

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de Materiales



**APLICACIÓN DE ESPECTROSCOPIAS ÓPTICAS AL
ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL Y
CERÁMICAS TENACES**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Miguel Ángel García García-Tuñón

Bajo la dirección del doctor

José Llopis Plá

Madrid, 2003

ISBN: 978-84-669-1575-5

©Miguel Ángel García García-Tuñón, 1999

TJ 1999/17

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CC. FÍSICAS

Departamento de Física de Materiales



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5314276011



**APLICACIÓN DE ESPECTROSCOPIAS ÓPTICAS
AL ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL Y
CERÁMICAS TENACES.**

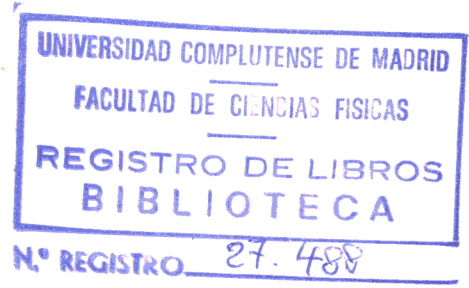
Memoria que presenta para optar al grado de Doctor

Miguel Angel García García-Tuñón

dirigida por el Profesor José Llopis Plá

Madrid, 1999

T 1999/17



A mis padres y a Conchi

A la memoria de mi abuelo Ramón.

Agradecimientos

A mi director de tesis, José Llopis no sería justo agradecerle únicamente su dirección científica. El apoyo y la amistad que me ha brindado durante estos años, han conseguido que trabajara en un ambiente agradable que ha ayudado a llevar esta tesis a buen fin.

A Santiago, por haberme ayudado desde el primer día en que llegué al grupo de investigación enseñandome con paciencia y por todas las carreras compartidas por la dehesa de la villa.

A M^a Angeles Villegas y José M^a Fernández Navarro, por haber preparado los recubrimientos que se estudian en esta tesis y por las fotografías de microscopía electrónica de transmisión. También debo agradecerles toda la química que me han enseñado.

A Angel Ibarra y Rafael Vila del CIEMAT, por facilitarme las muestras de ZTA analizadas en esta tesis y por su disponibilidad en todo momento.

A Dorcas Torres, mi compañera de tesis durante estos años, por todos los buenos ratos compartidos durante nuestros años de tesis.

A todo el Departamento de Física de Materiales, donde me he sentido acogido desde el día en que llegué y de donde sólo he recibido facilidades durante este tiempo.

Al Grupo de Física del Estado Sólido que dirige el Prof. Paolo Mazzoldi en la Universidad de Padua por toda la hospitalidad y la ayuda recibida durante mi estancia en esta Universidad. También al Prof. Polloni de la Universidad de Venecia por facilitarme las medidas de caídas de la luminiscencia con el láser.

A los talleres mecánico y de electricidad de apoyo a la investigación de la UCM y en particular a Onofre.

A mis compañeros de despacho y laboratorio durante estos años a quienes no voy a enumerar por miedo a dejarme alguno en el tintero (más bien en la

impresora). En especial a mi "*compi*", Carlitos, por toda las experiencias que hemos compartido durante estos años tanto dentro como fuera de la facultad.

A mis padres y a mis hermanas, Susana y Covadonga, cuyo apoyo no me ha faltado nunca, por la comprensión y paciencia que han tenido conmigo. También a mi abuelo Ramón a quien le hubiera hecho mucha ilusión verme finalizar esta tesis doctoral.

A Conchi por todo lo que ella ya sabe. Sólo espero permanecer mucho tiempo a su lado para agradecerle su ayuda día a día.

Nota preliminar

Los resultados de las investigaciones correspondientes a esta tesis doctoral han dado lugar a una serie de publicaciones y comunicaciones a congresos que se enumeran a continuación

Publicaciones

-Photoluminescence Spectral Study of Calcia-Stabilized Zirconia Powders.

S.E. Paje, M.A. García, J. Llopis, M. J. Saavedra, C. Parada. *Phys. Sta. Sol. (a)*, 148, K45 (1995)

-Fluorescence and Time-Resolved Spectra of ZTA ceramics. M.A. García, S.E. Paje, J. Llopis. *J. of Phys. and Chem. of Solids* 58 (4), p. 647. (1997)

-Luminescence properties of ZTA ceramics. M. A. García, S.E. Paje, J. Llopis. *J. of Luminescence* 72-74, p. 662 (1997).

-Optical Spectroscopy of sol-gel coatings doped with noble metals. M.A. Villegas, M.A. García, J. Llopis, J.M. Fernández-Navarro. *J. of Sol-Gel Science and Technology* 11 (1998) p. 251

-Thermal Effects on optical properties of silver ruby glass. S.E. Paje, J. Llopis, M. A. Villegas, M. A. García, J. M. Fernández-Navarro. *Applied Physics A* 67 (1998) p. 429..

-Optical spectroscopy of glasses containing Ag, Sb, Sn or Ce ion-exchanged with silver. S.E. Paje, M.A. García, , J. Llopis, M.A. Villegas, J. M. Fernández-Navarro. *Glastech. Ber.* 71C (1998) p. 440.

-Optical spectroscopy of silver-containing sol-gel coatings. M.A. García, S.E. Paje, M.A. Villegas, J. Llopis, J. M. Fernández-Navarro. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999)

-Characteristic UV luminescence from sol-gel silica coatings. M. A. García, S.E. Paje, M.A. Villegas, J. Llopis, enviado para su publicación a *Mat. Lett.*

-Effective dielectric function and optical absorption from small Au-colloids in silica matrix. M. A.García, S.E. Paje, J. Llopis. enviado para su publicación a *Phys. Status Solidi.*

-Influencia de las condiciones de preparación en la luminiscencia de recubrimientos de sílice pura. M.A. García, S.E. Paje, J. Llopis, M.A. Villegas enviado para su publicación al *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.*

-Thermal effects on the spectroscopic properties of silver in soda lime glass. E. Borsella, M. A. García, F. Gonella, P. Mazzoldi, A. Quaranta, G. Battaglin, R. Polloni. Enviado para su publicación a *J. Phys. Chem.*

Comunicaciones en congresos

-Caracterización de Cerámicas Tenaces por Espectroscopía Óptica. M. A. García, S.E. Paje, J. Llopis. *XXV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física.* Santiago de Compostela 1995.

-Luminescence properties of ZTA ceramics. M. A. García, S.E. Paje, J. Llopis. *Internacional Conference on Luminescence ICL 96.* Praga (Rep. Checa)

-Estudio Óptico de recubrimientos de sol-gel con cobre, plata y oro. M.A. García, S.E. Paje, M.A. Villegas, J. M. Fernández-Navarro *XXXVII Reunión anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.* Vilareal. 1997

-Optical spectroscopy of silver-containing sol-gel coatings. M.A. García, S.E. Paje, J. Llopis, M.A. Villegas, J. M. Fernández-Navarro. *I^{as} Jornadas Hispano-Francesas de Nuevos Materiales.*

-Influencia de las condiciones de preparación en la luminiscencia de recubrimientos de sílice pura. M.A. García, S.E. Paje, J. Llopis, M.A. Villegas *XXXVIII Reunión Anual de la SECV (II Reunión Sol-Gel)* Oct. 1998 (Segovia).

-Preparación y caracterización de películas de sílice con metales nobles preparadas por sol-gel. M.A. García, S.E. Paje, M.A. Villegas y J. Llopis. *XXVII Reunión Bienal de la R.S.E.F.* Sept. 1999, Valencia

-Modelo para el cálculo de la absorción óptica en medios dieléctricos conteniendo pequeñas nanopartículas metálicas M.A. García, J. Llopis y S.E. Paje. *XXVII Reunión Bienal de la R.S.E.F.* Sept. 1999, Valencia

-Spectral Effects of silver Ion-Exchange on a Ce-doped Glass. M.A. García, S.E. Paje, J. Llopis, M.A. Villegas, J. M. Fernández-Navarro *VII European conference on Solid State Chemistry.* Sep. 1999 (Madrid).

Índice

Capítulo 1. Introducción

1.1 Introducción General.....	1
1.2 Recubrimientos vítreos.....	2
1.2.1. Aplicaciones de los recubrimientos vítreos.....	4
1.3 Cerámicas tenaces.....	7
1.3.1. Desarrollo histórico de las cerámicas tenaces.....	8
1.3.2 Aplicaciones de las cerámicas ZTA.....	16
1.3.3. Propiedades ópticas de la circona.....	18
1.4 Objetivos.....	21
1.5 Referencias.....	23

Capítulo 2. Materiales y método experimental

2.1 Recubrimientos vítreos preparados por sol-gel.....	27
2.1.1 Método sol-gel.....	28
2.1.2 Preparación de recubrimientos por sol-gel.....	31
2.1.2 Recubrimientos vítreos utilizados.....	34
2.2 Cerámicas ZTA.....	45
2.2.1 Método de preparación.....	45
2.2.2 Muestras utilizadas.....	46
2.3 Técnicas de análisis.....	47
2.3.1 Fotoluminiscencia.....	47
2.3.2 Dispositivo experimental desarrollado.....	51
2.3.3 Medidas de absorción y reflexión.....	52
2.3.4 Medida de los espesores de los recubrimientos.....	53

Capítulo 3. Espectroscopía Óptica de recubrimientos de sílice con metales nobles

3.1 Recubrimientos de sílice.....	59
3.1.1 Medidas de luminiscencia.....	59
3.1.2 Medidas de absorción óptica.....	64
3.1.3 Análisis de los resultados y discusión.....	65
3.2 Recubrimientos de sílice con plata.....	67
3.2.1 Medidas de luminiscencia.....	68
3.2.2 Medidas de absorción óptica.....	75
3.2.3 Recubrimientos con plata y óxido de arsénico.....	76
3.2.4 Análisis de los resultados y discusión.....	83
3.3 Recubrimientos de sílice con cobre.....	100
3.3.1 Medidas de luminiscencia.....	101
3.3.2 Medidas de absorción óptica.....	108
3.2.3 Análisis de los resultados y discusión.....	109
3.4 Recubrimientos de sílice con oro.....	114
3.4.1 Medidas de luminiscencia.....	114
3.4.2 Medidas de absorción óptica.....	116
3.4.3 Análisis de los resultados y discusión.....	122
3.5 Conclusiones.....	124
3.6 Referencias.....	126

Capítulo 4. Estudio de la absorción de nanopartículas metálicas

4.1 Introducción.....	131
4.1.1. Teoría de Mie.....	133
4.1.2 Función dieléctrica de nanopartículas metálicas.....	136
4.1.3 Programa MIE.BAS.....	138

4.2 Estudio de la absorción de nanopartículas mediante la teoría de Mie.....	139
4.2.1 Nanopartículas de plata.....	139
4.2.1.1 Efecto del radio de las partículas.....	139
4.2.1.2 Efecto del índice de refracción de la matriz.....	146
4.2.1.3 Efecto de la distribución de radios.....	150
4.3.1 Nanopartículas de oro.....	155
4.3.1.1 Efecto del radio de las partículas.....	155
4.3.1.2 Efecto del índice de refracción de la matriz.....	162
4.3.1.3 Efecto de la distribución de radios.....	166
4.3 Modelo para la absorción óptica de nanopartículas no esféricas.....	170
4.3.1 Aproximación dipolar.....	172
4.3.2 Absorción de nanopartículas no esféricas.....	173
4.3.3 Comparación con resultados experimentales.....	183
4.4 Conclusiones.....	188
4.5 Referencias.....	190

Capítulo 5. Estudio de la de luminiscencia en cerámicas ZTA

5.1 Luminiscencia de cerámicas ZTA.....	195
5.1.1 Espectros de fluorescencia.....	196
5.1.2 Caída temporal de la luminiscencia.....	204
5.1.3 Espectros en resolución temporal.....	208
5.1.4 Discusión.....	212
5.2 Efecto del daño mecánico en la luminiscencia de ZTA.....	217
5.3. Conclusiones.....	221
5.4 Referencias.....	223

Apéndice 1

Medida del espesor de los recubrimientos
a partir del espectro de reflexión.....A1-1

Apéndice 2

Programa de caídas de la luminiscencia.....A2-1

Apéndice 3

Programa MIE.BAS.....A3-1

Apéndice 4

Funciones de Bessel-Ricatti.....A4-1

Capítulo 1

Introducción

1.1 Introducción general

En los últimos veinte años, la física de materiales ha sufrido un espectacular avance [1-3]. El desarrollo tecnológico e industrial exige materiales con propiedades cada vez más específicas, de forma que poco a poco se van perfeccionando técnicas para preparar materiales “*a medida*”. Así se obtienen materiales con propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y químicas prefijadas en función de la aplicación en la que se vayan a utilizar. Estos nuevos materiales son mayoritariamente compuestos o híbridos (*composites*) diseñados de forma que el material final mantenga las mejores propiedades de cada uno de los constituyentes [4-6].

Uno de los ejemplos mas claros de estos nuevos composites son las cerámicas tenaces [7-10]. Con estas nuevas cerámicas se mejoran las pobres propiedades mecánicas de la cerámica tradicional, manteniendo el resto de propiedades fisico-químicas de las mismas, como son su resistencia a la corrosión, a la oxidación y a la radiación ionizante. Otro tipo de composites interesantes son los formados por una matriz y un recubrimiento. Gran parte de

las propiedades de los sólidos vienen determinadas por su superficie, por lo que los recubrimientos son un método de mejorar las propiedades de los mismos de forma sencilla y sin modificar en exceso el resto de propiedades del material [11-14]. Mediante recubrimientos, se pueden obtener sistemas eléctricamente aislantes, ópticamente opacos o químicamente inerte (es decir, evitar que reaccione con el medio externo), sin modificar apenas las propiedades del sustrato.

Las técnicas de espectroscopía han tenido un papel decisivo en el desarrollo de la ciencia de materiales [15-17]. La posibilidad de obtener información sobre la microestructura del material ha sido fundamental a la hora de comprender primero, y modificar después los procesos que tienen lugar en estos nuevos materiales. En particular, las técnicas de espectroscopía óptica [18-21] (fotoluminiscencia, absorción y reflectancia principalmente), han resultado tremendamente útiles dada su gran sensibilidad a los cambios microestructurales y a la presencia de pequeñas cantidades de impurezas que puede detectar (en ocasiones de partes por millón). Por ello, en este trabajo de tesis doctoral nos hemos propuesto estudiar mediante técnicas de espectroscopía óptica dos tipos de materiales relativamente recientes: las cerámicas tenaces de tipo ZTA y los recubrimientos vítreos preparados mediante la técnica de sol-gel. A continuación pasamos a describir de forma más detallada estos materiales.

1.2 Recubrimientos vítreos

Las técnicas de fabricación de vidrios son conocidas desde hace aproximadamente 4000 años y desde entonces, la mayoría de las civilizaciones han utilizado este material para hacer esculturas, ornamentos y vasijas. Junto a estas aplicaciones, el vidrio ha sido utilizado tradicionalmente como material estructural gracias a sus propiedades de estabilidad química como la resistencia a la corrosión y a la oxidación [22]. Su utilización en aplicaciones de tipo óptico se ha basado fundamentalmente en su transparencia a la luz en el intervalo visible del espectro. Sin embargo, durante los últimos años, se han desarrollado una serie

de materiales vítreos con nuevas propiedades. El desarrollo de la fotónica ha impulsado espectacularmente la utilización de los vidrios en aplicaciones de tipo tecnológico [23-26].

Un ejemplo de estos nuevos materiales, son los vidrios fotocromicos y fotosensibles, vidrios sensibles al paso de la luz y que pueden modificar sus propiedades ópticas al ser iluminados. Estos vidrios se están utilizando en aplicaciones tan variadas como la fabricación de gafas que se oscurecen al recibir luz solar, hasta cabezas de discos de memoria para ordenadores [27]. También se han desarrollado vidrios con respuesta óptica no lineal, esto es, sistemas en los que el índice de refracción depende de la intensidad de la luz incidente, de gran utilidad, en el campo de la óptica del láser [28].

Con el desarrollo de los nuevos métodos de preparación de materiales ha aparecido un nuevo tipo de sistemas vítreos: los recubrimientos. Como ya hemos comentado, estos recubrimientos permiten dotar a un dispositivo de una serie de propiedades sin modificar sus demás prestaciones. El espesor típico de estos sistemas está en torno a la micra, si bien depende de la aplicación en concreto que se le vaya a dar. Por ello, son sistemas muy económicos debido a la poca cantidad de material que requieren. Las características que hacen interesante un recubrimiento desde el punto de vista tecnológico son entre otras, una buena adherencia al substrato [29], espesor homogéneo y fácilmente controlable así como la ausencia de microgrietas e inhomogeneidades de composición en el mismo. Desde el punto de vista óptico, los recubrimientos vítreos presentan una serie de ventajas sobre los recubrimientos policristalinos, como es entre otras la baja dispersión inelástica de luz (*scattering*) que producen [30]. Esto se debe a que los recubrimientos vítreos son muy planos en comparación con los policristalinos. La figura 1.1 muestra dos imágenes de microscopía de fuerza atómica (tomadas de [30]) en las que se puede observar un ejemplo donde el recubrimiento vítreo tiene una superficie mucho más plana que el policristalino. También en el desarrollo de láseres de pulsos ultracortos se utilizan los recubrimientos vítreos para disminuir las pérdidas por *scattering* y obtener sistemas más compactos.

La gran cantidad de aplicaciones de estos recubrimientos ha hecho que en los últimos años se trabaje activamente sobre sus métodos de preparación. Una de las técnicas que ha ofrecido mejores resultados es la denominada *sol-gel* [31-34]. Se trata de un método que permite preparar recubrimientos vítreos dopados con muy diversos componentes (desde metales hasta moléculas orgánicas). El método sol-gel, se realiza además a temperaturas mucho más bajas que otros métodos de preparación de vidrios, lo que supone un ahorro energético adicional. Asimismo, los recubrimientos preparados por esta técnica tienen una buena adherencia a un gran número de sustratos y su composición es muy homogénea. Los principales inconvenientes del método son el elevado coste de las materias primas de partida y la lentitud con que debe desarrollarse el proceso para obtener recubrimientos libres de grietas. Por ello se sigue trabajando en la preparación de materiales mediante este método con objeto de optimizarlo.

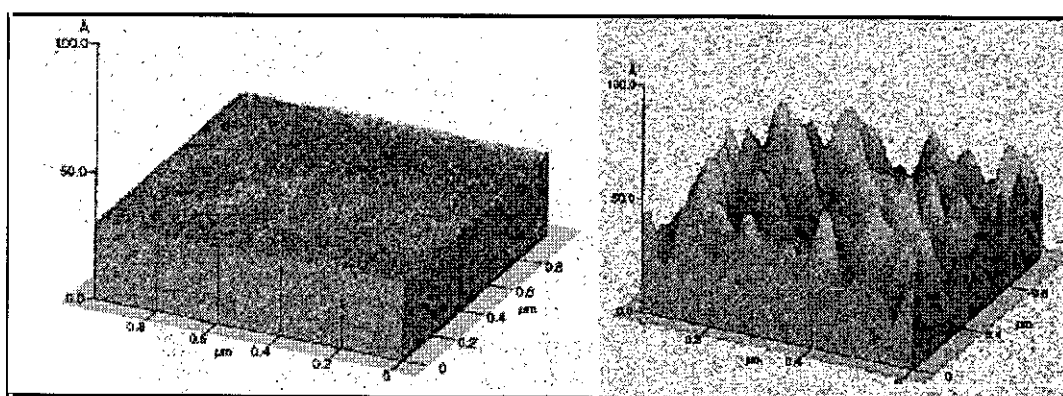


Figura 1.1 Imágenes de Microscopía de fuerza atómica correspondientes a (izquierda) un recubrimiento amorfo formada por 138 capas alternas de TaO_2 y SiO_2 y (derecha) un recubrimiento policristalino formado por 32 capas alternas de TiO_2 y SiO_2 . Tomada de [30].

1.2.1 Aplicaciones de los recubrimientos vítreos

El campo de aplicación de los recubrimientos vítreos es enorme. A continuación daremos algunos ejemplos de aplicaciones de estos materiales que nos han parecido más significativos.

La mayoría de las aplicaciones de estos materiales se encuentran en el campo de la óptica y la fotónica. Los recubrimientos vítreos se utilizan en el desarrollo y fabricación de guías de luz [25,26-28]. Combinando recubrimientos con distintos índices de refracción se puede obtener la reflexión total en las caras internas de la guías de luz, minimizando de esta forma las pérdidas y controlando la apertura óptica (esto es, controlando que modos se propagan a lo largo de la guía) como se ilustra en la figura 1.2. En la misma figura se muestra el principio de funcionamiento de las guías de luz planas, en cuya preparación se usan con frecuencia. Los recubrimientos se utilizan también como filtros, para evitar que luz de un determinado intervalo de longitudes de onda pueda propagarse a través de un dispositivo. Este tipo de aplicación es muy común en el diseño de gafas y lentes, ya que la baja dimensión de los recubrimientos, permite hacer las lentes opacas a ciertas frecuencias sin modificar la geometría del sistema (distancia focal, profundidad de campo, etc). Otra aplicación similar es la de recubrimientos antirreflektantes. Con ellos se evita que la luz reflejada por un vidrio nos impida ver a través del mismo. Estos recubrimientos se colocan cada vez con más

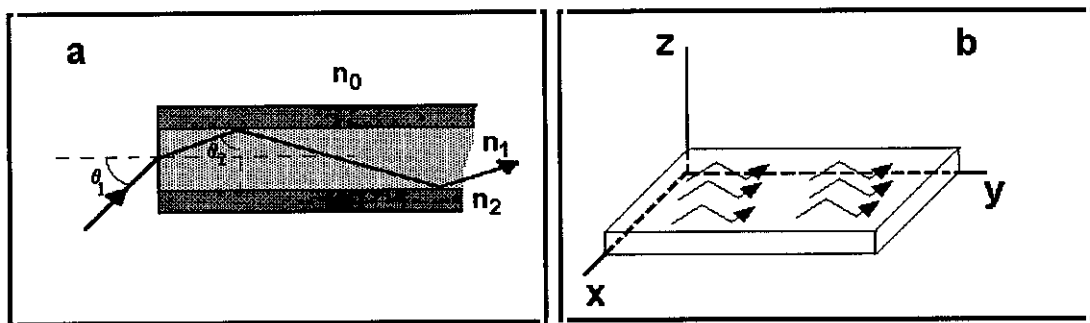


Figura 1.2 (a) Fenómeno de reflexión total en una guía de luz con recubrimiento. El índice de refracción n_2 determina la apertura crítica para la propagación de la luz a través de la guía. (b) Propagación de ondas en una guía de luz plana.

frecuencia en las ventanas de los vehículos, gafas, pantallas de ordenadores, etc. Todas estas aplicaciones ópticas se basan en controlar el índice de refracción del recubrimiento [28]. Para ello, uno de los métodos más utilizados actualmente

consiste en incluir dentro de los recubrimientos pequeñas cantidades de iones metálicos, normalmente plata o cobre.

Otra de las aplicaciones es la protección vidrieras históricas. Gran parte de las vidrieras de los monumentos históricos construidos en los siglos XIV, XV y XVI (principalmente de catedrales) han sufrido una tremenda degradación debido a la erosión, la corrosión del medio ambiente, las aves y la contaminación atmosférica. Entre los distintos métodos que se utilizan para la protección de estas vidrieras, se encuentra el de adherirles un recubrimiento vítreo, que haga de barrera a la degradación del material.

