



**Figura 67.** Procesos de emisión espontánea, absorción y emisión estimulada entre dos niveles.

La **ecuación de balance** que describe el cambio en el número de átomos en los niveles superior e inferior se obtiene considerando simultáneamente los tres procesos anteriores, de donde obtenemos:

$$\left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{\text{radiativo}} = -A_{21}N_2 + B_{12}N_1\rho(\nu) - B_{21}N_2\rho(\nu) = -\left. \frac{dN_1}{dt} \right|_{\text{radiativo}}, \quad (32)$$

es decir, el primer y tercer término, describe la disminución del nivel de población  $N_2$  y el segundo término describe el aumento de  $N_2$  o aumento de  $N_1$ .

En equilibrio térmico, los niveles de población  $N_1$  y  $N_2$  son constantes, esto es,  $dN_1/dt = -dN_2/dt = 0$ . Por tanto, de la ecuación de balance obtenemos:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12}\rho(\nu)}{A_{21} + B_{21}\rho(\nu)}. \quad (33)$$

En este estado de equilibrio, los niveles de población  $N_1$  y  $N_2$  están relacionados por la ley de Boltzman, como:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-h\nu/KT} = \frac{B_{12}\rho(\nu)}{A_{21} + B_{21}\rho(\nu)}, \quad (34)$$

donde  $g_1$  y  $g_2$  son las degeneraciones de los niveles y se ha usado la relación  $E_2 - E_1 = h\nu$ . Para despejar  $\rho(\nu)$ , reacomodamos los términos de la ecuación 34, obteniendo:

$$A_{21} \left[ \frac{g_2}{g_1} e^{-h\nu/KT} \right] + B_{21} \left[ \frac{g_2}{g_1} e^{-h\nu/KT} \right] \rho(\nu) = B_{12}\rho(\nu) \quad (35)$$

ó

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}[(g_2/g_1)e^{-h\nu/KT}]}{B_{12} - B_{21}[(g_2/g_1)e^{-h\nu/KT}]}. \quad (36)$$

Al dividir todo entre  $(g_2/g_1)e^{-hv/KT}$ , obtenemos la densidad de energía  $\rho(\nu)$  como:

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{21}} \cdot \frac{1}{\frac{B_{12}g_1}{B_{21}g_2} e^{hv/KT} - 1}. \quad (37)$$

En la ecuación anterior, observamos que los tres coeficientes de Einstein están relacionados y comparando con la distribución de energía de Planck:

$$\rho(\nu) = \left( \frac{8\pi n_g^2 \nu^2}{c^3} \right) \cdot (h\nu) \cdot \frac{1}{e^{hv/KT} - 1} = \frac{8\pi n_g^2 \nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{hv/KT} - 1},$$

que también fue obtenida para una situación de equilibrio térmico, obtenemos:

$$\frac{B_{12}g_1}{B_{21}g_2} = 1 \quad \text{ó} \quad B_{21}g_2 = B_{12}g_1 \quad (38)$$

y

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi n_g^2 h\nu^3}{c^3}. \quad (39)$$

Para llegar a la relación anterior, se tomo  $g_1 = g_2$ , debido a que la probabilidad de absorción por unidad de tiempo  $B_{12}$  y de emisión estimulada  $B_{21}$  son iguales cuando la degeneración de los niveles inferior y superior es la misma.

La distribución relativa es llamada la función del perfil de línea y se denota como  $g(\nu)d\nu$ , es decir, la emisión espontánea está siendo emitida dentro del intervalo  $d\nu$ . Tenemos que la probabilidad de que un fotón emitido espontáneamente aparecerá en una frecuencia entre  $\nu'$  y  $\nu' + d\nu'$ . Obviamente, un fotón tiene la misma frecuencia, por lo tanto la integral de  $g(\nu')$  sobre todas las frecuencias es 1:

$$\int_0^{\infty} g(\nu') d\nu' = 1. \quad (40)$$

Ahora, multiplicando la relación 40 por cada uno de los términos de la ecuación 32, obtenemos:

$$\left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{\text{radiativo}} = -A_{21}N_2 \left[ \int_0^\infty g(v') dv' = 1 \right] + B_{12}N_1 \int_0^\infty \rho(v')g(v')dv' - B_{21}N_2 \int_0^\infty \rho(v')g(v')dv'. \quad (41)$$

Sí  $\rho(v')$  es muy grande comparado con  $g(v')$ , podemos evaluar en  $v' = v$  y sacarlo de la integral, dejando  $\int g(v')dv' = 1$ . Tomando una sola frecuencia:  $\rho(v') \approx \rho_v \delta(v - v')$ , entonces la ecuación 41 queda como:

$$\left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{\text{radiativo}} = -A_{21}N_2 - B_{21}N_2\rho_v g(v) + B_{12}N_1\rho_v g(v). \quad (42)$$

La ecuación 42 puede adquirir otra forma, al utilizar los despejes de las ecuaciones 38 y 39, es decir:

$$B_{12} = \frac{g_2}{g_1} B_{21} \quad \text{y} \quad B_{21} = \frac{c^2}{8\pi n^2 v^2} \frac{c}{n_g} \frac{1}{h\nu} A_{21} = \frac{c}{n_g} \frac{\lambda_0^2}{8\pi n^2} \frac{A_{21}}{h\nu}, \quad (43)$$

y recordando de teoría electromagnética:

$$\rho_v = \frac{I_v}{\text{velocidad de grupo} = c/n_g}. \quad (44)$$

La ecuación 42 queda como:

$$\left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{\text{radiativo}} = -A_{21}N_2 - \left\{ A_{21} \frac{\lambda^2}{8\pi n^2} g(v) \right\} \frac{I_v}{h\nu} \left[ N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \right]$$

$$\left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{\text{radiativo}} = -A_{21}N_2 - \frac{\sigma_{\text{est}}(\nu)I_\nu}{h\nu} \left[ N_2 - \frac{g_2}{g_1}N_1 \right], \quad (45)$$

donde  $\sigma_{\text{est}}(\nu) = A_{21} \frac{\lambda^2}{8\pi n^2} g(\nu)$ , la variable  $\sigma_{\text{est}}$  es considerada como la **sección transversal de emisión estimulada**.

Por otro lado, el **tiempo de vida radiativa** o fluorescente de una transición denotado como  $\tau_{21}$ , se define como:  $\tau_{21} = 1/A_{21}$ .

Asignando  $t_{\text{sp}}$  a la variable  $\tau_{21}$ , la sección transversal adquiere la siguiente forma:

$$\sigma_{\text{est}}(\nu) = \frac{\lambda^2}{8\pi n^2 t_{\text{sp}}} g(\nu). \quad (46)$$

Sabiendo que:  $\nu = c/\lambda$ , obtenemos finalmente, la sección transversal como:

$$\sigma_{\text{est}}(\nu) = \frac{c^2}{8\pi n^2 t_{\text{sp}} \nu^2} g(\nu). \quad (47)$$

Las ecuaciones 46 y 47, representan la ecuación 25 del capítulo IV.

(Aboites, V., 1991.)