Una interesante aplicación de los recubrimientos vítreos es la preparación de materiales bioactivos [35-39]. Algunos materiales puestos en contacto con el tejido biológico vivo se recubren de una cápsula de tejido fibroso no adherente, lo que limita su utilización en implantes para el tratamiento de ciertas patologías y traumatismos. Sin embargo, los vidrios bioactivos de base silícea, en contacto con los fluidos biológicos sufren una disolución parcial formando una capa rica en gel de sílice. Los iones calcio y fosfato son atraídos hacia esta capa y junto con los grupos hidróxido del vidrio, forman una fase de hidroxiapatita análoga al componente mineral de los huesos que facilita la unión del implante al hueso. Lógicamente muchos implantes no pueden fabricarse de vidrio debido a su fragilidad. Sin embargo, y puesto que el problema de adherencia es un problema de superficie, es posible recubrir los implantes metálicos con una capa vítrea que permita la unión, de forma que el implante mantenga las propiedades mecánicas del metal. La figura 1.3 muestra una prótesis realizada utilizando entre otros elementos un recubrimiento vítreo para mejorar la adherencia entre el metal y el hueso. En estos materiales bioactivos es deseable, a diferencia de otras aplicaciones, que el recubrimiento sea altamente poroso, con lo cual la superficie específica aumenta y la zona de unión se hace mayor. Asimismo, conviene obtener recubrimientos con grupos -OH. Como se explicará en el capítulo 3, los recubrimientos preparados por el método de sol-gel muestran una gran cantidad de grupos -OH en de la superficie del material. Estos recubrimientos presentan la

ventaja añadida de que impiden la difusión de átomos metálicos al tejido vivo, lo que podría resultar muy dañino para la salud del mismo.

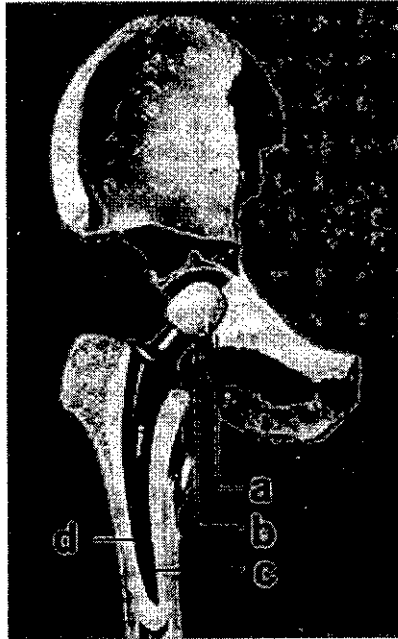


Figura 1.3 Prótesis de cadera fabricada mediante composites. La prótesis metálica (c) se encuentra recubierta por una película de sílice (d) que mejore su adherencia al hueso. La unión móvil con la cadera tiene también un recubrimiento cerámico (b) para protegerla del desgaste. Por último, una capa de material polimérico (a) asegura la elasticidad del acople. Tomada de [3]

1.3 Cerámicas tenaces.

No es fácil definir qué es una cerámica, ya que no hay un criterio universalmente aceptado para el concepto de cerámica. Sin embargo, una definición ampliamente extendida es la de “*un material inorgánico que resulta de la combinación de un elemento metálico con otro no metálico (habitualmente el oxígeno) a través de un enlace covalente*” [3].

Las cerámicas fueron posiblemente el primer material procesado que el hombre ha utilizado. De las civilizaciones mas primitivas, nos han quedado restos de objetos de arcilla con diversas utilidades (domésticas, religiosas, de caza, etc...). Posteriormente el hombre aprendió a trabajar los metales, mucho más

duros y tenaces, y los materiales cerámicos quedaron relegados a un segundo plano, debido a sus malas propiedades mecánicas. No obstante, siguieron utilizándose gracias a su buena resistencia a la oxidación y a la corrosión, así como a sus propiedades de aislante térmico. Se usaban para revestir paredes de edificaciones, en la construcción de sanitarios y diversos objetos de cocina (platos, vajillas, tazas), además de objetos ornamentales. Con el descubrimiento de la electricidad y sus posteriores aplicaciones, se conoció otra propiedad de los materiales cerámicos, la de aislantes eléctricos, lo que incrementó su uso en el campo industrial. Finalmente, a raíz del estudio de la energía nuclear también se observó su buen comportamiento frente a la radioactividad. Estos materiales, son útiles en el recubrimiento de instalaciones nucleares, por su capacidad para resistir a la radiación sin degradarse, así como a las altas temperaturas y cargas eléctricas que se encuentran en dichas instalaciones.

Sin embargo todos sus usos están limitados por tendencia a romperse. Por ello, desde que se desarrollaron los microscopios electrónicos y otras técnicas que nos permiten observar y estudiar la microestructura de los materiales, no se ha dejado de invertir esfuerzo y dinero para conocer primero, y corregir después, las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos.

1.3.1 Desarrollo histórico de las cerámicas tenaces

En 1920, Griffith desarrolló una teoría para explicar la fractura en sólidos frágiles [40,41], basada en que la rotura del material se produce por propagación de grietas a través del material. La tensión necesaria para la propagación de una grieta es proporcional a la raíz cuadrada del radio de curvatura de su punta, esto es, será más fácil que se propague una grieta cuanto más aguda sea su punta. Así, una grieta que se encontrara en su camino con una cavidad esférica, o en general con una superficie perpendicular a la dirección de propagación de la grieta, podría ser frenada, pues la tensión necesaria para la propagación aumenta enormemente al hacerlo el tamaño de la punta de la grieta. La figura 1.4 ilustra este fenómeno.

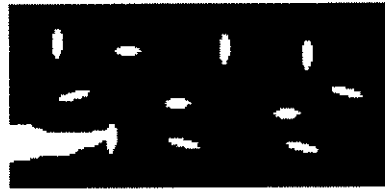


Figura 1.4 Una grieta que se propaga a través de un material queda frenada al encontrarse con una microgrieta que aumenta enormemente el radio de curvatura de la punta.

Años después se observó que mediante la dispersión en una matriz cerámica de una segunda fase se podrían producir pequeñas microgrietas dispersas en volumen [42]. Cuando una cerámica con una segunda fase dispersa, se enfriaba a temperatura ambiente, si la diferencia de coeficientes de dilatación térmicos entre ambas fases era lo suficientemente grande, se producían sobretensiones en las intercaras *matriz-fase dispersa* que llegaban a producir microgrietas en la matriz. Experimentalmente, se observó que estas microgrietas solo aparecían en la proximidad de partículas con tamaño de grano por encima de un cierto valor crítico, que dependía del tipo concreto de material [43,44]. Sin embargo, los materiales cerámicos pierden dureza al aumentar su tamaño de grano debido a que los poros en las intercaras también aumentan de tamaño y se pueden nuclear grietas en los mismos. Por tanto, con este método se mejoraba la tenacidad, pero el material se hacía menos duro.

En cada aplicación había que llegar a un compromiso según las necesidades que se querían cubrir. Se aumentó la tenacidad de materiales como Si_3N_4 , mediante la adición de partículas de SiC [45], y del MgO dispersando partículas de Ni [46].

Simultáneamente pero de manera totalmente independiente, se había estudiado el óxido de circonio ZrO_2 , también llamado **circona**. Este material había sido descubierto a finales del siglo pasado [47] y su estudio por rayos X había revelado que era polimorfo: Presentaba tres posibles estructuras cristalinas que se muestran en la figura 1.5. A temperatura ambiente la fase estable es la monoclinica [7,48]. Elevando la temperatura por encima de 1200°C , la circonia

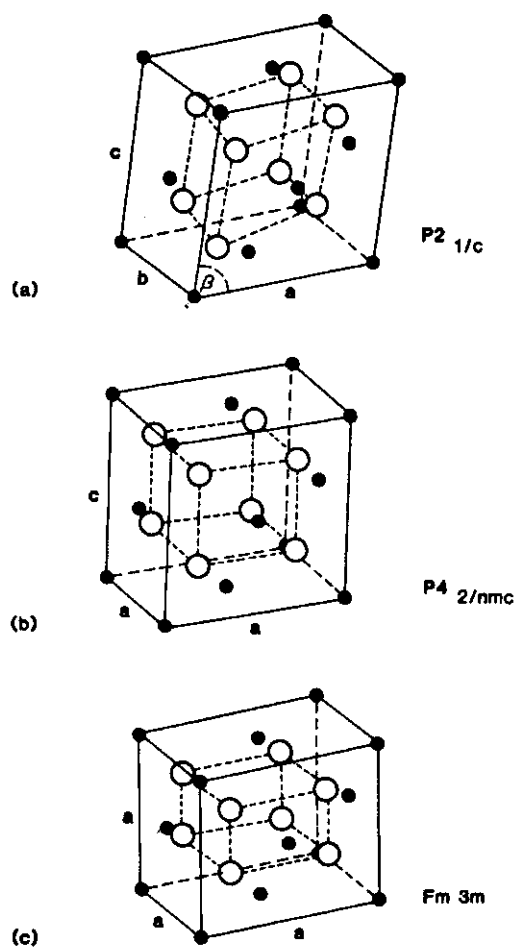


Figura 1.5 Representación de las tres estructuras polimorfas conocidas del óxido de circonio: (a) monoclinica (b) tetragonal (c) cúbica. Los círculos negros corresponden a los átomos de Zr y los círculos blancos a los átomos de O. (También están indicados los grupos puntuales a los que pertenecen).

pasa a la fase tetragonal y a muy altas temperaturas, por encima de 1800 °C, pasa a ser cúbica. Mediante la adición de pequeñas cantidades de óxidos de estructura cúbica, también se puede llegar a estabilizar la fase cúbica en la circona a temperatura ambiente. Estos óxidos que llamaremos *estabilizantes* eran inicialmente el MgO y CaO, a los que se añadieron posteriormente el CeO₂ y Y₃O₂. Variando la temperatura y las concentraciones de óxido estabilizante se pueden obtener unas u otras fases, o coexistencia de ellas. La figura 1.6 muestra un diagrama de fase típico de la circona con la temperatura y la concentración de

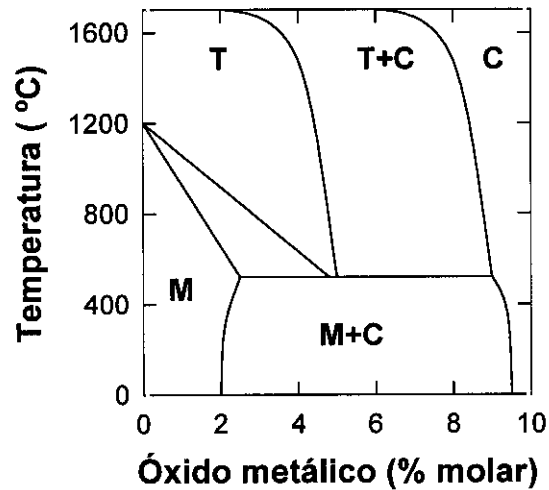


Figura 1.6 Diagrama de fases típico del óxido de circonio en función de la temperatura y el óxido estabilizante. Las fases estables dependiendo de estos parámetros son: monoclínica (M), tetragonal (T) o cúbica (C). Los valores exactos pueden variar en función del óxido estabilizante en concreto.

estabilizante. Asimismo, se observó que la transformación tetragonal \rightarrow monoclínica va acompañada de un aumento de volumen del 6% aproximadamente [49].

A principios de los años 70, Garvie et al [50] observaron que una matriz de circona cúbica con una fase dispersa de circona no estabilizada aumenta la dureza del material. Mediante observaciones de rayos X, asociaron este aumento de la dureza a la transformación tetragonal \leftrightarrow monoclínica de la misma, si bien no aciertan a explicar el mecanismo responsable.

En 1976 Nils Claussen [51] fabrica un composite formado por una matriz de alúmina y una fase de circona no estabilizada. Este *composite* presenta unas propiedades mecánicas mejores que las de la alúmina pura, como se muestra en la figura 1.7. Al sinterizar la cerámica y disminuir la temperatura, una parte de la circona tetragonal pasaba a la fase monoclínica. El aumento de volumen que la transformación conlleva produce un precipitado de microgrietas en volumen con tamaños de grano mucho menores del tamaño crítico para que las microgrietas se produjeran por la diferencia de coeficiente de dilatación térmico. Así se conseguía obtener una dispersión de microgrietas en volumen manteniendo un

tamaño de grano pequeño, lo que aumentaba la tenacidad del material sin perder excesiva dureza. La existencia de microgrietas en torno a los granos de alúmina fue comprobada experimentalmente por técnicas de microscopía electrónica. Se había fabricado la primera **ZTA** (Zirconia-Thoughened- Alúmina)

Poco después se observó experimentalmente que en las cerámicas ZTA, parte de la circonita quedaba retenida en fase tetragonal, especialmente si el tamaño de grano estaba por debajo de un cierto valor crítico. Este fenómeno pudo ser explicado teóricamente, considerando que la transformación tetragonal→monoclínica llevaba asociado un aumento de volumen y al estar el grano constreñido en una matriz, aparecía un término de energía elástica en la expresión de la energía libre que podía determinar que la fase estable a temperatura ambiente fuese la tetragonal [7]. Así el tamaño de grano crítico dependía de las propiedades elásticas de la matriz.

Posteriormente este mismo grupo comenzó a estudiar el efecto del tamaño de grano en las propiedades mecánicas del material [52]. Como muestra la figura 1.7 la tenacidad del material mejora respecto al de la alúmina pura al añadir circonita por el efecto de las microgrietas. Pero si la densidad de microgrietas alcanza un cierto valor crítico, éstas comienzan a unirse entre si reduciendo drásticamente la tenacidad del material. Este valor crítico depende del tamaño de grano. En concreto, cuanto menor sea el grano, más cantidad de circonita hay que añadir para llegar al máximo de tenacidad y más intenso es el máximo. Intuitivamente se puede suponer que un menor tamaño de grano, produce una dispersión de microgrietas mas uniforme (y como veremos más adelante un aumento de la tenacidad por otros mecanismos) mientras que los poros intergranulares disminuyen de tamaño.

Posteriores estudios determinaron que la circonita que quedaba retenida en fase tetragonal, generaba otro mecanismo de aumento de la tenacidad. Los granos de circonita tetragonal que eran retenidos a temperatura ambiente, podían transformarse en monoclínica mediante la aplicación de tensiones mecánicas. Así el campo de tensiones que acompaña a una grieta en su propagación podría

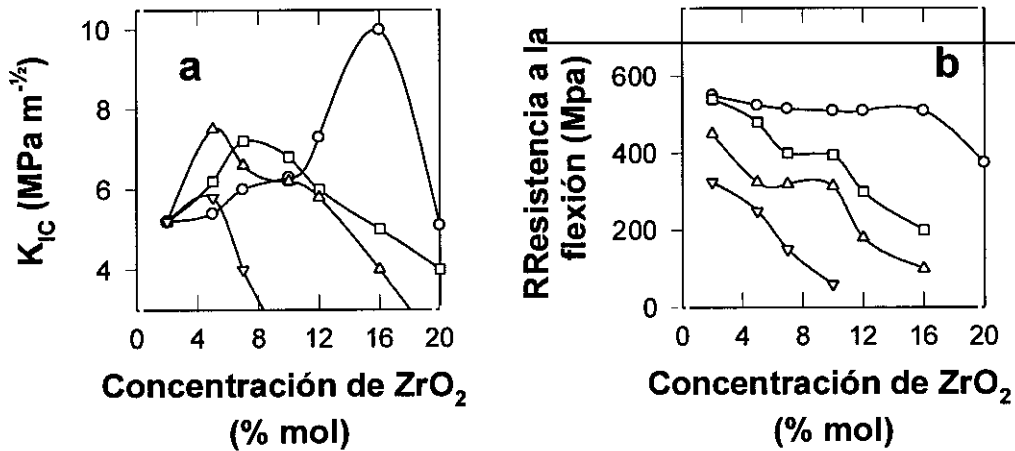


Figura 1.7 Propiedades mecánicas de una cerámica ZTA en función de la concentración de circonia para distintos tamaños de grano (○) 1,25 μm; (◻) 1,75 μm ; (Δ) 2,85 μm ; (∇) 5,40 μm. Los datos corresponden a la referencia [7].

podría producir la transformación que absorbería parte de la energía de la grieta. Además, el aumento de volumen que conlleva la transformación tendería a "cerrar" la grieta dificultando así su propagación. Esto se traduce en una zona de no linealidad en la curva tensión-deformación como se muestra en la figura 1.8. Mientras se transforma la circonia, la tensión no aumenta ya que esa energía es empleada en producir dicha transformación.

Mediante técnicas de microscopía electrónica se observó la existencia de una zona en torno a las grietas del material, llamada *zona de proceso*, donde la circonia tetragonal se había transformado en monoclinica. Existen modelos teóricos, que estudian la termodinámica de la zona de proceso y su efecto en las propiedades mecánicas del material. Una exhaustiva revisión de los mismos ha sido realizada por Wang y Stevens [53].

Ruhle *et al* [54] estudiaron la importancia relativa del aumento de la tenacidad debido a las microgrietas y el aumento debido a la transformación. Llegaron a la conclusión de que ambos factores tenían valores comparables por lo que lo ideal

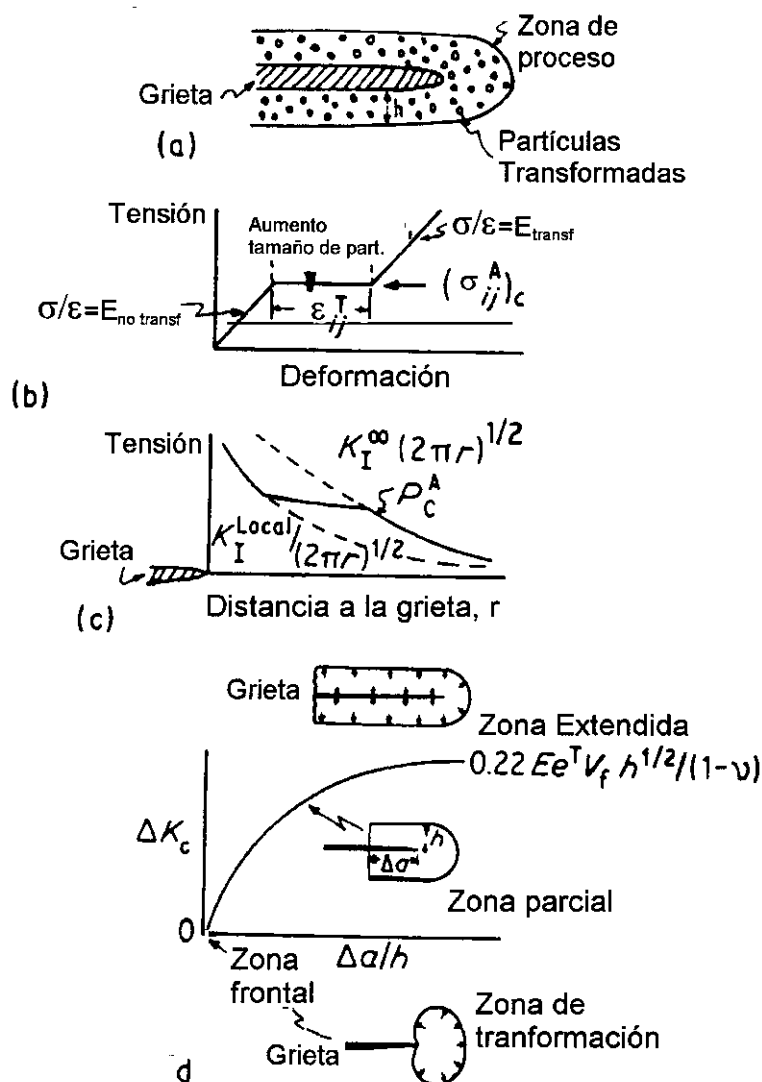


Figura 1.8 Ilustraciones esquemáticas del proceso de aumento de la tenacidad por transformación $t \rightarrow m$; (a) Cerca de la grieta se produce la transformación; (b) La curva tensión deformación del material muestra una zona plana debido al aumento de volumen de las partículas; (c) El campo de tensiones cerca de la grieta; (d) curva R forma de las zonas de transformación. Tomada de [53].

sería tener una combinación de ambos, esto es, contar con matrices de alúmina en la que parte de la circonita fuera tetragonal y parte monoclinica.

Otros autores han estudiado distintos mecanismos de aumento de la tenacidad del material relacionados con la fase de circonita dispersa. Evans et al [55-57] han propuesto que las grietas pueden ser desviadas en su propagación por

tensiones residuales, producto de la transformación de fase o de la diferencia de coeficiente de dilatación térmico. También se ha considerado que la formación de maclas asociadas a la transformación podría absorber parte de la energía de propagación de grietas y aumentar así la tenacidad. Las tensiones compresivas de superficie pueden ser otro factor que mejore la tenacidad del material. Evans [58] estudió la posibilidad de que la presencia de una segunda fase con mayor tenacidad que la matriz dificulte la propagación de grietas.

De hecho, hoy en día no hay una explicación convincente y aceptada universalmente sobre el mecanismo de aumento de la tenacidad en ZTA. Parece cada vez más claro que son muchos los factores que la determinan y dependiendo de las características del material (pureza, procesado, historia, etc...) serán unos u otros los mecanismos responsables de las propiedades mecánicas del material final.

ZTA con circonita estabilizada

Desde que se conoció el proceso de aumento de la tenacidad por transformación se comenzó a buscar la forma de retener la mayor cantidad posible de fase tetragonal a temperatura ambiente para optimizar el mismo. Así se fabricaron ZTA con circonita estabilizada, principalmente con óxido de itrio (Y_2O_3).

Lange [59] realizó un exhaustivo estudio de las ZTA estabilizadas con este óxido. Observó que la adición de ítria permitía retener la fase estabilizada de la circonita a temperatura ambiente para concentraciones de circonita de hasta el 60%.

El aumento de la cantidad de circonita tetragonal retenida mejoraba la tenacidad del material y el máximo se obtenía para valores de concentración de la circonita superiores al 20%. Por el contrario la presencia de la fase cúbica, lejos de mejorar las propiedades mecánicas del material las empeoraba. Además Lange observó que la dureza del material empeoraba con el aumento de circonita en fase monoclinica por lo que concluyó que el verdadero agente responsable del aumento de la tenacidad era la circonita tetragonal.

Los resultados obtenidos en este tipo de compuestos no mejoran las propiedades de las ZTA con ZrO_2 no estabilizada, por lo que no se trabaja en exceso en esta línea hoy en día.

En la actualidad existen distintas líneas de investigación sobre la ZTA. Siguen estudiándose los mecanismos de aumento de la tenacidad para clarificar en que medida son responsables de la misma. Se están desarrollando modelos teóricos que expliquen la microestructura de la ZTA y de la transformación tetragonal→monoclínica combinándolas con medidas experimentales. Como ya se ha dicho, aún no está claro en que medida es responsable del aumento de la tenacidad cada uno de los mecanismos observados o propuestos.

Uno de los principales objetivos de la investigación es la reducción del tamaño de grano. La técnica de preparación de las cerámicas ha resultado ser crítica por lo que se buscan técnicas de preparación que permitan obtener cerámicas compactas sin que el tamaño de grano aumente excesivamente. También se están estudiando las uniones cerámica-metal y cerámica-cerámica, donde la transformación tetragonal→monoclínica puede tener una importancia crucial para mejorar dichas uniones.

1.3.2. Aplicaciones de las cerámicas ZTA

La mejora de las propiedades mecánicas de las cerámicas ha abierto las puertas a su utilización en campos tecnológicos que tradicionalmente le estaban prohibidos. Actualmente, las cerámicas se están empezando a utilizar en la fabricación de los motores de combustión interna [67]. La principal ventaja que pueden aportar en este sector, es la posibilidad de trabajar a más altas temperaturas, junto con un menor peso del motor, lo que significaría un mayor rendimiento.

Las cerámicas han encontrado un amplio campo de aplicación en el desarrollo de los materiales para la tecnología de fusión. [68-70]. Uno de los problemas de los reactores nucleares de fisión son el diseño de ventanas de radiofrecuencia. Cuando se desea sacar radiación fuera de un sistema en este

intervalo de frecuencias, es necesario hacerlo a través de una “ventana” que no absorba apenas radiación ya que de lo contrario la ventana se calentaría peligrosamente. Este calentamiento induciría una serie de tensiones internas que conllevarían el fallo térmico del dispositivo. Se ha comprobado que la alúmina para no tiene las propiedades mecánicas necesarias para fabricar estas ventanas en los reactores de fusión en los que actualmente se esta trabajando como el ITER o el NET [68]. Uno de los materiales propuestos para solventar este problema es la cerámica ZTA, con la cual se mejoran las propiedades mecánicas de la alúmina sin degradar en exceso la transparencia a la radiofrecuencia. En particular se ha comprobado que las pérdidas en este tipo de ventanas se deben fundamentalmente a la circona monoclinica [69] lo que corrobora la importancia de disponer de un método de diagnóstico eficiente para controlar la transformación tetragonal→monoclinica.

Las nuevas cerámicas tenaces se utilizan también en la fabricación de herramientas de corte y utensilios como cuchillos o tijeras. Muchas herramientas de corte van refrigeradas por agua, lo que impide utilizar materiales que se puedan oxidar. En la industria textil ya se utilizan tijeras cerámicas para cortar fibras de Kevlar o grafito [71].

Las cerámicas también se utilizan para preparar recubrimientos. Una de las aplicaciones de estos recubrimientos es la protección contra la corrosión y como barreras térmicas [72,73]. En las piezas metálicas que están expuestas a altas temperaturas en atmósferas oxidantes, se forma una capa de óxido metálico que puede acelerar el proceso de corrosión del material. Utilizando recubrimientos cerámicos de tan solo unas micras de espesor, se puede evitar la corrosión alargando la vida de la pieza.

Las cerámicas tenaces tienen aplicaciones en el campo de la odontología como por ejemplo, en la fabricación de dentaduras y fundas dentales [74]. Las propiedades de resistencia a la oxidación y corrosión por parte de los fluidos biológicos junto con su baja reactividad química las hacen ideales para este tipo de aplicaciones.

1.3.3 Propiedades ópticas de la circona

Las propiedades de luminiscencia de la circona han sido ampliamente estudiadas. Dicho estudio ha sido el objeto de la tesis doctoral realizada en este grupo de espectroscopía óptica por el Dr. Paje, “*Estudio de la fotoluminiscencia del óxido de circonio*”. A lo largo de la memoria nos referiremos a menudo a los resultados de este estudio por lo que a continuación se ha incluido un resumen de los resultados más importantes de este trabajo a los que se aludirá.

El óxido de circonio tiene una emisión luminiscente en la zona visible del espectro al ser excitado con luz ultravioleta. El máximo de esta emisión se encuentra siempre en el intervalo de 2,0 eV a 2,5 eV (500 nm a 620 nm) a temperatura ambiente. La figura 1.9a muestra un espectro de emisión típico de circona estabilizada con óxido de calcio.

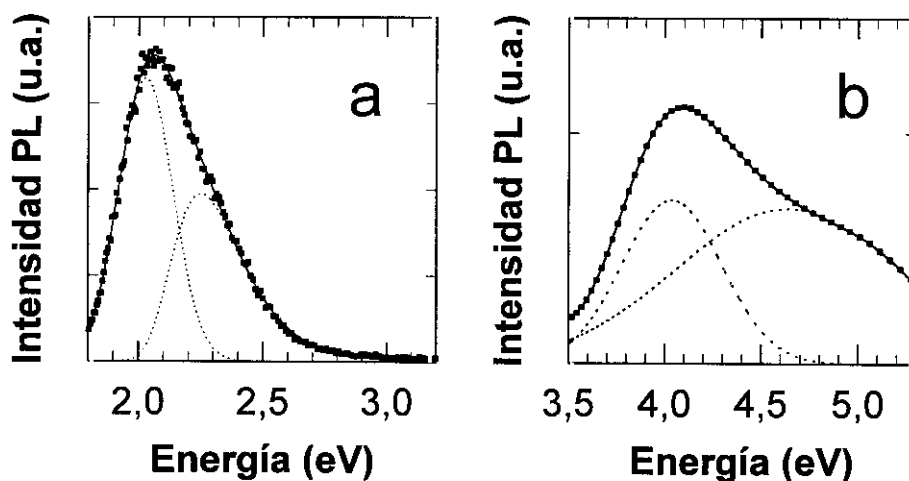


Figura 1.9 Espectros de (a) emisión y (b) excitación típicos de una muestra monocristalina de óxido de circonio (ZrO_2) estabilizado con óxido de calcio (CaO_2). Las líneas discontinuas corresponden a la descomposición en dos bandas gaussianas de cada espectro.

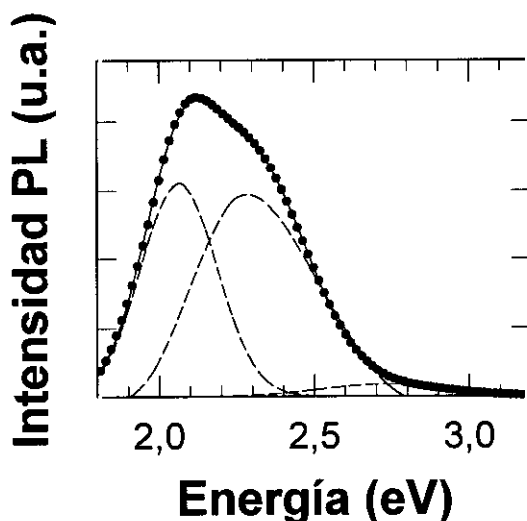


Figura 1.10 Espectro típico de emisión de una muestra policristalina de óxido de circonio con las tres componentes.

En los monocristales de óxido de circonio, la banda de emisión está formada por dos componentes de perfil gaussiano cuyos máximos se sitúan en torno a 2,10 eV y 2,40 eV respectivamente y con una anchura a mitad del máximo aproximada de 0,40 eV para ambas. La intensidad relativa de estas bandas depende del óxido que se añade para estabilizar la fase cúbica de la zircona (a diferencia de la posición de los máximos y semianchuras que apenas varían con el óxido estabilizante). Asimismo, la variación de temperatura también modifica la intensidad relativa de las distintas bandas y más ligeramente la posición del pico y su semianchura.

La banda de excitación para esta emisión se encuentra en la zona UV del espectro. El máximo de dicha banda puede desplazarse entre 3,80 eV y 4,50 eV dependiendo del tipo de muestra (ver figura 1.9b). Esta banda de excitación también se puede descomponer en dos gaussianas cuyos máximos se sitúan en torno a 4,40 eV y 4,80 eV y FWHM de 0,60 eV y 0,80 eV aproximadamente.

Para las muestras cerámicas de zircona, se sigue observando la misma emisión luminiscente en el intervalo visible del espectro. Sin embargo, la descomposición del espectro revela ahora una tercera componente en la zona

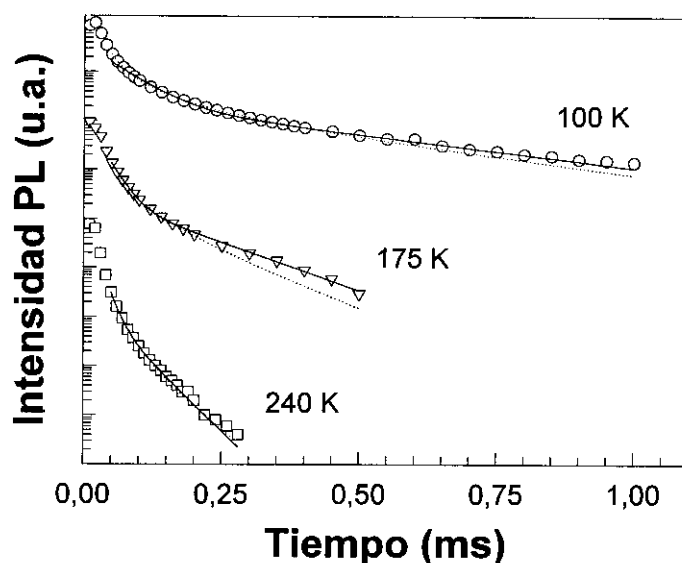


Figura 1.11 Curvas de caída de la luminiscencia para una muestra de óxido de circonio estabilizada con óxido de itrio (Y_2O_3) a distintas temperaturas. Las líneas corresponden al ajuste mediante la función indicada en el texto.

violeta del espectro con el máximo en torno a 2,75 eV (ver figura 1.10). La intensidad de la emisión para estas muestras, disminuye en presencia de zircona en fase monoclinica o cúbica, (y es necesario bajar la temperatura para poder observar dicha luminiscencia), mientras que cuando la zircona se estabiliza en fase tetragonal (añadiendo 2~3% de Y_2O_3) la emisión es más intensa.

Analizando los espectros de luminiscencia mediante el método de los momentos se ha comprobado que las vacantes de oxígeno creadas al añadir los óxidos estabilizantes están muy relacionadas con los centros luminiscentes.

Las curvas de caída de la luminiscencia no tienen en ningún caso perfil exponencial. Los mejores ajustes se obtienen mediante funciones que tienen en cuenta el efecto del desorden (de algún tipo) de los centros luminiscentes. Se trata de funciones de la forma: $I(t)=I_0 \exp[-(t/\tau)^\beta]$. En la figura 1.10 se muestran curvas de caída de la luminiscencia correspondiente a este material a distintas temperaturas donde se comprueba la validez del ajuste.

1.4 Objetivos

El objetivo de esta tesis doctoral es el estudio mediante técnicas de espectroscopía óptica de recubrimientos vítreos preparados por sol-gel y cerámicas de tipo ZTA.

Como ya hemos indicado anteriormente, los recubrimientos de matriz de sílice preparados por sol-gel tienen una gran cantidad de aplicaciones de tipo óptico. Por ello, es fundamental una caracterización de las propiedades ópticas de estos materiales, como fotoluminiscencia, absorbanza y reflectancia. En la mayoría de las aplicaciones de carácter óptico se modifica el índice de refracción del recubrimiento mediante la inclusión de pequeñas cantidades de iones metálicos. Uno de los grandes problemas en la caracterización de estos materiales, es la determinación del estado de oxidación de los elementos metálicos polivalentes dentro del recubrimiento, que resulta crítica, ya que determina en gran medida las propiedades del material. Las técnicas de espectroscopía óptica pueden resultar muy útiles en el estudio de estos materiales, no sólo para la caracterización de sus propiedades ópticas, sino también para el estudio de la microestructura dada su gran sensibilidad a las pequeñas variaciones en la misma. En este sentido, colaborando con el departamento de vidrios del Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC, nos proponemos estudiar el efecto de los procesos de preparación sobre el recubrimiento final. Así, esperamos que los resultados de los análisis mediante técnicas ópticas permitan mejorar los métodos de preparación de estos recubrimientos y ampliar los conocimientos que sobre los mismos se tienen.

En el caso de las cerámicas de ZTA, otros trabajos realizadas por este grupo de investigación, han mostrado que las propiedades ópticas de la circona (fotoluminiscencia y absorción óptica fundamentalmente) están íntimamente relacionadas con los estados de los defectos. Por ello, uno de los objetivos de este trabajo es determinar que información podemos obtener sobre los procesos microestructurales del material y el efecto que estos pueden tener sobre sus propiedades a partir de las medidas ópticas. Intentaremos analizar como afecta

los procesos de fabricación de estas cerámicas a las distintas características de la luminiscencia como son, los espectros de excitación y emisión, las intensidades y las curvas de caída temporal de la luminiscencia. Esperamos obtener de esta forma un método de análisis sencillo mediante una técnica no destructiva que podría ser de gran utilidad para estudiar el comportamiento de circonita en distintas aplicaciones de tipo tecnológico y estructural.

1.5 Referencias

- 1-. J. F. Shaeckelford *"Introduction to Material Science for Engineers"*, Prentice Hall (1996) Canada.
- 2-. W. D. Callister *"Material Science and Engineering"* Willey&Son (1994) New Jwrsey.
- 3-.W. Kurz, J.P. Mercier y G. Zambelli *"Introduction à la science des matériaux"* Presses Polyt. et Univ. Romandes (1996) Laussane.
- 4-. D. Hull y T.W. Clayne *"An introduction to Composite Materials"*, Cambridge University Press (1996) Cambridge.
- 5-. *"Engineering of Composite Materials"* ed. Institute of metals (1986) UK.
- 6-. Programa informático *"Matter"*, desarrollado por el Dept. of Physics , University of Liverpool (1997)
- 7-.D. J. Green, R.H. J. Hannink y M. V.Swain, *"Transformation Toughening of Ceramics"*,. Ed. CRC Press Inc. Boca Raton (Florida) (1989)
- 8-.A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (1987) p. 689
- 9-. C. Laurent, P. Bonneford, D. Oquab y A. Rousset, proceedings de *Third Euro-Ceramics Congress* vol. 3 p. 689 (1989)
- 10-. D. B. Marshall, *J. Am. Ceram. Soc.* **69** (1986) p. 173
- 11-. I. M. Thomas, *"Sol-Gel: Processing and Applications"* de. L. C. Klein. Kluwer Acad. Pub. (1994) Norwell, cap. 6
- 12-. *"Thin films microelectronics"* editor L. Holland, Chapman Hall 81969) Londres
- 13-.L. Eckertová, *"Physics of thin films"* de. Plenum Press (1977) New York.
- 14-. *"The use of thin films in physics investigations"* editado por J. C. Anderson,, Academic Press (1966) Londres.
- 15-. A. S. Marfunin *"Spectroscopy, Luminescence and radiation centers in minerals"*, ed. Springer -Verlag (1979) Berlin.
- 16-. B. G. Yacobi y D. B. Holt *"Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids"*, ed. Plenum Press (1990) New York.
- 17-. J. Llopis, *Phys. status solidi (a)* **119** (1990) p. 661.

- 18-. C. K. Clifford, J. H. Schulman, *Solid State Physics* **5** (1957) p. 1957
- 19-. G. Blasse, B.C. Grabmaier “*Luminescent materials*” ed. Springer-Verlag (1994) Berlin.
- 20-. “*Optical properties of ions in crystals*” edit H. M. Crosswhite and H. W. Moos, Interscience pub. (1966) New York.
- 21-. B. Henderson y G.F. Imbusch “*Optical spectroscopy in Inorganic Solids*” de. Cleredon (1987) Oxford.
- 22-. J. M. Fernández Navarro “*El Vidrio*”, ed. CSIC (1995) Madrid.
- 23-. C. F. Rapp en “*Handbook of láser Science and Technology*”, CRC Press, Boca Raton, (1989) p. 339.
- 24-. “*Introduction to Glass Integrated Optics*” editado por S. Y. Najafi, Artech House (1992) Boston.
- 25-. J. Wilson, J. F. B. Hawkes “*Optoelectronics: An introduction*” edit. Prentice Hall (1989) New York.
- 26-. R. Guenther, “*Modern Optics*” edit. Willey&Sons. (1990) New York.
- 27-. D. M. Trotter, *Investigación y ciencia*, Junio 1991, p. 166.
- 28-. P. Mazzoldi, G. W. Arnold, G. Battaglin, F. Gonella y R. F. Haglund, *J. of Non- Lin. Opt. and Mater.* **5** (1996) p. 285.
- 29-. L. Pascual, P. Mazón y A. Duran, *Bol. Soc. Esp. Cer. Vid.* **27** (1988) p.137
- 30-. A. T. Howe, *Photonics*, Jan 99 p. 126.
- 31-. L. L. Hench y J. K. West, *Chem Rev.* **90** (1990) p. 33.
- 32-. M. A. Villegas y J. M: Fernandez Navarro, *Bol. Soc. Esp. Cer. Vid.* **26** (1987) p. 99.
- 33-. M. A. Villegas, *Bol. Soc. Esp. Cer. Vid.* **34** (1995) p. 7.
- 34-. M.A. Villegas, “*VIDRIOS: estructura y aplicaciones*”, Curso de doctorado, Física de Materiales, UCM.
- 35-. L. L. Hench, S. Wilson, *Science* **226** (1984) p. 630.
- 36-. P. Ducheyne, A. El-Ghannan, Y. M. Shapiro, *J. Cell. Biochem.* **56** (1994) p. 162.
- 37-. T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi, T. Yamamuro, *J. Biomed. Mater. Res.* **24** (1990) p. 721.

- 38-. T. Kokubo, *Anales de Quim. Ed. Int.* **93** (1997) S49.
- 39-. L. L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1997) p. 1705.
- 40-. A.A. Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **221A**, (1920) p. 163.
- 41-. A.A. Griffith, *Proc. First Intern. Congr. Mech. Deft.* (1924) p. 55.
- 42-. J. Selsing, *J. Am. Ceram. Soc.* **44** (1961) p. 419.
- 43-. D.B. Binns "Science in ceramics" vol. 1, p.315. Ed. G.H. Stewart. Acad. Press Inc. New York (1962).
- 44-. R.W. Davidge y T. J. Green, *J. Mater. Sci.* **3** (1969) p. 629.
- 45-. F. F. Lange, *J. Mater. Sci.* **56** (1973) p. 445.
- 46-. P. Hing y G. W. Groves, *J. Mater. Sci.* **7** (1972) p. 427.
- 47-. E. Ryshkewitch, "Oxide Ceramics" cap II.5 .Acad. Press, New York 1960.
- 48-. J. D. McCullogh y K. N. Trueblood *Acta Crystallogr.* **12** (1955) p. 507.
- 49-. E. C. Subbarao, H. S. Maiti y K. K. Srivastava, *Phys. Stat. Sol. A* **21** (1974)
- 50-. R. C. Garvie, H. Hannink y R. T. Pascoe, *Nature* **258** (1975) p. 703.
- 51-. N. J. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.* **59** (1975) p. 49.
- 52-. N. Claussen, J. Steeb y R. F. Pabts, *Am. Cer. Soc. Bull.* **56** (1977) p. 559.
- 53-. J. Wang , R. Stevens, *J. Mater. Sci.* **24** (1989) p. 3421.
- 54-. M. Ruhle, N. Claussen y H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.* **69** (1986) p. 195.
- 55-. A.G. Evans y R. M. Cannon *Acta Metall.* **74** (1986) p. 761.
- 56-. A.G. Evans, "Fracture in ceramics Materials" p.16 .Ed.. Noyes, New Jersey, (1984).
- 57-. K.T. Faber y A.G. Evans, *Acta Metall.* **31** (1983) p. 195.
- 58-. A.G. Evans, *Philos. Mag.* **26** (1972) p. 1327.
- 59-. F.F.Lange, *J. Mat. Sci.* **17** (1982) p. 225.
- 60-. D. W. Shin, K.K Orr Y H Schubert., *J. Amer. Ceram. Soc.* **73** (1990) p. 1181.
- 61-. S.E. Paje y J. Llopis, *Appl. Phys. A*, **55** (1992) p. 523.
- 62-. S.E. Paje y J. Llopis, *Appl. Phys. A*, **57** (1993) p. 225.
- 63-. S.E. Paje y J. Llopis, *J. Phys. and Chem. of Solids*, **55** (1994) p. 671.
- 64-. S.E. Paje y J. Llopis, *Appl. Phys. A*, **59** (1994) p. 569.
- 65-. S.E. Paje, M.A.García, J. Llopis, M.J. Saavedra y C. Parada, *Phys. Status*

solidi (a) **148** (1995) p. K45.

66-.S.E. Paje, J. Llopis, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29** (1996) p. 523.

67-. J. Constance “*Industry turns to ceramic composites*” *Aerospace America* **28** (1990) p. 22.

68-. A. Ibarra en “*Whorkshop on Magnetic confinement Fusion: The material challenge for fussion*” (curso de la UIMP) Edit. CIEMAT (1994) .

69-.J. Molla, R. Hridinger, A. Ibarra, G. Link, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) p. 7667.

70-. L. Rebuffi, SPIE 1576 (1991) p. 441.

71-. A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (1987) p. 689 .

72-. K. N. Strafford, P. K. Datta y J. S. Gray “*Surface Engineering Practice. Processes, Fundamentals and Applications in corrosion and Wear*” Edit. E. Horwood (1990).

73-. C. B. In, S. P. Kim, J. S. Chun, *J. Mater. Sci.* **29** (1994) p. 1818.

74-. “*Proceedings of the Third EURO-CERAMICS*” editado por P. Duran y J. F. Fernández, Faenza Editrice Ibérica, S.L. (1993), Castellón de la Plana.

Capítulo 2

Materiales y método experimental

2.1 Recubrimientos vítreos preparados por sol-gel

En esta sección se van a describir los recubrimientos vítreos que hemos utilizado. Aunque las técnicas de preparación de los recubrimientos no son el objeto central de esta tesis doctoral, su influencia en la microestructura del material final es decisiva. Por ello hemos considerado conveniente incluir en la memoria un resumen del método de preparación de los recubrimientos con objeto de facilitar la lectura a aquellas personas no familiarizadas con la técnica. El lector interesado en conocer mas profundamente esta técnica puede consultar las referencias [1-6]. Describiremos primero el método de sol-gel en general, centrándonos a continuación en las formas de obtención de recubrimientos delgados (con espesor típico en el intervalo de 100 a 1000 nm). Posteriormente se expondrán los datos concretos referentes a los recubrimientos analizados en este trabajo.

2.1.1 Método sol-gel

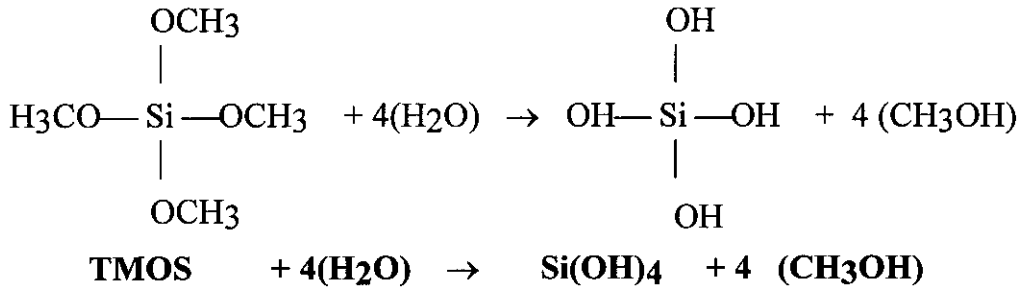
La palabra *sol* define una suspensión de partículas coloidales en un líquido, con un tamaño entre 1 y 100 nm. Un *gel* es un material formado por una red desordenada con poros de tamaño micrométrico y cadenas poliméricas con una longitud aún mayor.

El método sol-gel es un procedimiento para la preparación de diversos materiales a partir de compuestos generalmente orgánicos. Pese a que el método es conocido hace ya cuarenta años, ha sido en esta última década cuando se han empezado a vislumbrar las enormes posibilidades que este método ofrece para la preparación de materiales cerámicos y vítreos con distintas aplicaciones tecnológicas [7-10]. A continuación haremos un resumen con los distintos pasos que componen el proceso preparación de un material.

Preparación del sol.

Para obtener el *sol* se prepara una disolución acuosa con compuestos que contienen entre otros elementos, los constituyentes finales del material y que reciben el nombre de *precursores*. Los precursores más comunes para la sílice son tetrametilortosilicato (TMOS), tetraetilortosilicato (TEOS) y metiltrietoxisilano (MTES). Para los componentes metálicos se utilizan como precursores alcóxidos o bien sales metálicas [11]. Además de los precursores, se utilizan otros reactivos como catalizadores. Asimismo, cuando se desea incorporar a la red iones con un fuerte potencial *redox* se añaden agentes oxidantes para prevenir la reducción de dichos iones. Los materiales obtenidos por esta técnica se clasifican en orgánicos, inorgánicos e híbridos atendiendo a los precursores utilizados para la preparación del *sol*.

En presencia de agua los precursores de la sílice son hidrolizados formando tetraedros de $\text{Si}(\text{OH})_4$ y alcoholes. Para el caso particular del TMOS, la reacción de hidrólisis es la siguiente:



Los precursores de los elementos metálicos son hidrolizados de forma distinta según se trate de sales metálicas o alcóxidos [11]. Posteriormente, los tetraedros de $\text{Si}(\text{OH})_4$ se unen en una reacción de policondensación formando enlaces $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$. A partir de esta reacción se forma una red de SiO_2 como se muestra en la figura 2.1.

Cuando el material contiene elementos metálicos (M), éstos se incorporan a la red vítrea normalmente a través del oxígeno según el enlace $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$.

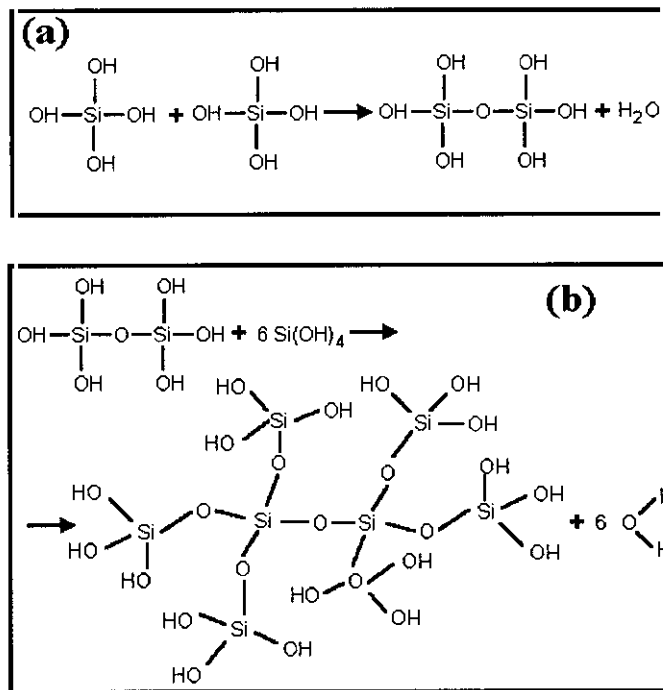


Fig 2.1 (a) Unión de dos tetraedros de $\text{Si}(\text{OH})_4$ desprendiendo una molécula de agua. (b) Formación de una red de SiO_2 a partir de la unión de varias moléculas de $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Los alcoholes y el agua provenientes de estas reacciones quedan atrapados en los poros de la red. Cuando estas redes vítreas han crecido lo suficiente,

(algunos nanómetros) empiezan a tener comportamiento coloidal con lo cual se obtiene el *sol*. Existen otros métodos de preparación del *sol*, menos frecuentes, en los que la sílice se incorpora a la disolución acuosa en forma de suspensión coloidal de sílice o silicato [6,10,11] que no explicaremos aquí.

Gelación

Una vez obtenido el *sol*, los coloides se unen entre si formando una red tridimensional. Durante este proceso la viscosidad del material aumenta rápidamente pasando el conjunto al estado sólido. Se considera que el *sol* ha pasado a ser un *gel* cuando presenta un comportamiento elástico ante pequeñas tensiones. Las características de este gel (densidad, tamaño de poro, área superficial) dependen de las características del *sol* formado en la etapa anterior. Normalmente, entre las partículas de gel quedan moléculas de agua provenientes de las reacciones anteriores y que se encuentran adsorbidas en la superficie de los coloides unidas mediante puentes de oxígeno.

Envejecimiento

El proceso de *sinéresis* o envejecimiento consiste en mantener el gel sumergido en un líquido durante un periodo de horas o días. En esta etapa continua la policondensación, creciendo la superficie de unión entre partículas y disminuyendo la porosidad del material. Este proceso de envejecimiento debe endurecer el material lo suficiente como para soportar el posterior proceso de secado sin agrietarse.

Secado

El gel envejecido es secado a temperatura ambiente o algo superior (en nuestro caso 60° C). Con ello se elimina el agua que se encuentra en la red vítrea. Esta etapa es la más crítica del proceso, ya que la presencia de pequeños poros (<20 nm), puede inducir tensiones que terminen por agrietar el material. Dependiendo del sistema preparado en concreto hay diversos métodos de evitar este agrietamiento [4].

Densificación

Una vez obtenido el gel seco, se densifica mediante un tratamiento térmico a altas temperaturas (500 -1000° C). Durante este proceso la mayoría de los poros son eliminados y la densidad del material final es prácticamente equivalente a la de la sílice. Las moléculas de agua se desorben, aunque en ocasiones algunas de estas moléculas no pueden salir al exterior quedando atrapadas en poros cerrados. El tamaño de estos poros remanentes (típicamente unos nanómetros) es muy inferior a la longitud de onda del intervalo de luz visible, por lo que su presencia no modifica la transparencia del material.

2.1.2 Preparación de Recubrimientos por sol-gel

Para obtener recubrimientos vítreos mediante esta técnica de sol-gel, se comienza preparando el *sol* a partir de los precursores. A continuación se deposita el recubrimiento de *sol* sobre el sustrato elegido. Posteriormente, este recubrimiento es sometido a los procesos de gelación, envejecimiento, secado y densificación como se ha explicado en la sección anterior. La preparación de recubrimientos tiene algunos requerimientos adicionales a los propios de la preparación de monolitos. El sustrato debe estar perfectamente limpio, (de lo contrario el recubrimiento podría perder su adherencia) y la preparación del recubrimiento debe realizarse en una atmósfera adecuada. Los disolventes utilizados en la preparación del *sol* deben de tener además una tensión superficial pequeña y ser razonablemente volátiles.

Existen diferentes técnicas utilizadas habitualmente para la obtención de estos recubrimientos. A continuación se describen algunas de las mas frecuentes.

El método de inmersión (*dip coating*) [1,12,13] consiste en sumergir el sustrato en el *sol* y extraerlo posteriormente como muestra la figura 2.2. Este método es muy útil cuando se desea recubrir por completo sustratos no planos. El espesor del recubrimiento dependerá de la velocidad con que se extraiga el recubrimiento del *sol*. Experimentalmente se ha comprobado que el espesor del

recubrimiento es proporcional a una potencia de la velocidad de extracción, v^n , con $0 < n < 1$. Por ello se utiliza un motor para sacar el substrato del *sol* de forma que la velocidad sea constante. El sistema debe estar además aislado de vibraciones para evitar la formación de ondulaciones en el substrato y conseguir que éste tenga un espesor homogéneo. Todos los recubrimientos utilizados en este trabajo han sido preparados mediante esta técnica de inmersión.

Otro método para la preparación de recubrimientos es el de giro, (*spin coating*) [1,14,15] que se muestra en la figura 2.3. Este sistema se utiliza con frecuencia en la preparación de componentes electrónicos y permite recubrir únicamente una de las caras del substrato. Para ello se fija el substrato a un soporte que se hace girar mediante un motor, dejando caer el líquido sobre él mismo.

Un tercer método es el recubrimiento por menisco (*meniscus coating*) [1,16]. Para ello se introduce parcialmente en el *sol* un tubo poroso como se muestra en la figura 2.4. El *sol* penetra en los poros y forma una película líquida sobre la superficie del tubo. A continuación, se coloca el substrato a recubrir sobre el tubo de manera que se forme un pequeño menisco entre ambos. Desplazando el substrato paralelamente al tubo poroso se obtiene el recubrimiento.

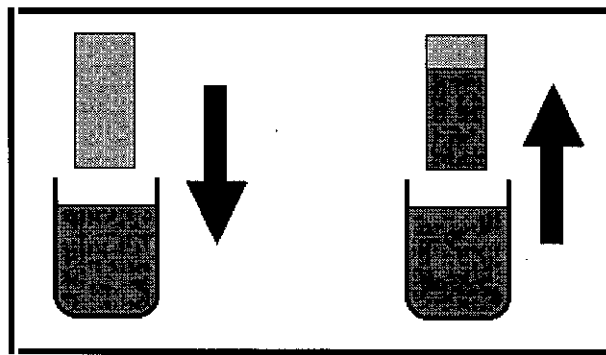


Figura 2.2 Obtención de un recubrimiento por el método de inmersión. El substrato se sumerge en el *sol* y posteriormente se retira con velocidad constante. El espesor del recubrimiento depende de la velocidad de extracción $\propto v^n$.

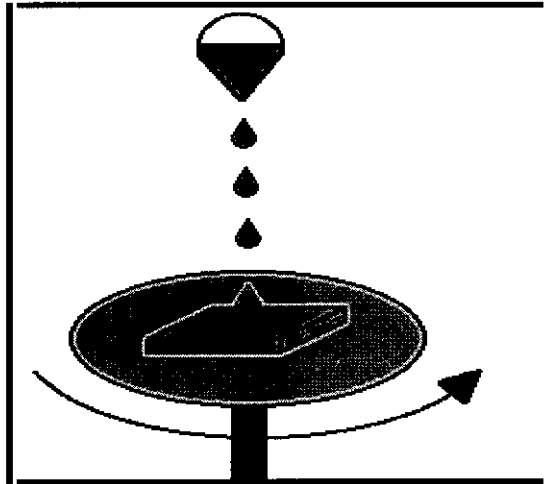


Figura 2.3. Obtención de un recubrimiento por el método de giro. El gotero deja caer el sol sobre el sustrato que se encuentra girando sobre una plataforma y por efecto de la fuerza centrífuga se expande sobre la superficie. El espesor del recubrimiento depende de la velocidad angular de giro.

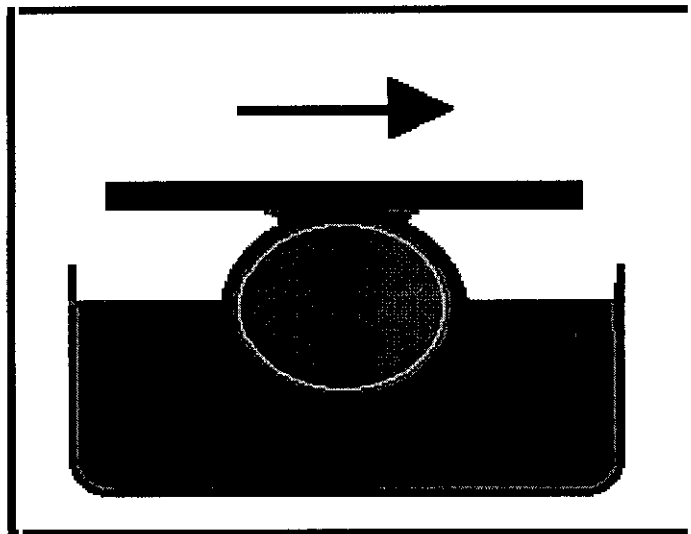


Figura 2.4 Obtención de un recubrimiento por el método de menisco

2.1.3 Recubrimientos vítreos utilizados.

En esta sección describimos los recubrimientos vítreos que hemos utilizado en este trabajo. Empezaremos describiendo los precursores y posteriormente daremos una lista de las muestras analizadas indicando las principales características de su preparación.

Precursores

Todos los recubrimientos utilizados en este trabajo se obtuvieron mediante la técnica de inmersión. Los precursores utilizados fueron:

Para la sílice : - $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ Tetrametóxido de silicio (liq.) **TMOS**
- $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ Metiltrietóxisilano (liq.) **MTES**

Para la plata - AgNO_3 Nitrato de plata (sólido)

Para el oro - $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (líquido)

Para el cobre - CuCl Cloruro cuproso
- $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Cloruro cúprico trihidratado
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Nitrato cúprico dihidratado
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Sulfato cuproso pentahidratado

Asimismo se añadieron los siguientes compuestos a la disolución inicial.

-Metanol (CH_3OH) como disolvente.

-Ácido nítrico HNO_3 como catalizador ácido.

-Agua H_2O como agente oxidante para prevenir la reducción de los iones metálicos.

También se introdujo óxido de arsénico (As_2O_5) en algunos de los recubrimientos con objeto de estudiar el efecto de incorporar otro formador de red (As) en los recubrimientos.

A continuación se da una tabla con las características de los recubrimientos que han sido estudiados. Se ha asignado nombres a los recubrimientos para referirse a los mismos en esta memoria. En la asignación de nombres se ha seguido el siguiente procedimiento: Primero dos letras que indiquen los constituyentes, SI en el caso de sílice pura y AG, AU o CU para recubrimientos dopados con plata, oro o cobre respectivamente. Posteriormente dos cifras que indicaran la cantidad de metal presente en el recubrimiento (excepto en los de sílice pura en que indica el precursor utilizado), seguido de una letra que identifica la serie a la que corresponden. Por último, la expresión Vn donde n es un número que indica la velocidad de extracción del recubrimiento y por ende su espesor.

Además de los recubrimientos que se incluyen en la tabla, también se prepararon algunos recubrimientos de sílice pura, utilizando la misma sílice empleada para preparar los recubrimientos dopados con metales nobles para realizar algunas comparaciones.

Recubrimientos de sílice

Nombre	Composición (molar)	Tratamiento Térmico	Características	Espesor ±15 (nm)
SITMAV2	100% SiO ₂	3 días a T amb.	Prec: TMOS	370
SITEAV2	100% SiO ₂	3 días a T amb.	Prec: TEOS	360
SIMTAV2	100% SiO ₂	3 días a T amb.	Prec. 50%MTES + 50%TMOS	
SITMBV2	100% SiO ₂	24 h. a T amb.	Prec: TMOS	355
SITEBV2	100% SiO ₂	24 h. a T amb.	Prec: TEOS	360
SIMTBV2	100% SiO ₂	24 h. a T amb.	Prec. 50%MTES + 50%TMOS	
SITMCV2	100% SiO ₂	5 h. a 60° C	Prec: TMOS	360
SITECV2	100% SiO ₂	5 h. a 60° C	Prec: TEOS	360
SIMTCV2	100% SiO ₂	5 h. a 60° C	Prec. 50%MTES + 50%TMOS	
SITMDV2	100% SiO ₂	1 h. a 500° C	Prec: TMOS	345
SITEDV2	100% SiO ₂	1 h. a 500° C	Prec: TEOS	350
SIMTDV2	100% SiO ₂	1 h. a 500° C.	Prec. 50%MTES + 50%TMOS	

Recubrimientos de sílice con Plata

Nombre	Composicion (molar)	Tratamiento Termico	Características	Espesor ±15 (nm)
AG0AV1	10 ⁻⁵ Ag-100%SiO ₂	500°C aire		140 nm
AG0AV3	10 ⁻⁵ Ag-100%SiO ₂	500°C aire		190 nm
AG0AV5	10 ⁻⁵ Ag-100%SiO ₂	500°C aire		270 nm
AG0AV7	10 ⁻⁵ Ag-100%SiO ₂	500°C aire		380 nm
AG01AV1	0.1Ag-99.9SiO ₂	500°C aire		210
AG01AV3	0.1Ag-99.9SiO ₂	500°C aire		280
AG01AV5	0.1Ag-99.9SiO ₂	500°C aire		340

AG01AV7	0.1Ag-99.9SiO ₂	500°C aire		400
AG01BV1	0.1Ag-99.9SiO ₂	500°C aire		230
AG01BV3	0.1-99.9SiO ₂	500°C aire		280
AG01BV5	0.1Ag-99.9SiO ₂	500°C aire		330
AG01BV7	0.1-99.9SiO ₂	500°C aire		400
AG01BV9	0.1Ag-99.9SiO ₂	500°C aire		575
AG1AV1	1Ag-99SiO ₂	500°C aire		185
AG1AV3	1Ag-99SiO ₂	500°C aire		270
AG1AV5	1Ag-99SiO ₂	500°C aire		320
AG1AV7	1Ag-99SiO ₂	500°C aire		420
AG5AV1	5Ag-95SiO ₂	500°C aire		140
AG5AV3	5Ag-95SiO ₂	500°C aire		160
AG5AV5	5Ag-95SiO ₂	500°C aire		190
AG5AV7	5Ag-95SiO ₂	500°C aire		210
AG5AV9	5Ag-95SiO ₂	500°C aire		280
AG5BV1	5Ag-95SiO ₂	500°C aire		130
AG5BV3	5Ag-95SiO ₂	500°C aire		170
AG5BV5	5Ag-95SiO ₂	500°C aire		240
AG5BV7	5Ag-95SiO ₂	500°C aire		320
AGAIRE	1%Ag-99SiO ₂	500 1h aire		500
AGNH	1%Ag-99SiO ₂	500 1h (10%H ₂ -90%N ₂)		495
AGAIRENH	1%Ag-99SiO ₂	500 1h aire + 1h (10%H ₂ -90%N ₂)		500
ASAIRE	1%As ₂ O ₃ 99%SiO ₂	500 1h aire		505
ASNH	1%As ₂ O ₃ 99%SiO ₂	500 1h (10%H ₂ -90%N ₂)		495
ASAIRENH	1%As ₂ O ₃ 99%SiO ₂	500 1h aire + 1h (10%H ₂ -90%N ₂)		500
AGASAIRE	1%As ₂ O ₃ 1%Ag 98%SiO ₂	500 1h aire		500

AGASNH	1%As ₂ O ₃ 1%Ag 98%SiO ₂	500 1h (10%H ₂ -90%N ₂)		505
AGASAIREN H	1%As ₂ O ₃ 1%Ag 98%SiO ₂	500 1h aire + 1h (10%H ₂ -90%N ₂)		500

Recubrimientos de sílice con Cobre

Nombre	Composicion (molar)	Tratamiento Termico	Caracteristi- cas	Espesor ±15 (nm)
CU1AV1	1Cu 99SiO ₂	500°C aire	Precursor Cu CuSO ₄ ·5H ₂ O	250
CU1AV3	1Cu 99SiO ₂	500°C aire	Precursor Cu CuSO ₄ ·5H ₂ O	330
CU1AV5	1Cu 99SiO ₂	500°C aire	Precursor Cu CuSO ₄ ·5H ₂ O	390
CU1AV7	1Cu 99SiO ₂	500°C aire	Precursor Cu CuSO ₄ ·5H ₂ O	530
CU1AV9	1Cu 99SiO ₂	500°C aire	Precursor Cu CuSO ₄ ·5H ₂ O	750
CU1BV1	1Cu 99SiO ₂	500°C aire		280
CU1BV3	1Cu 99SiO ₂	500°C aire		390
CU1BV5	1Cu 99SiO ₂	500°C aire		450
CU1BV7	1Cu 99SiO ₂	500°C aire		560
CU1BV9	1Cu 99SiO ₂	500°C aire		770
CU1CV5	1Cu 99SiO ₂	60°C aire	Precursores SiO ₂ DEG y M ₂ E ₂ S	500
CU1DV1	1Cu 99SiO ₂	60°C aire	Precursores SiO ₂ M ₂ E ₂ S	
CU1DV3	1Cu 99SiO ₂	60°C aire	Precursores SiO ₂ M ₂ E ₂ S	

CU1DV5	1Cu 99SiO ₂	60°C aire	Precursores SiO ₂ M ₂ E ₂ S	520
CU1DV7	1Cu 99SiO ₂	60°C aire	Precursores SiO ₂ M ₂ E ₂ S	
CU1DV9	1Cu 99SiO ₂	60°C aire	Precursores SiO ₂ M ₂ E ₂ S	
CU3AV1	3Cu 97SiO ₂	500°C 1h aire	Precursor Cu CuSO ₄ ·5H ₂ O	281
CU3AV3	3Cu 97SiO ₂	500°C 1h aire	Precursor Cu CuSO ₄ ·5H ₂ O	369
CU3AV5	3Cu 97SiO ₂	500°C 1h aire	Precursor Cu CuSO ₄ ·5H ₂ O	473
CU3AV7	3Cu 97SiO ₂	500°C 1h aire	Precursor Cu CuSO ₄ ·5H ₂ O	584
CU3AV9	3Cu 97SiO ₂	500°C 1h aire	Precursor Cu CuSO ₄ ·5H ₂ O	780
CU5AV1	5Cu 95SiO ₂	500°C 1h aire	Precursor Cu Cu(NO ₃)·3H ₂ O	285
CU5AV3	5Cu 95SiO ₂	500°C 1h aire	Precursor Cu Cu(NO ₃)·3H ₂ O	360
	5Cu 95SiO ₂	500°C 1h aire	Precursor Cu Cu(NO ₃)·3H ₂ O	440
CU5AV7	5Cu 95SiO ₂	500°C 1h aire	Precursor Cu Cu(NO ₃)·3H ₂ O	590
CU5AV9	5Cu 95SiO ₂	500°C 1h aire	Precursor Cu Cu(NO ₃)·3H ₂ O	895
CU5BV3	5Cu 95SiO ₂	C.S.1 dia + 300°C N ₂ 30 min.	Precursor Cu Cu(NO ₃)·3H ₂ O	350

CU5CV1	5Cu 95SiO ₂	C.S.1 dia + 500°C N ₂ 15 min.	Precursor Cu Cu(NO ₃)·3H ₂ O	203
CU5CV1	5Cu 95SiO ₂	1h 500° aire + 1h 300° N ₂ -H ₂ .	Precursor Cu Cu(NO ₃)·3H ₂ O	
CU5CV7	5Cu 95SiO ₂	1h 500° aire + 1h 300° N ₂ -H ₂ .	Precursor Cu Cu(NO ₃)·3H ₂ O	
CU5DV5	5Cu 95SiO ₂	C.S.1 dia + 300°C N ₂ -H ₂ 5 min	Precursor Cu Cu(NO ₃)·3H ₂ O	
CU5FE7	5Cu 95SiO ₂	C.S.1 dia + 300°C N ₂ -H ₂ 1 min.	Precursor Cu Cu(NO ₃)·3H ₂ O	
CU5FV1	5Cu 95SiO ₂	500°C aire.	Precursor Cu Cu(NO ₃)·3H ₂ O	
CU5FV3	5Cu 95SiO ₂	500°C aire.	Precursor Cu Cu(NO ₃)·3H ₂ O	
CU5FV5	5Cu 95SiO ₂	500°C aire.	Precursor Cu Cu(NO ₃)·3H ₂ O	
CU5FV7	5Cu 95SiO ₂	500°C aire.	Precursor Cu Cu(NO ₃)·3H ₂ O	
CU5FV9	5Cu 95SiO ₂	500°C aire.	Precursor Cu Cu(NO ₃)·3H ₂ O	
CU5GV9	5Cu 95SiO ₂	C.S.1 dia + 500°C 1h N ₂ .	Precursor Cu Cu(NO ₃)·3H ₂ O	
CU5HV1	5Cu 95SiO ₂	1h 500°C aire		220
CU5HV3	5Cu 95SiO ₂	1h 500°C aire		280
CU5HV5	5Cu 95SiO ₂	1h 500°C aire		360
CU5HV7	5Cu 95SiO ₂	1h 500°C aire		440
CU5HV9	5Cu 95SiO ₂	1h 500°C aire		520

CU5IV1	5Cu 95SiO ₂	1h 500°C aire	Precursor Cu CuCl ₂ ·2H ₂ O	280
CU5IV3	5Cu 95SiO ₂	1h 500°C aire	Precursor Cu CuCl ₂ ·2H ₂ O	350
CU5IV5	5Cu 95SiO ₂	1h 500°C aire	Precursor Cu CuCl ₂ ·2H ₂ O	410
CU5IV7	5Cu 95SiO ₂	1h 500°C aire	Precursor Cu CuCl ₂ ·2H ₂ O	530
CU5IV9	5Cu 95SiO ₂	1h 500°C aire	Precursor Cu CuCl ₂ ·2H ₂ O	602
CU5JV1	5Cu 95SiO ₂	1h 500°C aire	Precursor Cu CuCl	
CU5JV3	5Cu 95SiO ₂	1h 500°C aire	Precursor Cu CuCl	
CU5JV5	5Cu 95SiO ₂	1h 500°C aire	Precursor Cu CuCl	
CU5JV7	5Cu 95SiO ₂	1h 500°C aire	Precursor Cu CuCl	
CU5JV9	5Cu 95SiO ₂	1h 500°C aire	Precursor Cu CuCl	800
CU5KV3	5Cu 95SiO ₂	C. S. 26°C +1h 500°C aire	Precursor Cu CuSO ₄ ·5H ₂ O	270
CU5KV5	5Cu 95SiO ₂	C. S. 26°C +1h 500°C aire	Precursor Cu CuSO ₄ ·5H ₂ O	370
CU5KV7	5Cu 95SiO ₂	C. S. 26°C +1h 500°C aire	Precursor Cu CuSO ₄ ·5H ₂ O	485
CU5LV1	5Cu 95SiO ₂	1h 500°C aire	Precursor Cu CuSO ₄ ·5H ₂ O	270
CU5LV3	5Cu 95SiO ₂	1h 500°C aire	Precursor Cu CuSO ₄ ·5H ₂ O	370
CU5LV5	5Cu 95SiO ₂	1h 500°C aire	Precursor Cu CuSO ₄ ·5H ₂ O	486

CU5LV7	5Cu 95SiO ₂	1h 500°C aire	Precursor Cu CuSO ₄ ·5H ₂ O	683
CU5LV9	5Cu 95SiO ₂	1h 500°C aire	Precursor Cu CuSO ₄ ·5H ₂ O	820
CU5MV1	5Cu 95SiO ₂	1h 480°C aire	Precursor Cu CuSO ₄ ·5H ₂ O	
CU5MV3	5Cu 95SiO ₂	1h 480°C aire	Precursor Cu CuSO ₄ ·5H ₂ O	
CU5MV5	5Cu 95SiO ₂	1h 480°C aire	Precursor Cu CuSO ₄ ·5H ₂ O	
CU5MV7	5Cu 95SiO ₂	1h 500°C aire	Precursor Cu CuSO ₄ ·5H ₂ O	
CU5MV9	5Cu 95SiO ₂	1h 480°C aire	Precursor Cu CuSO ₄ ·5H ₂ O	
CU5NV5	5Cu 95SiO ₂	1 h 500° C aire	Preparado con H ₂ O ₂	
CU10AV1	10Cu95 SiO ₂	1 h 500° C aire		250
CU10AV3	10Cu95 SiO ₂	1 h 500° C aire		310
CU10AV5	10Cu95 SiO ₂	1 h 500° C aire		380
CU10AV7	10Cu95 SiO ₂	1 h 500° C aire		420
CU10AV9	10Cu95 SiO ₂	1 h 500° C aire		500
CU10BV9	10Cu95 SiO ₂	1h 500° +3h 300°C +20h 550°C (aire)		385

Recubrimientos de Sílice con Oro

Nombre	Composicion (molar)	Tratamiento Termico	Caracteristi-cas	Espesor ±15 (nm)
AU01AV1	0.1Au-99.9 SiO ₂	500°C-aire		
AU01AV3	0.1Au-99.9 SiO ₂	500°C-aire		
AU01AV5	0.1Au-99.9 SiO ₂	500°C-aire		

AU01BV1	0.1Au-99.9 SiO ₂	500°C-aire		190
AU01BV3	0.1Au-99.9 SiO ₂	500°C-aire		290
AU01BV5	0.1Au-99.9 SiO ₂	500°C-aire		360
AU01BV7	0.1Au-99.9 SiO ₂	500°C-aire		460
AU01BV9	0.1Au-99.9 SiO ₂	500°C-aire		540
AU1AV1	1 Au-99SiO ₂	500°C-aire	Preparado en caja seca (HR 6%)	
AU1AV3	1 Au-99SiO ₂	500°C-aire	Preparado en caja seca (HR 6%)	
AU1AV5	1 Au-99SiO ₂	500°C-aire	Preparado en caja seca (HR 6%)	
AU1AV7	1 Au-99SiO ₂	500°C-aire	Preparado en caja seca (HR 6%)	
AU1BV1	1 Au-99SiO ₂	300°C-N ₂ -1min	Preparado en caja seca (HR 6%)	
AU1CV2	1 Au-99SiO ₂	300°C-N ₂ -H ₂ 1min	Preparado en caja seca (HR 6%)	
AU1DV6	1 Au-99SiO ₂	300°C-N ₂ -H ₂ 5min	Preparado en caja seca (HR 6%)	
AU1EV10	1 Au-99SiO ₂	300°C-N ₂ -H ₂ 30 min	Preparado en caja seca (HR 6%)	
AU1FV8	1 Au-99SiO ₂	300°C-N ₂ 30 min	Preparado en caja seca (HR 6%)	
AU1GV9	1 Au-99SiO ₂	500°C N ₂ 1h	Preparado en caja seca (HR 6%)	
AU1HV7	1 Au-99SiO ₂	500°C aire 1h	Preparado en caja seca (HR 6%)	
AU1IV3	1 Au-99SiO ₂	Ninguno	Preparado en caja seca (HR 6%)	
AU1JV4	1 Au-99SiO ₂	Ninguno	Preparado en caja seca (HR 6%)	

AU1KV5	1 Au-99SiO ₂	Ninguno	Preparado en caja seca (HR 6%)	
AU1LV1	1Au-1LiO ₂ 98SiO ₂	500°C aire	Preparado en caja seca (HR 6%)	
AU1LV3	1Au-1LiO ₂ 98SiO ₂	500°C aire	Preparado en caja seca (HR 6%)	
AU1LV5	1Au-1LiO ₂ 98SiO ₂	500°C aire	Preparado en caja seca (HR 6%)	
AU1LV7	1Au-1LiO ₂ 98SiO ₂	500°C aire	Preparado en caja seca (HR 6%)	
AU1LV9	1Au-1LiO ₂ 98SiO ₂	500°C aire	Preparado en caja seca (HR 6%)	
AU5AV1	5Au- 95SiO ₂	500°C aire		~200
AU5AV3	5Au- 95SiO ₂	500°C aire		260
AU5AV7	5Au- 95SiO ₂	500°C aire		360
AU5AV9	5Au- 95SiO ₂	500°C aire		500

2.2 Cerámicas ZTA

2.2.1 Método de preparación

Los métodos de preparación de las cerámicas tenaces son en líneas generales similares a las técnicas de preparación de la cerámica tradicional [17,18]. Básicamente, el proceso consta de tres etapas; conformado de partículas, compactación de las mismas y sinterización. Las diferencias aparecen en las condiciones de preparación (presión, temperatura y atmósfera fundamentalmente) ya que en las cerámicas tenaces se controlan mucho más para obtener un tamaño de grano adecuado y poros pequeños.

Conformado de partículas

Para conseguir que los componentes de la ZTA se mezclen homogéneamente y no se formen aglomerados que podrían producir poros en el material final deben prepararse con cuidado los mismos. El método tradicional consiste en una molienda mecánica, normalmente con un molino de bolas (*ball mixing*) duras y que no desprendan partículas que contaminen la cerámica.

También se pueden preparar las partículas utilizando el método sol-gel. En este caso, los componentes se mezclan en forma de soluciones y se calcinan posteriormente para dejar aislados los constituyentes finales del material. Así, por ejemplo, se pueden preparar cerámicas ZTA a partir de disoluciones de nitrato de aluminio y acetato de circonio. Este método produce una dispersión de las fases especialmente buena [19-21]. Existen otra serie de métodos como la coprecipitación que también dan buenos resultados [17, 22,23].

Compactación

Una vez preparados los polvos se procede a compactarlos aplicando una presión del orden de MPa. La presión puede ser uniaxial o bien isostática. Con este último método se obtienen cerámicas con propiedades más isotrópicas. Para realizar la compactación isostática el material se introduce en un molde elástico

que a su vez se sumerge dentro un fluido, consiguiendo así una presión uniforme en todas las direcciones. Un método más moderno es el prensado en caliente, también llamado HIP (*hot isostatically pressing*) [22-25] donde la presión isostática se aplica sumergiendo la cerámica en un fluido (y por tanto uniformemente) a la vez que se sinteriza el material. Este método produce las cerámicas más densas (menos poros) y por tanto con mejores propiedades mecánicas, si bien puede dar lugar a un crecimiento del tamaño de grano excesivo que repercute negativamente en las mismas [7].

Sinterizacion

La sinterización del material se realiza en un horno a una temperatura cercana a los 1500° durante algunas horas. Las propiedades mecánicas finales del material dependen en gran medida de la temperatura y duración del proceso de sinterización. Otro parámetro muy importante es la atmósfera de sinterización, que determinará el tipo de defectos que pueden aparecer en el material (por ejemplo, la densidad de vacantes de oxígeno). Actualmente se está trabajando activamente en los procesos de sinterización con el fin de mejorar las propiedades de las cerámicas ZTA.

2.2.2 Muestras de ZTA utilizadas

Para este estudio se han utilizado un total de siete muestras de ZTA. Cuatro de las muestras fueron fabricadas por la empresa *Ceratem* (serie C). Las otras tres muestras corresponden a la empresa *Desmarquets* (serie D). La siguiente tabla indica la composición y algunas de las características mecánicas de las muestras analizadas. El tamaño de grano de estas cerámicas está entorno a la micra.

Muestra	Contenido ZrO ₂ (%vol)	Contenido t-ZrO ₂ (%vol)	Contenido m-ZrO ₂ (%vol)	Densidad (g/cm ⁻³)	E (Gpa)	σ_f (Gpa)	K _{IC} (Mpa·m ^{3/2})
D4	2,93	2,08	0,85	4,028	-	-	-
D8	5,91	4,02	1,89	4,091	-	-	-
D15	11,16	3,35	7,81	4,186	-	-	-
D18	12,36	2,19	11,5	4,258	-	-	-
C4	2,71	2,14	0,57	4,04	393	415	6,3
C8	5,32	4,25	1,08	4,10	380	390	5,9
C14	8,19	5,80	2,39	4,17	375	360	5,2

2.3 Técnicas de análisis

2.3.1 Fotoluminiscencia

La luminiscencia es el fenómeno de emisión de radiación electromagnética por parte de un cuerpo fuera del equilibrio térmico. Cuando un sistema absorbe energía pasa a un estado excitado [25-31]. Existen diversos mecanismos a través de los cuales el sistema puede volver al estado fundamental. Uno de estos mecanismos consiste en emitir la diferencia de energía entre los dos estados (total o parcialmente) en forma de luz, lo que constituye el proceso luminiscente. Lógicamente, la diferencia de energías entre los dos niveles implicados en el proceso determinará la energía del fotón emitido y por tanto su longitud de onda. Por ello, la luminiscencia es una herramienta muy útil en el estudio de los materiales, ya que está íntimamente relacionada con los niveles energéticos de los mismos. Existen distintos tipos de luminiscencias en función de la forma de llevar el sistema al nivel excitado. Así se puede realizar la excitación del sistema mediante un haz de electrones (*catodoluminiscencia* [27]), un campo eléctrico (*electroluminiscencia* [28]) una tensión mecánica (*mecanoluminiscencia* [29]), una onda sonora (*sonoluminiscencia* [30]) o bien con un haz de luz, que constituye el fenómeno de la *fotoluminiscencia* [26,27,31]. Existe otra técnica

similar al las anteriores llamada *termoluminiscencia*, aunque en ésta la forma de excitación es algo distinta a los procesos mencionados [31].

Las técnicas de fotoluminiscencia permiten realizar distintos tipos de medidas que se esquematizan en la figura 2.5. Una de las medidas consiste en excitar el material con una longitud de onda determinada y analizar (normalmente mediante un monocromador) la longitud de onda de la luz emitida por el sistema. Con ello se obtiene el *espectro de emisión* (figura 2.5a) del sistema en el que se representa la intensidad de la luz emitida en función de la longitud de onda, o energía de los fotones. La relación entre la energía de los fotones y la longitud de onda de los mismos es $E_{\gamma} = hc/\lambda$ (siendo h la constante de Planck y c la velocidad de la luz en el vacío). Puesto que esta relación no es lineal, el perfil del espectro cambia dependiendo de que en el eje de abcisas se represente la energía o la longitud de onda. Por ello y para evitar confusiones, todos los espectros que se muestran en esta memoria vienen en energías.

En la técnica de fotoluminiscencia se puede mantener fija la longitud de la emisión observada y variar la longitud de onda de la luz con que se excita (figura 2.5b). Con ello obtendremos información adicional sobre la forma de excitar esa emisión luminiscente, lo que también nos dará información sobre los niveles energéticos del sistema. Así, el espectro que representa la intensidad de luz emitida de una determinada energía fija en función de la energía de la luz utilizada para excitar el sistema recibe el nombre de *espectro de excitación*.

En ocasiones los espectros de excitación y emisión están formados por varias componentes que se solapan. Una forma de evitar este problema y poder observar las componentes por separado, consiste en tomar los *espectros en resolución temporal*. En estos espectros la señal luminiscente se recoge con un cierto tiempo de retraso respecto a la excitación del sistema. De esta forma, cuanto mayor sea el retraso, las emisiones de luz más lentas se observan mejor, mientras que aquellos procesos más rápidos desaparecen del espectro.

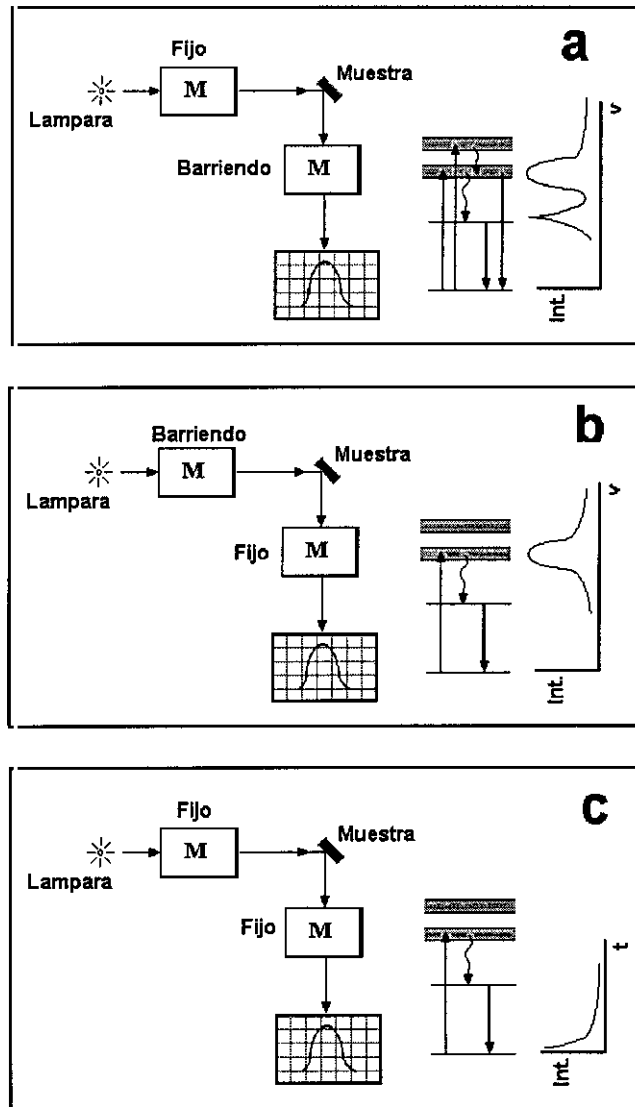


Figura 2.5 Diferentes tipos de espectros que se pueden tomar con la técnica de fotoluminiscencia:

(a) Espectro de emisión; (b) espectro de excitación; (c) curva de caída temporal de la luminiscencia.

Las curvas de *caída de la luminiscencia* permiten obtener información adicional sobre el proceso de emisión de luz y del retorno del sistema al estado fundamental. En este tipo de medidas (figura 2.5c) se mantienen fijas las longitudes de onda de excitación y emisión. Se excita el sistema con una fuente pulsada y se analiza como varía la intensidad de la emisión en función del tiempo cuando la excitación ha terminado. Para ello es necesario disponer de una fuente de excitación (lampara) pulsada.

Las medidas de fluorescencia de este trabajo han sido realizadas mayoritariamente con un espectrofluorimetro *Perkin-Elmer LS5*. La fuente de excitación de este sistema es una lampara de Xe pulsada con una duración del pulso del orden de 50 μ s. El equipo está dotado con un fotomultiplicador *Hamamatsu R-928*. La respuesta de este fotomultiplicador no es la misma todo el intervalo visible, por lo que el equipo incorpora un sistema de corrección de los espectros de emisión en el intervalo de 1,7 eV (720 nm) a 5,0 eV (250 nm). El equipo permite también tomar los espectros de excitación en el intervalo de 1,77 eV (700 nm) hasta 5,4 eV (230 nm). Estos espectros son corregidos automáticamente mediante una célula de rodamina para compensar la respuesta espectral de la lampara.

Otro de los equipos utilizados para tomar algunos de los espectros de fluorescencia fue un espectrofluorimetro *Fluoromax* que utiliza como fuente de excitación una lampara de Xe trabajando en forma continua. Con este espectrofluorimetro se tomaron espectros a distintas temperaturas montando las muestras en un criostato *Janis VPF-700* de nitrógeno líquido con controlador de temperatura. Este equipo se encuentra en el Departamento de Física “*Galileo Galilei*” de la Universidad de Padova.

Algunas caídas de la luminiscencia fueron medidas con un láser de Nd:YAG pulsado, con duración del pulso de 10 ns aproximadamente. La emisión principal de este láser se encuentra a 1,16 eV (1064 nm). Haciendo pasar el haz por dos monocristales de borato de bario (BaB) se cuadruplica la energía de los fotones (dividiendo por cuatro la longitud de onda) y obteniendo así un haz de 4,66 eV (266 nm). Las muestras fueron montadas sobre un criostato *Janis VPF-700*. La señal luminiscente era convertida en una señal eléctrica mediante un fotomultiplicador y analizada por un osciloscopio digital *Tektronic TDS-680B* que tiene una capacidad de adquisición de 5 Gdatos s^{-1} y que permite salvar los datos de las medidas. Este equipo se encuentra en el Departamento de Química-Física de la Universidad de Venecia.

2.3.2 Dispositivo experimental desarrollado

Como parte del trabajo de tesis doctoral se realizó en montaje y puesta a punto de un sistema experimental de medidas de fotoluminiscencia que permitiera ampliar las posibilidades de los equipos ya existentes en el laboratorio de espectroscopía óptica. Este equipo está orientado a las medidas de tipo estroboscópico (curvas de caída de la luminiscencia fundamentalmente). El esquema del dispositivo diseñado se muestra en la figura 2.6. La fuente de excitación es una lámpara de descarga *Edinburgh nF9000*. El haz de luz pasa a través de un monocromador *Jarrell-Ash 82-410*. La luz que emerge del monocromador es condensada por una lente y focalizada sobre la muestra. La emisión proveniente de la muestra es de nuevo condensada por otra lente e incide sobre el monocromador de emisión *Oriel MS257* (bien directamente o a través de una guía de luz). Una vez monocromada, esta luz

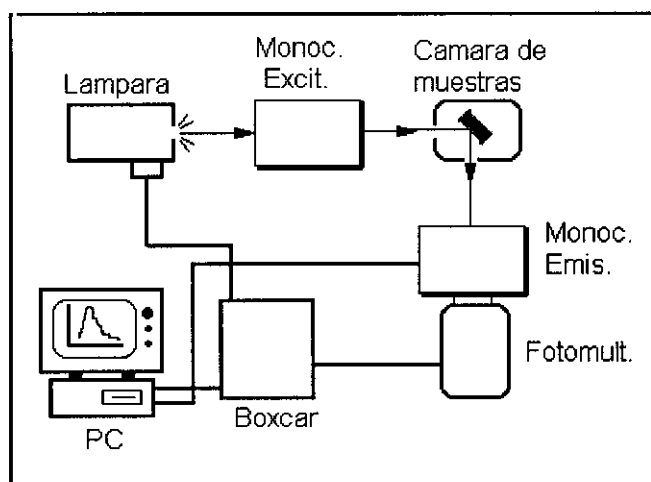


Figura 2.6 Equipo experimental de medida de la luminiscencia desarrollado.

entra en un fotomultiplicador *Hamamatsu R928* que a su vez la convierte en una señal eléctrica. Esta señal se lleva mediante un cable BNC (75 ohms de resistencia interna) a un boxcar *Stanford SRS250* que permite analizar la señal en

resolución temporal con una precisión del orden de los nanosegundos. El boxcar cuenta asimismo con un convertidor A/D de forma que los datos se introducen directamente sobre un ordenador personal (mediante un puerto paralelo, tipo COM). Todo el sistema está sincronizado y manejado mediante el ordenador personal. Para ello se desarrolló un programa informático que permite tomar espectros y curvas de caída de la luminiscencia mostrando los datos en pantalla y salvando los resultados como ficheros de ASCII.

El sistema funciona correctamente si bien ahora se están ampliando sus posibilidades. Para ello se espera poder utilizar distintas fuentes de excitación, así como un sistema de focalización más eficiente que aumente la intensidad de la señal luminiscente recogida.

2.3.3. Absorbancia y reflectancia

Las medidas de absorbancia (y transmitancia) son complementarias a las de luminiscencia. En este tipo de medidas se hace pasar un haz de luz a través de una muestra y posteriormente se analiza qué parte de ella ha sido absorbida. Normalmente los espectrofotómetros funcionan con un sistema de doble haz: uno de ellos incide sobre la muestra mientras que el segundo llega a un detector sin atravesar ningún cuerpo. Posteriormente se comparan las intensidades de ambos haces con lo que se puede calcular la cantidad de luz absorbida o reflejada por la muestra. Con este sistema se evitan posibles errores debidos a la inestabilidad de la lámpara o a su respuesta espectral. Lógicamente, las medidas de absorbancia no pueden realizarse sobre muestras opacas como las cerámicas tenaces ZTA.

La *absorción* (A) de un material se define como el cociente entre la intensidad de la luz que incide sobre el mismo y la luz que absorbe. La absorción está relacionada con el *coeficiente de absorción* (α) según la ecuación:

$$A = \frac{I_{abs}}{I_0} = 1 - e^{-\alpha d}$$

donde d es el espesor de la muestra. De la anterior ecuación se deduce que el perfil del espectro de absorción de una muestra dependerá de su espesor. Por ello para caracterizar un material se utiliza habitualmente el coeficiente de absorción (α), cuyo perfil no depende del espesor. De esta forma se pueden comparar curvas de absorción correspondientes a muestras con distinto espesor.

Las medidas de la reflectancia de un material facilitan información sobre la superficie de la muestra (rugosidad, índice de refracción, etc). Como se explica mas adelante, también pueden ser útiles en la medida de espesores de recubrimientos. La luz reflejada (R), la absorbida (A) y la transmitida (T) por un sistema están relacionadas según la ecuación: $I=R+A+T$, siendo I la luz incidente.

Las medidas de absorción y reflectancia de este trabajo se tomaron con un espectrofotómetro de doble haz *Shimadzu 3100*. El sistema incorpora una esfera integradora que permite medir la luz reflejada especularmente o bien de forma difusa. La comparación de estos dos tipos de medidas resulta particularmente interesante en los recubrimientos ya que puede aportar información sobre la calidad de la superficie.

2.3.4-. Medida de los espesores de los recubrimientos

El espesor de los recubrimientos se midió a través del espectro de reflectancia obtenido con el espectrofotómetro *Shimadzu 3101* con esfera integradora. El método, se basa en que los recubrimientos son transparentes en la zona UV próximo-visible del espectro y que tienen un espesor del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de este intervalo. Esto da lugar a que se produzcan franjas de interferencia entre la luz reflejada por la superficie plana del recubrimiento con la reflejada en la intercara recubrimiento-substrato, tal y como se muestra en la figura 2.7a. Entonces, el espectro de reflectancia aparece modulado con un patrón de máximos y mínimos. La figura 2.7b muestra un espectro de reflectancia típico de uno de los recubrimientos estudiados.

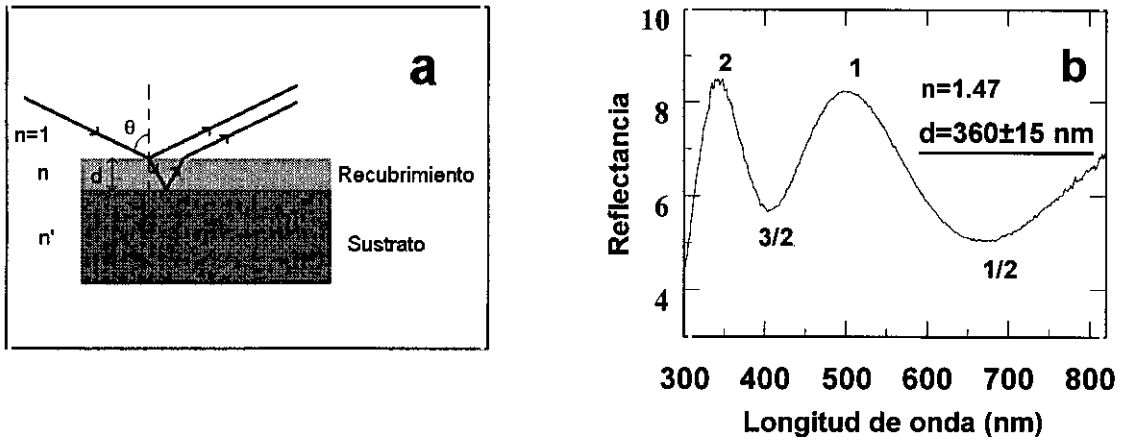


Figura 2.7. (a) Interferencia de la luz reflejada en la superficie del recubrimiento y en la interfaz sustrato-recubrimiento y (b) espectro de reflectancia debido a las interferencias para un recubrimiento de sílice.

A partir del espectro de reflectancia y teniendo en cuenta las posiciones de los máximos y mínimos, se puede determinar el espesor de los recubrimientos. Para ello se numeran los máximos con números enteros y los mínimos con semienteros como muestra la figura 2.7b. El espesor del recubrimiento viene determinado considerando dos máximos, dos mínimos o un máximo y un mínimo. La ecuación que da el espesor es:

$$d = \frac{\Delta m}{2\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \cdot \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad (1)$$

donde $\Delta m = m_2 - m_1$, siendo m_1 y m_2 los números de orden correspondientes a los máximos o mínimos considerados, λ_1 y λ_2 , las longitudes de onda de los mismos, n el índice de refracción del recubrimiento y θ el ángulo de incidencia del haz sobre el recubrimiento (usualmente fijo para cada espectrofotómetro). La demostración de la anterior ecuación se da en el apéndice 1.

Para el espectro de reflectancia de la figura 2.7b los máximos se encuentran en 503 nm ($m=1$) y 342 nm ($m=2$) y los mínimos en 668 nm ($m=1/2$) y 407 nm ($m=3/2$) por lo que el espesor del recubrimiento es 360 ± 15 nm.

A efectos comparativos, se midió también el espesor de algunos recubrimientos (25 de ellos) utilizando un perfilómetro Taylor-Hobson. Para ello, una vez depositado el recubrimiento sobre el sustrato, se realizó una marca en el mismo previa a la densificación. En todos los casos las diferencias relativas entre espesores medios medidos óptica y mecánicamente resulta inferior al 10%. Las diferencias entre ambos métodos se deben a que el perfilómetro da un valor del espesor local del recubrimiento, mientras que la medida óptica da un espesor promedio de toda la zona iluminada. Una ventaja añadida del método óptico es que da información cualitativa sobre la homogeneidad en el espesor del recubrimiento. Así, para un recubrimiento con espesor homogéneo, los máximos y mínimos en el espectro de reflectancia se definirán claramente, mientras para un recubrimiento con espesor irregular el patrón de interferencia quedará menos marcado. Una posible limitación del método óptico surge cuando hay bandas de absorción o/y de luminiscencia en el material que distorsionan fuertemente el espectro de reflectancia. En estos casos se intenta la medida del espesor, escogiendo una zona del espectro de reflectancia libre de estos efectos.

2.4 Referencias

- 1-. I. M. Thomas, “*Sol-Gel: Processing and Applications*” ed. L. C. Klein. Kluwer Acad. Pub. (1994) Norwell, cap. 6
- 2-. M. A. Villegas “*Tecnología sol-gel: materiales, propiedades y aplicaciones*” Curso del Instituto de Cerámica y Vidrio CSIC.
- +3-. J. M. Fernández Navarro “*El Vidrio*”, ed. CSIC (1995) Madrid.
- 4-. L. L. Hench y J. K. West, *Chem. Rev.* **90** (1990) p. 33
- 5-. C. J. Brinker “*Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*” Boston Academic Press (1990) Boston.
- 6-. H. Dislich, *J. of Non-Cryst. Solids* **42** (1980) p.477
- 7-. J. Wang , R. Stevens, *J. Mater. Sci.* **24** (1989) p. 3421
- 8-. L. C. Klein, *The Glass Industry* **1** (1981) p. 14
- 9-. B. E. Yoldas y T. W. O’Keeffe, *Appl. Optics* **18** (1979) 3133
- 10-. S. P. Mukherjee, *J. of Non-Cryst. Solids* **42** (1980) p.477
- 11-. M. A. Villegas y J. M. Fernández Navarro, *Bol. Soc. Esp. Cer. Vidr.* **26** (1987) p. 99
- 12-. L. E. Scriven, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **121** (1988) p. 717
- 13-. C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, K. J. Ward y C. S. Ashley, *J. of Non-Cryst. Solids* **86** (1986) p. 381
- 14-. D. B. Washo, *IBM J. Res. Develop.* **21** (1977) p.190
- 15-. J. A. Britten y I. M. Thomas, *J. Appl. Phys* **71** (1992) p. 972
- 16-. J. A. Britten y I. M. Thomas, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **271** (1992) p. 413
- 17-. W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, “*Introducción a cerámicas*”, ed. Wiley&Son (1976) New York.
- 18-. W. D. Callister “*Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*” ed. Reverté (1997) Barcelona.
- 19-. E. A. Pugar y E. D. Morgan, *J. Amer. Ceram. Soc.* **66** (1983) C-88
- 20-. Y. Hideyuki, y A. Osaka, *Mater. Sci. Lett.* **4** (1986) p. 426
- 21-. J. C. Debskidar, *J. Mater. Sci.* **22** (1987) p.2237
- 22-. D. W. Sing, K. K. Orr, *J. Amer. Ceram. Soc.* **73** (1990) p. 1181

- 23-. Y. Matsumoto, K. Hirota, O. Yamaguchi, S. Inamura, H. Miyamoto, N. Shiokawa y K. Tsuji, *J. Amer. Ceram. Soc.* **76** (1993) p. 2677
- 24-. S. Rajendran, M. V. Swain y H. J. Rossell, *J. Mater. Sci.* **23** (1988) p. 1805
- 25-. S. Rajendran, H. J. Rossell y V. Sanders, *J. Mater. Sci.* **24** (1989) p. 1195
- 26-. C. K. Clifford, J. H. Schulman, *Solid state Physics* **5** (1957) p.166
- 27-. B. G. Yacobi y D. B. Holt “*Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*”, ed. Plenum Press (1990) New York.
- 28-. P. Knápek, B. Rezek, D. Muller, J.J. Grob, R. Levý, K. Luterova, J. Kocka y I. Pelant, *Phys. Status Solidi, Rap. Res. Not.* 019-1998
- 29-. C. N. Xu, T. Watanabe, M.Akiyama, X. G. Zheng, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) p.2414
- 30-. L. Frommhold y A. A. Atcheley, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) p. 2883
- 31-. A. S. Marfunin “*Spectroscopy, Luminescence and radiation centers in minerals*”, ed. Springer -Verlag (1979) Berlin.

Capítulo 3

Espectroscopía Óptica de recubrimientos de sílice con metales nobles.

3.1 Recubrimientos de sílice

Todos los recubrimientos de sílice que hemos estudiado son transparentes e incoloros. No observamos ningún tipo de coloración en ninguno de ellos independientemente de los precursores utilizados o de los tratamientos térmicos a que fueron sometidos. Asimismo, para realizar las medidas ópticas se eligieron los recubrimientos que no presentaban inhomogeneidades ni grietas observables con el microscopio óptico.

3.1.1 Medidas de luminiscencia

Los recubrimientos de sílice estudiados tienen una emisión luminiscente característica en la zona UV-VIS del espectro al ser excitados con luz ultravioleta.

La figura 3.1a muestra un espectro de emisión típico de un recubrimiento, formado por una banda con el máximo en 3,35 eV (370 nm). Esta banda puede descomponerse en dos curvas de perfil gaussiano: una más intensa centrada en 3,40 eV (365 nm) y con una anchura a mitad del máximo (FWHM) de 0,4 eV, y otra menos intensa con el máximo en 3,0 eV (410 nm) y FWHM de 0,5~0,6 eV, como se puede comprobar en la misma figura. El espectro de excitación correspondiente a esta emisión, se muestra en la figura 3.1b y está formado por una banda con el máximo en 3,87 eV (320 nm) y FWHM de 0,4 eV. A diferencia de la emisión, el origen de esta banda de excitación no parece compuesto.

Al tomar los espectros de excitación para distintas energías de emisión, se comprueba que la posición del máximo de la banda de excitación depende de la energía de emisión elegida. Como se ilustra en la figura 3.2a, a medida que la energía de la emisión aumenta (esto es, su longitud de onda disminuye) la banda de excitación se desplaza hacia menores energías. Análogamente (ver figura 2.3b), al aumentar la energía de excitación, la banda de emisión se desplaza también hacia mayores energías (menores longitudes de onda).

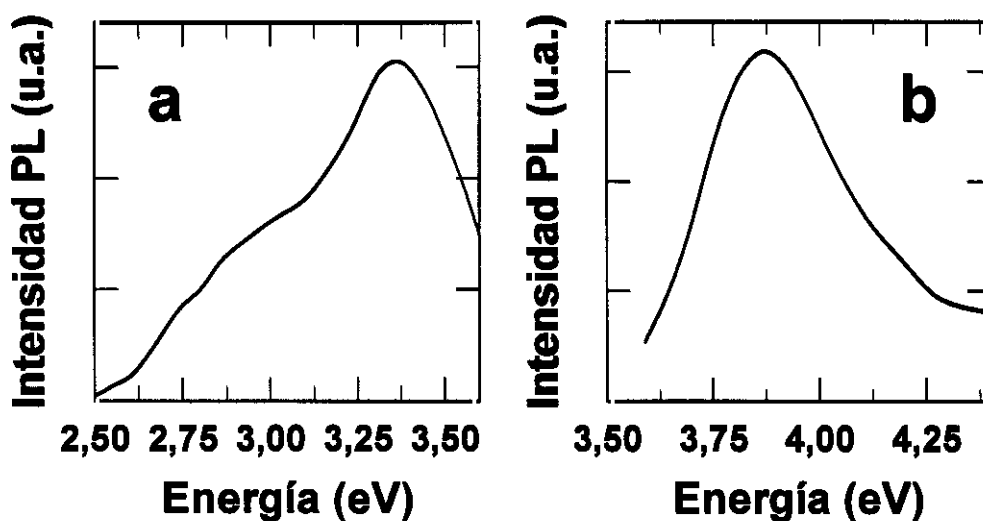


Figura 3.1 (a) Espectro de emisión típico de un recubrimiento de sílice al ser excitado con luz de 3,87 eV (320 nm). (b) Espectro de excitación correspondiente a la emisión de 3,35 eV (370 nm).

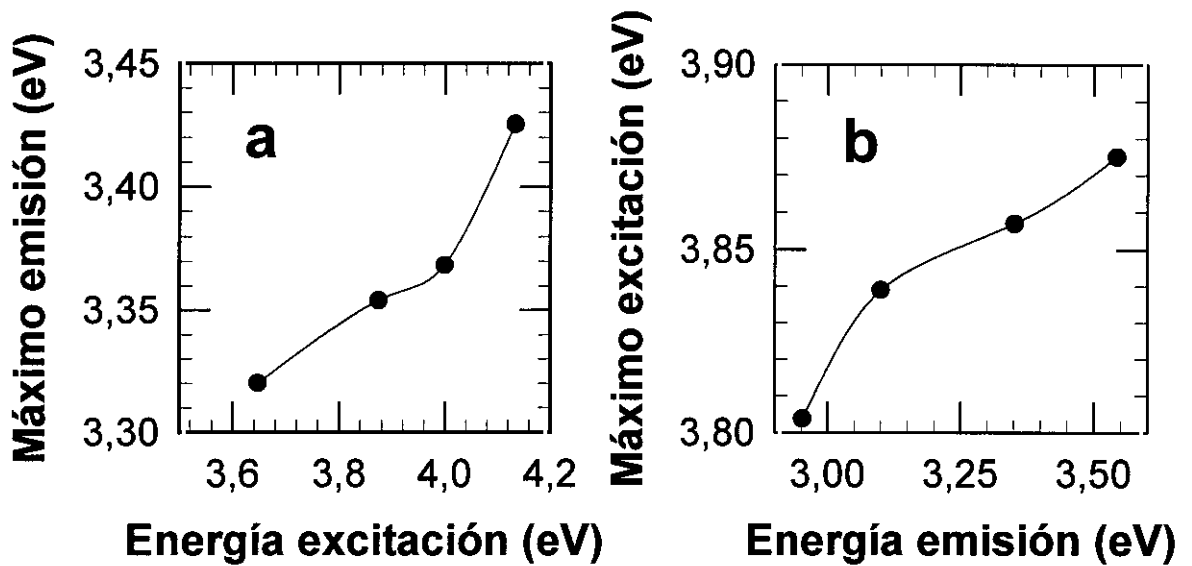


Figura 3.2 (a) Evolución de la posición del máximo de emisión en función de la energía de la excitación.

(b) Evolución de la posición del máximo de excitación en función de la energía de la emisión.

La intensidad de la emisión de 3,40 eV (370 nm) es independiente del espesor de los recubrimientos. Así, para recubrimientos cuyos espesores varían desde los 100 a los 500 nanómetros la intensidad de los espectros es prácticamente la misma. Las diferencias de intensidad entre las distintas muestras son siempre inferiores a un 5% y no se observa ninguna tendencia clara a variar en función del espesor. Este comportamiento difiere notablemente de otro tipo de luminiscencias activadas por impurezas, como ocurre en los recubrimientos dopados con metales nobles, en los que la intensidad de la emisión aumenta linealmente con el espesor, como veremos mas adelante.

Con objeto de estudiar el tipo de centro responsable de esta luminiscencia, hemos realizado un estudio de la misma en función de distintos factores que intervienen en la preparación de los recubrimientos.

A) Precursores. Se analizaron los espectros de emisión correspondientes a recubrimientos de sílice preparados a partir de distintos precursores. Estos fueron TMOS, TEOS y 50%TMOS+50%MTES. Los resultados indican que cuando los recubrimientos se someten a un mismo tratamiento térmico, los espectros no presentan diferencias apreciables entre si

esto es, resultan independientes de los precursores utilizados, como se puede ver en la figura 3.3.

B) Temperatura. La influencia de la temperatura del tratamiento térmico en las propiedades de luminiscencia no es excesiva. Así, al comparar los espectros de recubrimientos secados a temperatura ambiente, los tratados a 60°C durante 24 horas y los tratados a 250° durante 5 horas, no se observan diferencias apreciables entre ellos. Por contra, los recubrimientos tratados a 500°C durante 1 hora, tienen el perfil del espectro de emisión es ligeramente distinto a los anteriores. En concreto, y como se muestra en la figura 3.4, se observa que al realizar la descomposición de la emisión en dos bandas gaussianas, el cociente de intensidades entre la banda de 3,0 eV y la de 3,4 eV resulta ser 0,6 , mientras que para los tratamientos a menor temperatura dicho cociente es de 0,7.

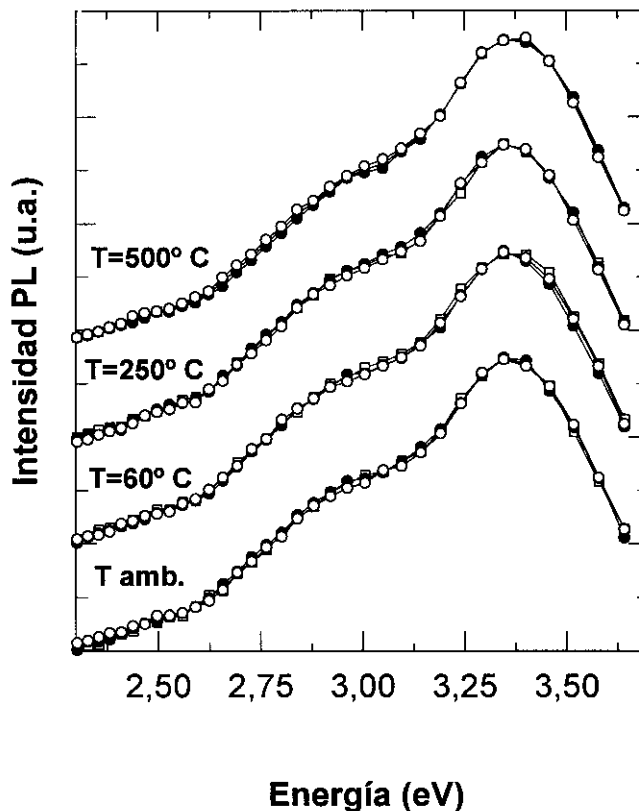


Figura 3.3 Espectros de emisión de los recubrimientos densificados a diversas temperaturas y preparados a partir de distintos precursores: (○) TMOS, (●) TEOS, (□) TMOS+MTES 50%-50% molar.

C) *Atmósfera del tratamiento.* Tampoco observamos variaciones en el perfil del espectro de emisión al variar la atmósfera del tratamiento de densificación. Sin embargo, en los recubrimientos preparados en caja seca, y los densificados en atmósfera reductora (90%N₂-10%H₂), la intensidad de la emisión es entre un 10% y un 15% inferior a la observada en aquellos preparados en aire.

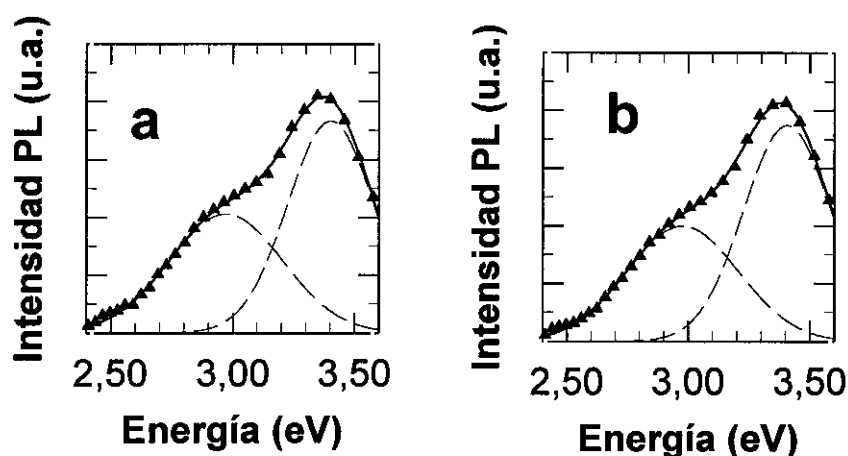


Figura 3.4 Descomposición del espectro de emisión en dos bandas gaussianas de un recubrimiento de sílice preparado a partir de TMOS y densificado (a) 5 horas a 250°C, (b) 1 hora a 500°C. En el caso (a), el cociente de amplitudes de ambas gaussianas es 0,7, mientras que para el (b), dicho cociente es de 0,6

La caída temporal de la luminiscencia está por debajo del límite de detección del equipo experimental ($\sim 50 \mu\text{s}$). No obstante, se pudieron medir las caídas temporales de la emisión en 3,0 eV a distintas temperaturas, utilizando como fuente de excitación un láser de Nd:YAG (cuadruplicando la frecuencia de la emisión principal de 1064 nm, se obtiene un haz de luz de 266 nm de longitud de onda, esto es, fotones de 4,66 eV). En el intervalo de temperaturas comprendido entre 77 K y 300 K, la caída de la luminiscencia es exponencial, con una constante de tiempo a temperatura ambiente $\tau=0,61 \mu\text{s}$ como muestra la figura 3.5. En el detalle de la misma figura, se observa también como la constante de tiempo aumenta a medida que disminuimos la temperatura, pasando a ser $0,81 \mu\text{s}$ a 77 K.

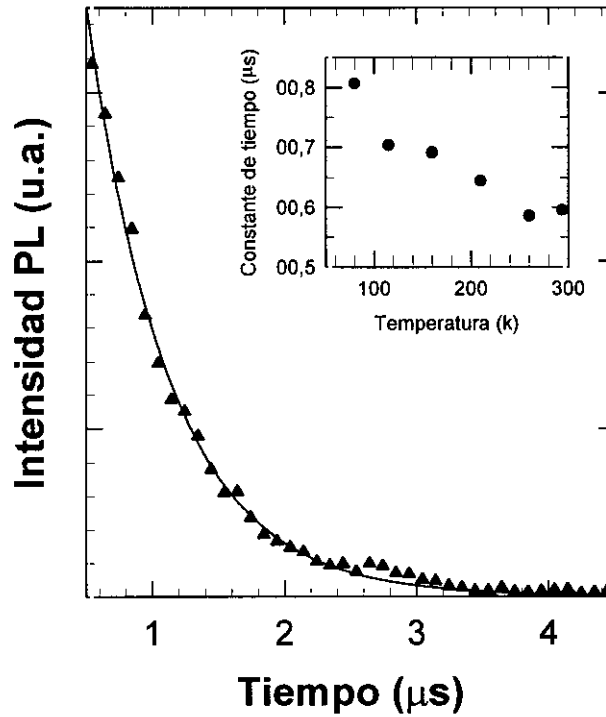


Figura 3.5 Curva de caída temporal de la luminiscencia de un recubrimiento de sílice al ser excitado con luz de 4,66 eV (266 nm) utilizando un láser de Nd:YAG . La línea continua corresponde al ajuste una exponencial con constante de tiempo $\tau=0,61 \mu\text{s}$. En el detalle se muestra la evolución de la constante de tiempo con la temperatura

3.1.2. Medidas de absorción óptica.

Los substratos sódico cálcicos sobre los que se depositaron los recubrimientos, tienen el borde de absorción en torno a 4,0 eV (300 nm), como se muestra en la figura 3.6. Por tanto, las medidas de absorción en los recubrimientos están limitadas a energías por encima de dicho valor. En el intervalo 1,5 a 4,0 eV (300 a 800 nm), el espectro de absorción de los recubrimientos coincide con al del substrato, sin que se observe ninguna absorción adicional, como se puede ver en la misma figura.

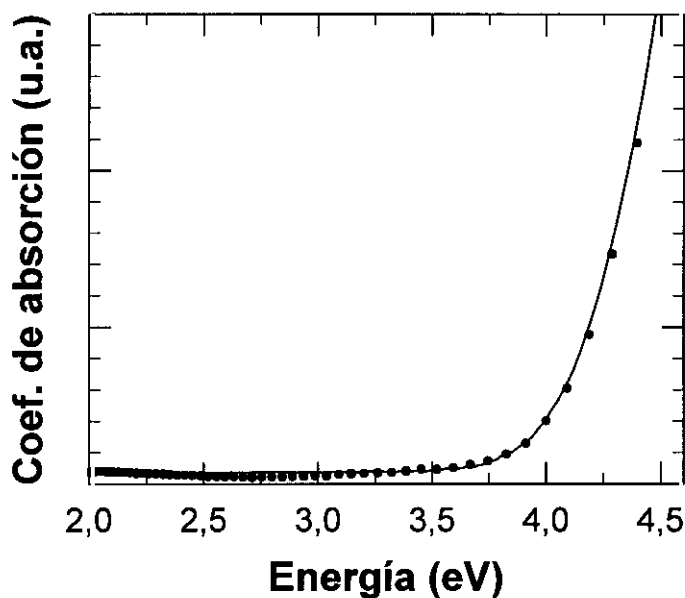


Figura 3.6 Espectro de absorbancia de un sustrato sódico cálcico (línea continua) y de un recubrimiento de sílice (●). Las pequeñas oscilaciones en el espectro del recubrimiento de sílice son debidas a las interferencias como se explica en la sección 2.3.5

3.1.3 Análisis de los resultados y discusión.

El hecho de que los espectros de emisión aparezcan independientes de los precursores utilizados es una indicación de que el origen de dicha emisión no puede deberse a ningún tipo de impureza residual. Por tanto, el origen debe estar asociado a la estructura característica de los recubrimientos, es decir, a algún tipo de centro relacionado con los formadores de red (defectos). Además, al no depender la intensidad de la luminiscencia del espesor del recubrimiento nos hace pensar que se trate posiblemente de un defecto localizado en la superficie del recubrimiento, ya que si el centro se encontrara distribuido en todo el volumen, la intensidad de la luminiscencia debería de aumentar con el espesor de los recubrimientos, (es decir, con el número de centros excitados).

Se conocen un gran número de centros ópticamente activos en la sílice [1-16] que se pueden dividir en dos grandes grupos: Defectos relacionados con un

exceso de oxígeno (DEO), como radicales peróxido [3-6], enlaces O=O [7], o grupos silanol [8,9], y los relacionados con una deficiencia de oxígeno (DDO) como centros de tipo E' [6,10,11], B₂ o enlaces Si-Si [11].

En nuestro caso, la emisión a 3,4 eV es más intensa para las muestras preparadas en aire que para las muestras preparadas en caja seca (atmósfera de N₂, con humedad relativa < 6%) o las densificadas en N₂-H₂. Esto quiere decir que la emisión luminiscente se favorece por la presencia de una atmósfera rica en oxígeno, por lo que pensamos que el defecto luminiscente deberá ser de tipo DEO. Además, la posición de la banda de excitación coincide con la banda de absorción debida a enlaces de tipo peróxido ($\equiv\text{Si-O-O-Si}\equiv$) observada en sílice sintética de alta pureza [4], lo que estaría de acuerdo con esta última hipótesis. Estas características de la emisión de 3,4 eV, son coherentes con un origen debido a grupos silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) asociados a las moléculas de agua que se encuentran en los poros superficiales de los recubrimientos. Los débiles enlaces de hidrógeno que se forman entre las moléculas de agua y los grupos silanol, podrían originar una débil red de átomos de oxígeno y silicio similar a la que pueden formar los grupos peróxido.

Cuando los recubrimientos se tratan a una temperatura de 500°C, la disminución que se observa en la componente de la emisión de 3,0 eV, sugiere que su origen puede estar relacionado con grupos metilo, ya que éstos empiezan a eliminarse del recubrimiento a partir esta temperatura. Corroborando esta idea, en la bibliografía se ha observado una banda de catodoluminiscencia en sílice cuando se implanta carbono, con el máximo en 2,99 eV (415 nm) [12]. En cualquier caso, no puede descartarse un origen debido a enlaces de tipo O-O o de tipo O₂⁻.

La ausencia de bandas bien definidas en el espectro de absorción de los recubrimientos era de esperar, puesto que la mayoría de las bandas conocidas para la sílice, se encuentran a energías mayores de 4 eV [1].

3.2 Recubrimientos de sílice con plata

Hemos estudiado recubrimientos de sílice dopados con pequeñas cantidades de plata entre 0 y 5% molar y con espesores que van desde 100 hasta 700 nm. Tras el proceso de densificación en aire, la mayoría de los recubrimientos son transparentes. Sin embargo, los recubrimientos con mayor contenido de plata y mayor espesor mostraron una incipiente coloración amarillenta, mas apreciable en los bordes, como se observa en la figura 3.7. Por otro lado, los recubrimientos densificados, o bien tratados térmicamente en atmósfera reductora (90%N₂-10%H₂) mostraron una coloración amarilla homogénea. Esta coloración es característica de la presencia de pequeños precipitados metálicos de plata ($n \cdot Ag^0$) dentro del material. Al igual que en el caso de los recubrimientos con sílice, se utilizaron para el estudio los recubrimientos libres de grietas e inhomogeneidades observables con el microscopio óptico.

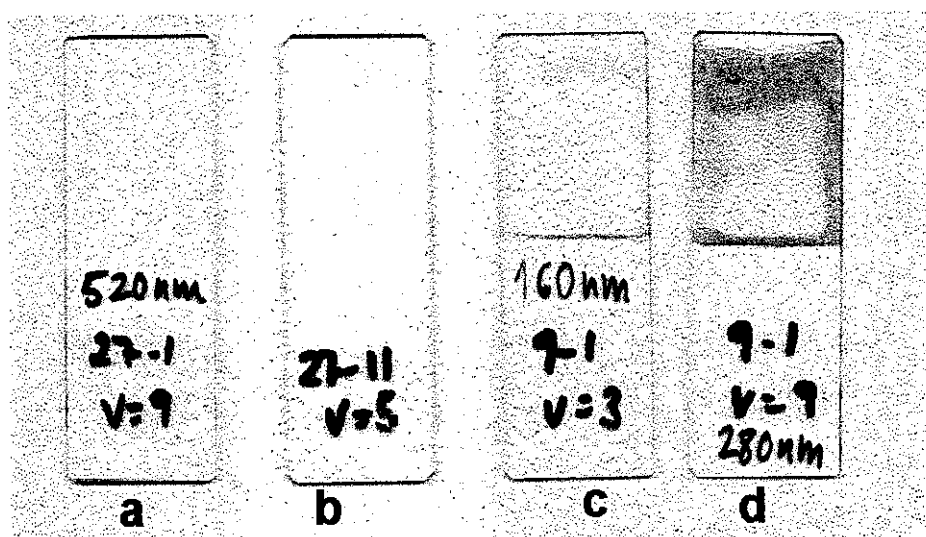


Figura 3.7 Fotografías de recubrimientos de SiO₂ con distintas cantidades de plata: (a) 0,1 % molar AG01BV9; (b) 1% molar AG1AV5; (c) 5% molar AG5BV3 y (d) 5% molar AG5BV9.

3.2.1 Medidas de luminiscencia

Con el fin de caracterizar la plata introducida en los recubrimientos, y en particular su estado de oxidación, se analizaron los espectros de luminiscencia de recubrimientos con distintas concentraciones de plata, distintos espesores y sometidos a diferentes tratamientos térmicos.

En todos los recubrimientos con plata, se observa la emisión característica de los recubrimientos de sílice pura descrito en la sección anterior. Además de esta emisión, los recubrimientos densificados en aire presentaron una banda de emisión asimétrica en la región ultravioleta con el máximo en torno a 3,76 eV (330 nm) y con una FWHM que varía entre 0,7 eV y 0,9 eV en función de la muestra. La figura 3.8 muestra los espectros de excitación y emisión típicos correspondientes a esta luminiscencia. Como se observa en la figura, el espectro de excitación está formado por una banda con el máximo en 5,44 eV (228 nm) y con FWHM 0,55 eV. Esta emisión característica aparece en los de recubrimientos con concentración de plata entre 5% y 10^{-5} % molar. Para esta última concentración, la banda de emisión apenas se distingue.

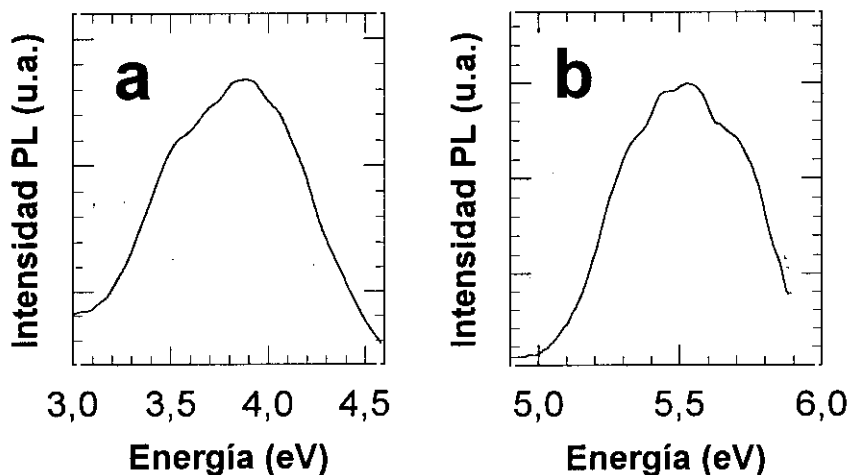


Figura 3.8 (a) Espectro de emisión de un recubrimiento de 95%SiO₂-5%Ag molar, AG5BV7, al ser excitado con luz de 5,44 eV (228 nm); (b) Espectro de excitación correspondiente a la emisión de 3,76 eV (325 nm) para el mismo recubrimiento.

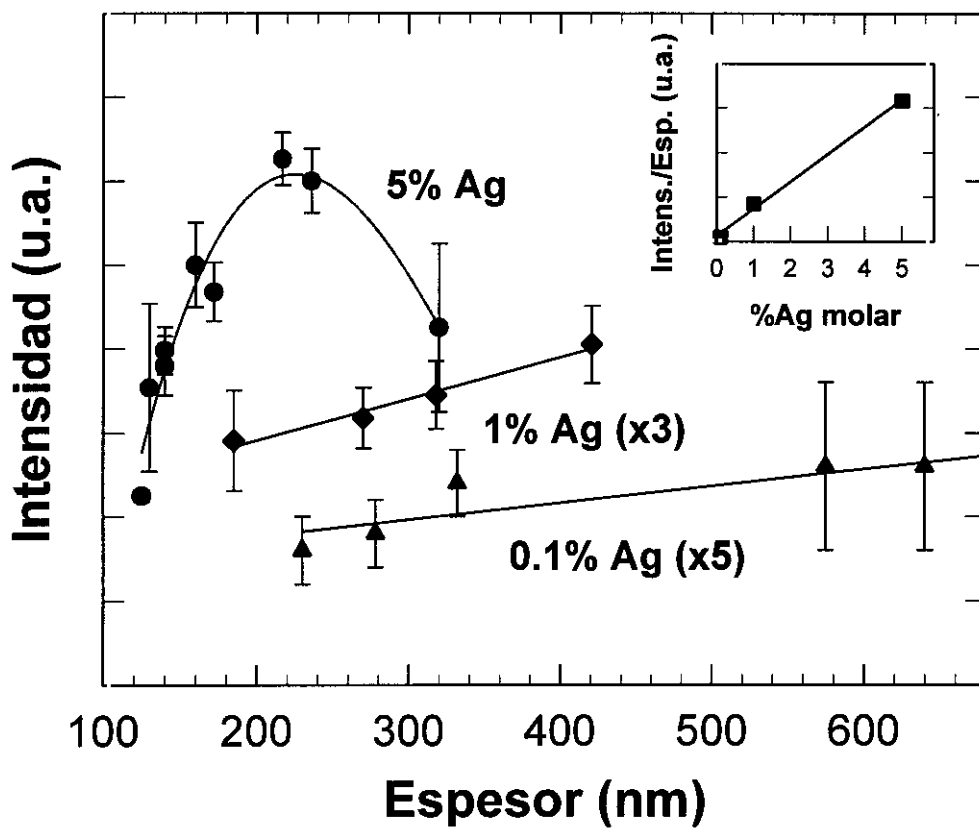


Figura 3.9 Evolución de la intensidad de la emisión a 3,76 eV (330 nm) en función del espesor del recubrimiento para distintas concentraciones de Ag: (●) 5%; (◆) 1% y (▲) 0,1% molar. El detalle muestra la evolución de la intensidad normalizada por el espesor (pendiente de las rectas) en función de la concentración de plata

La figura 3.9 muestra la dependencia de la intensidad de esta emisión con la concentración de plata y el espesor de los recubrimientos. Para las distintas concentraciones de plata, la intensidad aumenta linealmente con el espesor. Solamente en el caso de los recubrimientos con un contenido de 5% molar de plata, se observa una disminución de la intensidad cuando el espesor supera los 200 nm. Estos son precisamente los recubrimientos que tenían una coloración amarillenta, particularmente en los bordes de los mismos, y que se debe a la presencia de nanopartículas de plata metálica. Dicha presencia pudo confirmarse

por microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía de absorción óptica como se explica en la sección 3.2.2.

El detalle de la figura 3.9 muestra el cociente entre la intensidad de la emisión y el espesor de los recubrimientos, en función de la concentración de plata presente en el recubrimiento (esto es, la pendiente de las líneas rectas). En una primera aproximación la relación es más o menos lineal si bien el ajuste que se muestra, se ha realizado sólo con tres puntos.

Todas las medidas de luminiscencia que hemos dado, fueron tomadas con un espectrofluorímetro *Perkin-Elmer LS5*, que tiene como fuente de excitación una lampara de xenón pulsada, con una duración del pulso algo menor de 50 μs aproximadamente. Con objeto de comprobar si la respuesta luminiscente del sistema depende de la forma de excitación (pulsada o continua), se repitieron algunas de las medidas utilizando un espectrofluorímetro *Fluoromax 2*, con una lampara de excitación de xenón continua. En la figura 3.10 mostramos los

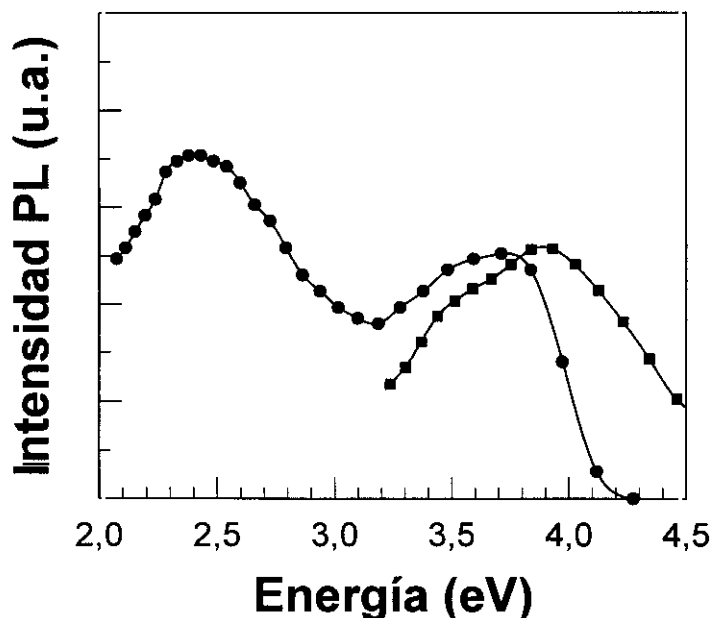


Figura 3.10 Espectro de emisión de un recubrimiento de 5%Ag-95% SiO₂ (AG5BV7) excitando con luz de 5,4 eV (230 nm) (■) utilizando una lampara de excitación pulsada (duración del pulso $\approx 50 \mu\text{s}$) y (●) con una lampara de excitación continua.

espectros de emisión normalizados correspondientes a un recubrimiento con 1%Ag densificado en aire, tomados con ambos fluorímetros. Comprobamos que existe una notable diferencia entre ambos. En el espectro obtenido excitando con la fuente continua, además de la banda de emisión adscrita a la plata en la zona ultravioleta, aparece otra banda ancha, dominante, con el máximo en 2,38 eV (520 nm). Para descartar que esta diferencia fuese debida a la mala calibración de alguno de los equipos experimentales, tomamos también los espectros de excitación y emisión correspondientes a la luminiscencia de recubrimientos de sílice que aparece en el mismo intervalo de energías. En este caso, los resultados obtenidos con ambos equipos fueron muy similares.

En la figura 3.11, se comparan los espectros de emisión correspondientes al substrato sódico cálcico, un recubrimiento 100% SiO₂ y un recubrimiento de 5%Ag-95%SiO₂ tomados con el espectrofluorímetro de lampara continua.

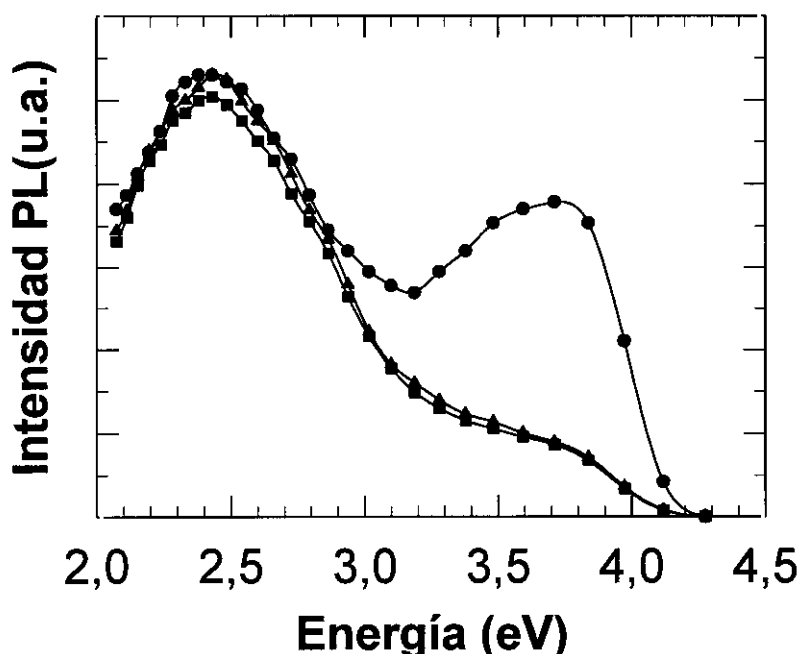


Figura 3.11 Espectro de emisión excitando con una lampara continua y luz de 5,4 eV (230 nm) para: (●) un recubrimiento 5%Ag-95%SiO₂; (■) un recubrimiento de 100% SiO₂; (▲) substrato sódico cálcico sobre el que se deposita los recubrimientos

Observando esta figura, se deduce que las diferencias entre los resultados obtenidos con ambos fluorímetros de deben al sustrato sódico cálcico y no a la plata o la matriz de sílice. Esta emisión del sustrato depende del tipo de excitación, siendo intensa cuando el sistema de excitación es continuo, y apenas perceptible cuando se excita con una fuente pulsada.

Utilizando el espectrofluorímetro de lámpara continua se tomaron los espectros de emisión de los recubrimientos con 5% Ag en función de la temperatura. Como se muestra en la figura 3.12, la intensidad de la emisión apenas varía un 5% en el intervalo de 80 K a temperatura ambiente. Las únicas diferencias aparecen en la zona menos energética del espectro, en torno a 3 eV. En esta zona se encuentra precisamente la contribución del sustrato sódico cálcico a la emisión. El detalle de la figura muestra el cociente entre la intensidad de la emisión a 3,5 eV y a 3,0 eV en función de la temperatura, que corrobora este comportamiento.

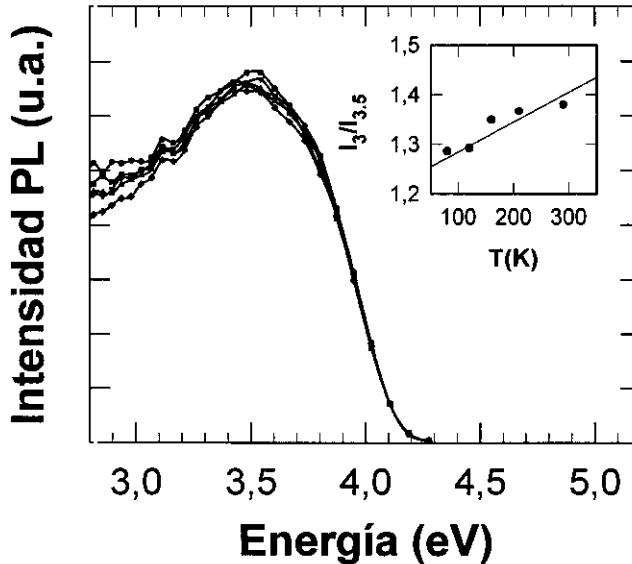


Figura 3.12 Espectros de emisión de la luminiscencia de un recubrimiento de 95%SiO₂-5%Ag (AG5BV) molar tomados con un espectrofluorímetro de lámpara continua a distintas temperaturas: (●) 80 K; (■) 120 K; (▲) 160 K; (▼) 210 K; (◆) 294 K. El detalle muestra el cociente entre la intensidad de la emisión a 3,5 eV y la intensidad a 3,0 eV en función de la temperatura.

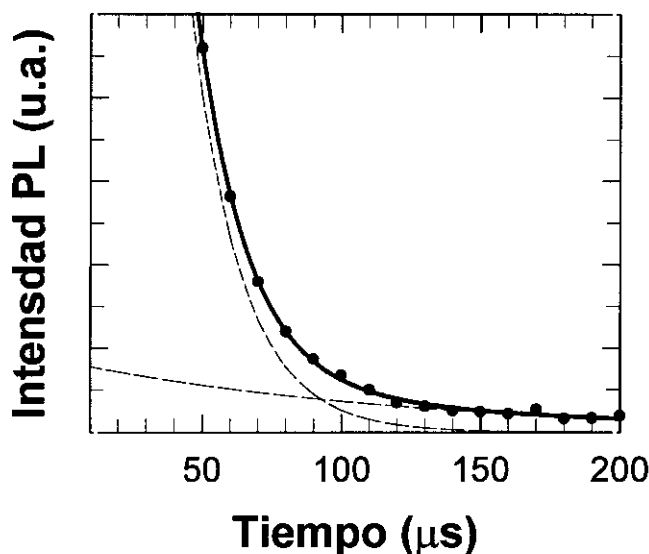


Figura 3.13 Caída temporal de la emisión luminiscente a 3.76 eV (325 nm), excitando con luz de 5.44 eV (228 nm) para un recubrimiento de 95%SiO₂-5% Ag a temperatura ambiente. La línea continua corresponde al ajuste a la suma de dos exponenciales (líneas discontinuas) por el método de mínimos cuadrados, con las constantes de tiempo indicadas en el texto.

La caída temporal de la emisión de 3,76 eV (330 nm) excitando con luz de 5,44 eV (228 nm) pudo medirse únicamente a temperatura ambiente. Como ilustra la figura 3.13, el resultado experimental se ajusta a una curva biexponencial con constantes de tiempo $\tau_1=0,17$ ms y $\tau_2\cong 0,02$ ms, si bien esta última constante es tan sólo una estimación ya que tiene el mismo orden de magnitud que la precisión del fluorímetro (en torno a 10 μ s).

Para estudiar la posible existencia de componentes más cortas que el límite de detección del sistema experimental (~ 40 μ s), se midió también la caída temporal de la emisión de 3,0 eV (415 nm) excitando con un láser a 4,66 eV (266 nm) como en el caso de la sílice. Tanto para los recubrimientos con 1% de Ag como para los de 5% de Ag, la caída de la luminiscencia tiene perfil biexponencial (suma de dos exponenciales), como se muestra en la figura 3.14. Las constantes de tiempo de estas exponenciales son muy similares para los recubrimientos con distinta concentración de plata (ver 3.14c y 3.14d). Además

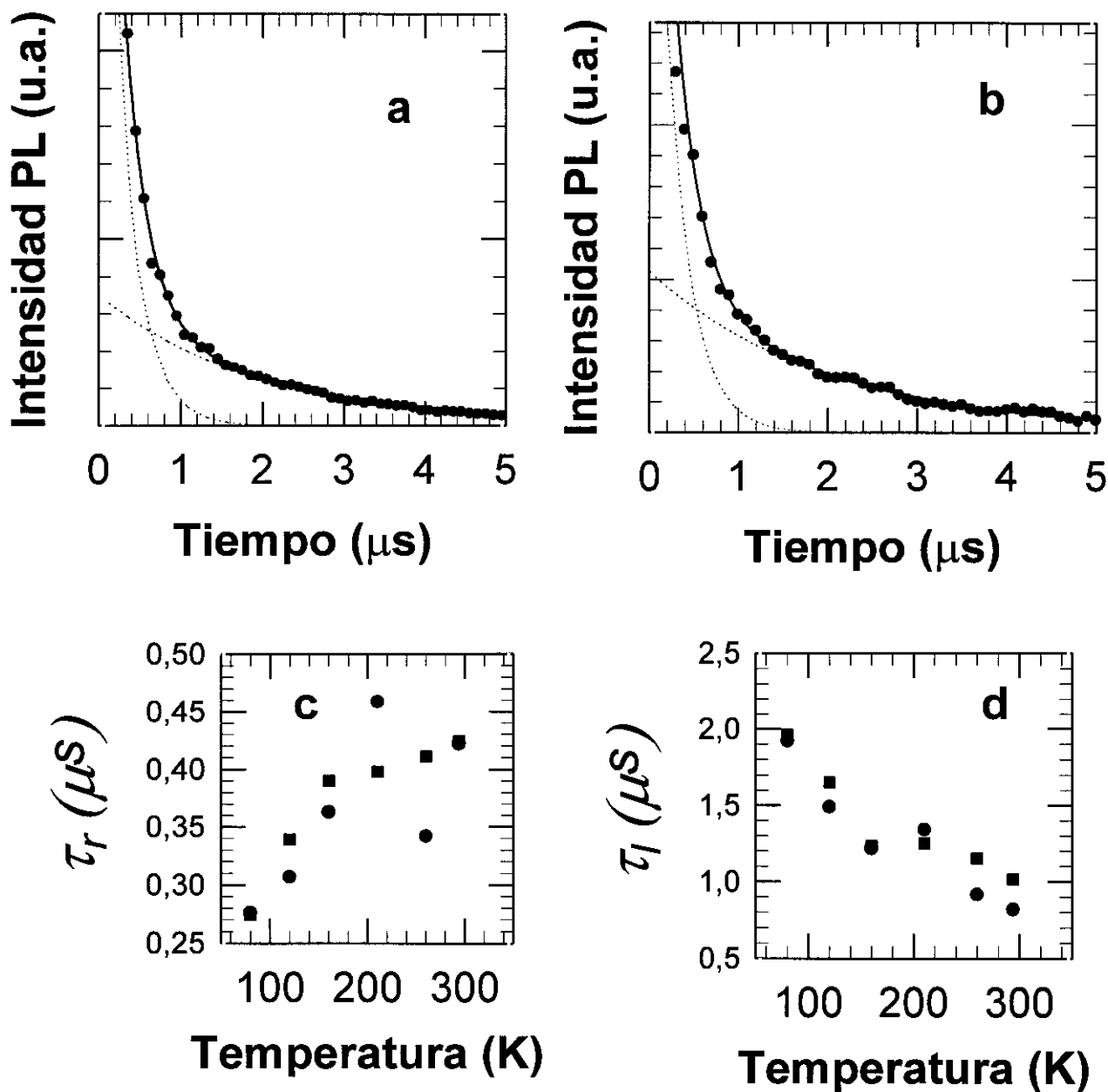


Figura 3.14 Caída temporal de la emisión luminiscente a 3.0 eV (410 nm), excitando con un láser de Nd:YAG con luz de 4.66 eV (266 nm) para un recubrimiento (a) de 95%SiO₂-5% Ag, AG5BV5 y (b) 99%SiO₂-1%Ag, AG1AV/, molar a 80K. La línea continua muestra el ajuste de los datos experimentales (●) a la suma de dos funciones exponenciales (líneas discontinuas). En (c) y (d) se muestra la evolución con la temperatura de las constantes de tiempo τ_r y τ_l respectivamente para el recubrimiento con 5% de Ag.

las dos constantes evolucionan de forma distinta con la temperatura. Así, la constante de tiempo asociada a la exponencial más rápida τ_r , aumenta con la temperatura (figura 3.14c), mientras que la constante de la exponencial más lenta, τ_l , disminuye con la misma (figura 3.14d).

3.2.2 Medidas de absorción óptica

Al igual que en el caso de los recubrimientos de sílice pura, las medidas de absorción óptica se realizaron sólo para energías inferiores a 4,0 eV (longitudes de onda superiores a los 300 nm), debido a las limitaciones que impone la absorción del substrato sódico cálcico sobre el que se depositaron.

Los recubrimientos de plata densificados en aire que resultaron transparentes y que presentaban la emisión luminiscente en la zona UV (a 3,88 eV) mostraron el mismo espectro de absorbancia que los substratos sódico cálcicos y los recubrimientos de sílice pura. En dichos espectros no aparece ninguna banda de absorción significativa aparte del borde de absorción debido al substrato, como se puede ver en la figura 3.15.

Para los recubrimientos tratados en una atmósfera reductora que mostraron un color amarillento (y que no mostraban la emisión luminiscente en el UV), se observa una banda de absorción centrada en torno a 3,0 eV. Esta banda también aparece en los recubrimientos con 5% molar de Ag y mayor espesor cuando el espectro se toma cerca de uno de los bordes (que en estos recubrimientos mostraban también una coloración amarillenta) como se comprueba en la figura 3.15.

Es un hecho bien conocido que la formación de nanopartículas de plata metálica en el seno de una matriz dieléctrica, produce una banda de absorción en esta zona del espectro [18-22], si bien la posición exacta depende de la matriz, así como del tamaño, geometría y fracción de volumen de estos precipitados

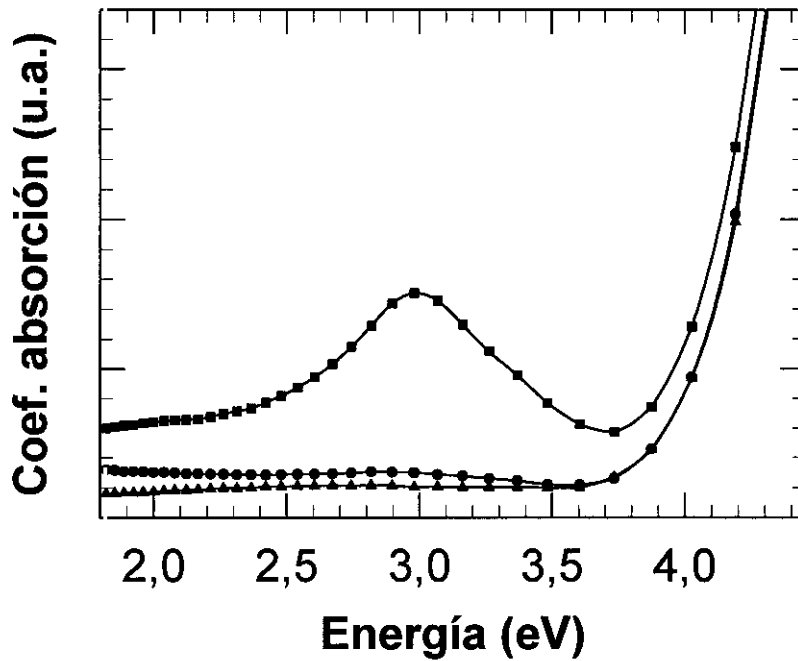


Figura 3.15 Espectros de absorción correspondientes a un recubrimiento de 99%SiO₂-1% Ag molar (▲) y 5 % SiO₂-5% Ag molar tomados en la zona central.(●) y en un borde (■).

metálicos. La presencia de estas nanopartículas se confirmó mediante microscopía electrónica de transmisión. Las micrografías se obtuvieron mediante replica en película de carbono. Esta absorción se conoce con el nombre de resonancia de Mie, o resonancia de plasmones de superficie [18, 23-25] (movimiento colectivo de los electrones "libres" dentro de la partícula) y en el caso de matrices de sílice, ($n=1.47$) da origen a un color amarillento del material.

3.2.3 Recubrimientos con plata y óxido de arsénico

Con el fin de estudiar el efecto que la presencia de un agente reductor pudiera tener sobre los iones de plata y su estabilización en la red vítrea, se prepararon recubrimientos de sílice con 1% Ag molar, 1% As₂O₅ molar y 1%Ag-1%As₂O₅ molar. Para cada una de estas composiciones tomamos tres recubrimientos que fueron sometidos a tratamientos térmicos distintos, nominalmente:

- Tratamiento A:** Densificación durante 1 hora a 500°C en aire.
- Tratamiento B:** Densificación durante 1 hora en atmósfera de 90%N₂-10%H₂.
- Tratamiento C:** Densificación durante 1 hora en aire y posterior tratamiento de 1 hora a 500°C en atmósfera de 90%N₂-10%H₂.

La figura 3.16 muestra las fotografías de los recubrimientos.

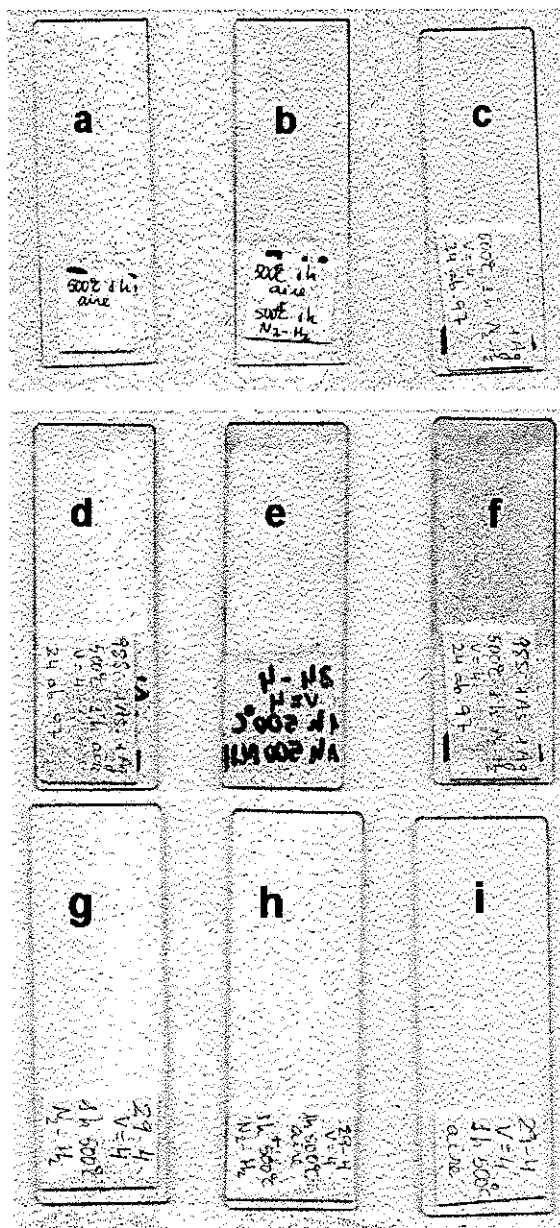


Figura 3.16. Fotografías correspondientes a recubrimientos de composición 1%Ag-99%SiO₂ (a,b,c); 1%Ag-1%As-98% SiO₂ (d,e,f) y 1%As-99%SiO₂ (g,h,i) sometidas a los tratamientos A (a,d,g), C (b,e,h) y B (c, f,i) indicados en el texto.

Los recubrimientos de composición 99%SiO₂-1%As₂O₅ no mostraron coloración en ningún caso. En estos recubrimientos aparece la emisión luminiscente característica de los recubrimientos de sílice pura. Aparte de esta emisión, no se observa ninguna otra luminiscencia en todo el intervalo de energías estudiado (1,5 eV a 4,5 eV, es decir, 250 nm a 800 nm). Tampoco el espectro de absorción muestra ninguna diferencia apreciable con el correspondiente al substrato sódico cálcico sobre el que fueron preparados los recubrimientos.

La figura 3.17 muestra los espectros de emisión de los recubrimientos con 1%Ag al ser excitados con luz de 5,44 eV (228 nm). Como se puede comprobar, el recubrimiento densificado en aire presenta la banda de emisión centrada en 3,76 eV (330 nm). Para el recubrimiento densificado en aire y posteriormente tratado en atmósfera de N₂-H₂ (tratamiento C), dicha banda aparece con el mismo perfil, pero con una intensidad un 53% menor que en el recubrimiento tratado sólo en aire. Por último, el recubrimiento sometido al tratamiento B (densificación en atmósfera de N₂-H₂) no presenta ninguna emisión en este intervalo.

Los espectros de emisión correspondientes a los recubrimientos con 1%Ag-1%As₂O₅ se muestran en la figura 3.18 (con la misma escala que la figura 3.17 para permitir su comparación directa). El recubrimiento sometido al tratamiento A (densificación en aire) muestra la banda de emisión adscrita a la presencia de plata, con el mismo perfil, aunque con una intensidad un 11% menor que la correspondiente al recubrimiento con 1%Ag sometido al mismo tratamiento. El recubrimiento densificado en aire y posteriormente tratado en atmósfera de N₂-H₂ también presenta esta emisión ultravioleta, si bien la intensidad en este caso es inferior en un 25% respecto al recubrimiento de la misma composición pero densificado en aire. Esta diferencia de intensidad de la emisión respecto al recubrimiento densificado en aire, es menos acusada que en el caso de los recubrimientos con 1%Ag. Así, para los recubrimientos sometidos a este

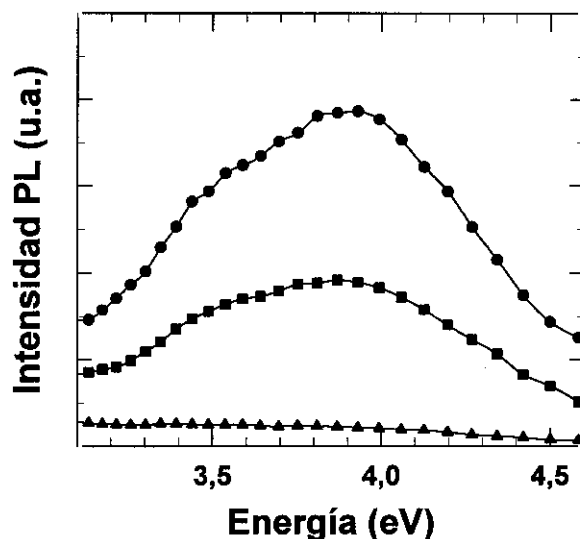


Figura 3.17 Espectros de emisión de los recubrimientos de 1%Ag-99%SiO₂ excitados con luz de 5,44 eV (228 nm) sometidos a distintos tratamientos térmicos: (●) 1 hora a 500°C en aire; (▲) 1 hora a 500°C en atmósfera de 90%N₂-10%H₂; (■) 1 hora a 500°C en aire y posteriormente 1 hora a 500°C en atmósfera de 90%N₂-10%H₂.

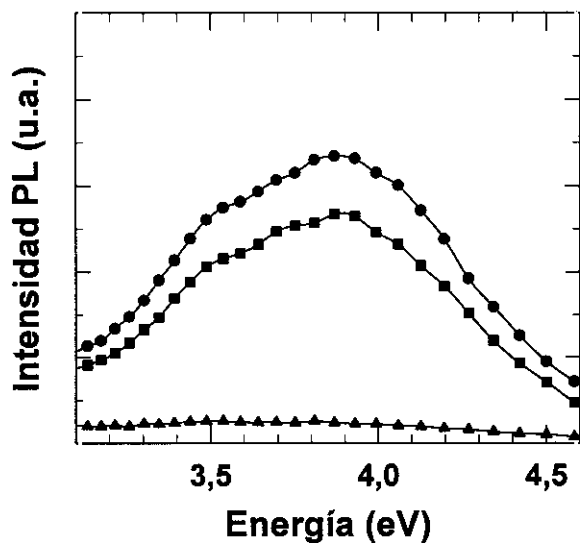


Figura 3.18 Espectros de emisión de los recubrimientos de 1%Ag-1%As₂O₅-98%SiO₂ excitados con luz de 5,44 eV (228 nm) sometidos a distintos tratamientos térmicos: (●) 1 hora a 500°C en aire; (▲) 1 hora a 500°C en atmósfera de 90%N₂-10%H₂; (■) 1 hora a 500°C en aire y posteriormente 1 hora a 500°C en atmósfera de 90%N₂-10%H₂.

tratamiento doble, la emisión más intensa corresponde al recubrimiento que contiene 1%Ag-1%As₂O₅.

Como complemento a las medidas de luminiscencia se tomaron también los espectros de absorción de estos recubrimientos. Todos los espectros mostraron el borde de absorción en torno a 4,0 eV (300 nm) debida al sustrato.

La figura 3.19 muestra los espectros de absorción de los recubrimientos de composición 99%SiO₂-1%Ag. Como se puede comprobar, el recubrimiento sometido al tratamiento B (densificación en atmósfera reductora) presenta una banda de absorción centrada en 3,0 eV (410 nm) (que es indicativa de la presencia de nanopartículas de plata en la matriz de sílice). Esta banda aparece también en el recubrimiento densificado en aire y tratado en N₂-H₂ (tratamiento C) aunque con menor intensidad y mayor semianchura que en el recubrimiento sometido al tratamiento B. En concreto, en el recubrimiento densificado en aire y posteriormente en atmósfera reductora, el área de la banda de absorción es un 37% de la correspondiente al recubrimiento densificado directamente en atmósfera reductora. Por último, el recubrimiento tratado en aire, no muestra ninguna absorción diferente a la del sustrato sódico cálcico lo que implica la ausencia de nanopartículas en el material (o la presencia de una cantidad mínima de ellas).

Los espectros de absorción de los recubrimientos con 1%Ag-1%As₂O₅ se pueden observar en la figura 3.20. De nuevo el recubrimiento densificado en N₂-H₂ presenta la banda de absorción más intensa. En este caso, el área de la banda es aproximadamente un 15% menor que la correspondiente al recubrimiento con 1%Ag sometida al mismo tratamiento. Para el recubrimiento sometido al tratamiento B (densificación en aire y posterior tratamiento en N₂-H₂) la banda de absorción apenas se define y su área es un 11% del área correspondiente al recubrimiento densificado directamente en N₂-H₂ (y es por tanto claramente menor que en el caso del recubrimiento con 1%Ag sometido al mismo tratamiento). Asimismo, se observa que la anchura de la banda de absorción cuando los recubrimientos se densifican en N₂-H₂, es mayor para los que tienen plata y arsénico que para aquellos que tienen sólo plata. Por otra parte

tampoco el recubrimiento densificado en aire presenta ninguna absorción significativa.

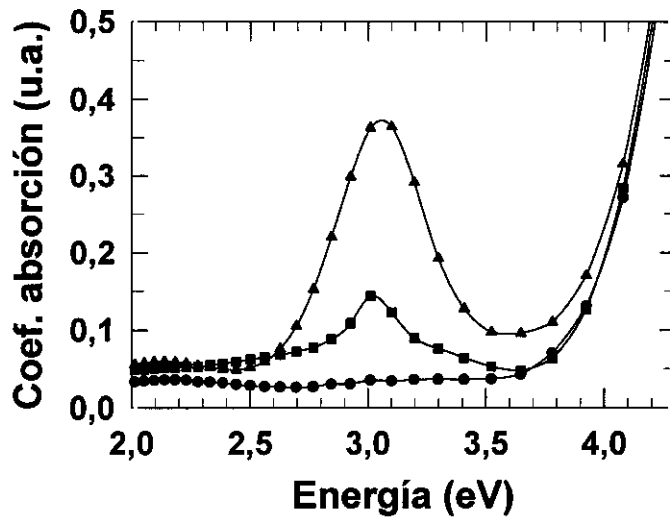


Figura 3.19 Espectros de absorción de los recubrimientos de 1%Ag-99%SiO₂ sometidos a distintos tratamientos térmicos: (●) 1 hora a 500°C en aire; (▲) 1 hora a 500°C en atmósfera de 90%N₂-10%H₂; (■) 1 hora a 500°C en aire y posteriormente 1 hora a 500°C en atmósfera de 90%N₂-10%H₂.

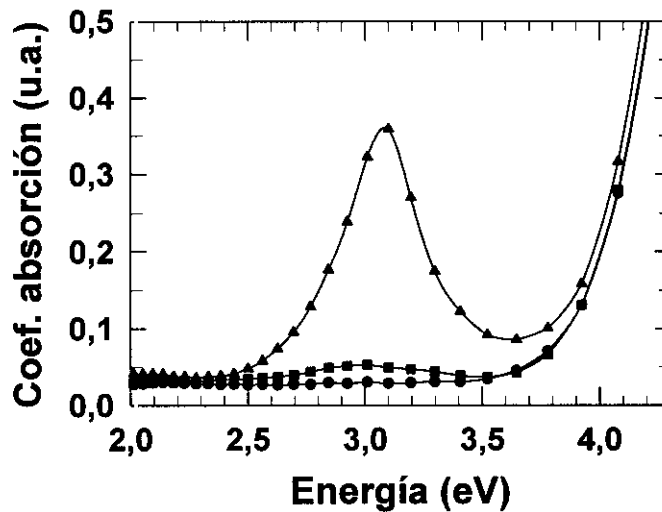


Figura 3.20 Espectros de absorción de los recubrimientos de 1%Ag-1%As₂O₅-99%SiO₂ excitados sometidos a distintos tratamientos térmicos: (●) 1 hora a 500°C en aire; (▲) 1 hora a 500°C en atmósfera de 90%N₂-10%H₂; (■) 1 hora a 500°C en aire y posteriormente 1 hora a 500°C en atmósfera de 90%N₂-10%H₂.

La presencia de partículas metálicas de plata en los recubrimientos densificados directamente en atmósfera de N_2-H_2 , se ha confirmado examinando los recubrimientos mediante microscopía electrónica de transmisión. La figura 3.21 muestra algunas micrografías donde se observa la presencia de dichas nanopartículas.

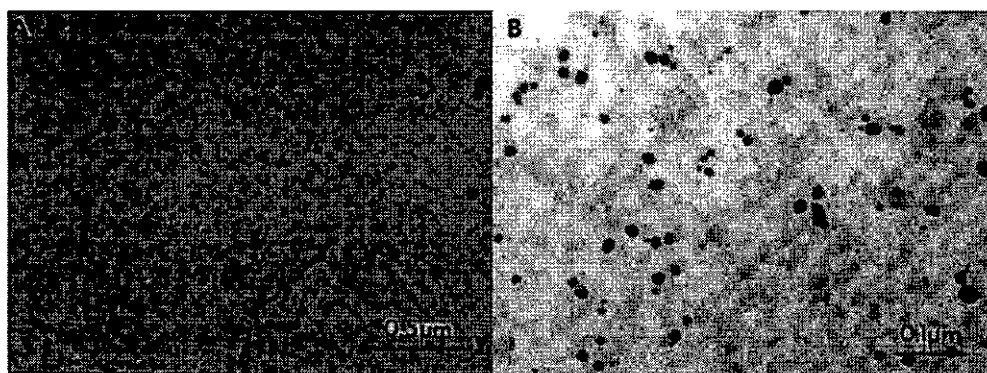


Figura 3.21 Micrografías de transmisión correspondientes a recubrimientos densificados a 500°C de composición (A) 1% Ag-99% SiO_2 y (b) 1%Ag-1%As-98% SiO_2 .

En la tabla 3.1 se resumen los resultados más significativos del análisis de los espectros ópticos (luminiscencia y absorción) de estos recubrimientos.

Tratamiento	1 h en aire	1 h en N_2-H_2	1h en aire + 1h en N_2-H_2
Recubrimiento			
1%Ag	Intensidad PL 100 Absorción 0	Intensidad PL 0 Absorción 100	Intensidad PL 47 Absorción 37
1%Ag-1%As	Intensidad PL 89 Absorción 0	Intensidad PL 0 Absorción 85	Intensidad PL 66 Absorción 11
1% As	Intensidad PL 0 Absorción 0	Intensidad PL 0 Absorción 0	Intensidad PL 0 Absorción 0

Tabla 3.1 Resumen de los resultados del análisis mediante espectroscopía óptica de los recubrimientos de sílice con plata y plata y arsénico.

3.2.4 Análisis de los resultados y discusión

De los distintos estados de valencia de la plata, se han observado emisiones luminiscentes debidas al ión Ag^+ en diversas matrices cristalinas [26-30] y vítreas [31-34]. En estos sistemas, la luminiscencia ha sido asociada con los iones Ag^+ incorporados a la red, en concreto, a la transición entre los niveles $4d^{10} \leftrightarrow 4d^9 5s^1$ de los mismos. Los espectros de excitación y emisión de los recubrimientos con plata son similares a los que tienen los vidrios masivos sódico cálcicos con plata preparados por intercambio iónico y fusión [31,32]. Además, la posición del máximo de excitación observado coincide con la absorción correspondiente al ión Ag^+ libre para la transición $d^{10}(^1S_0) \leftrightarrow d^9 s^1(^3D_1)$. Esta transición está prohibida por paridad pero resulta parcialmente permitida por participación fonónica [35]. Por tanto, parece confirmarse que esta emisión es debida a la presencia de iones Ag^+ que se incorporan a la red de sílice de los recubrimientos.

En los vidrios masivos dopados con plata, el máximo de emisión se encuentra en 3,87 eV (320 nm), un valor de energía ligeramente superior al correspondiente para los recubrimientos que es de 3,76 eV (330 nm). Podemos atribuir esta diferencia en la posición del máximo a que el entorno del ion Ag^+ en ambas matrices pueden ser algo diferente. En particular, el hecho de que la emisión sea algo menos energética en el caso de los recubrimientos, corresponde a una mayor distancia del enlace Ag-O [36]. Este aumento de la longitud del enlace puede explicarse asumiendo que la matriz vítrea de SiO_2 tiene un mayor grado de cristalinidad que la matriz sódico cálcica (debida a un menor número de formadores de red), por lo que la incorporación del ion a la matriz es más débil en el primer caso.

Asimismo, en el caso de los vidrios sódico cálcicos, la banda de emisión tiene un perfil gaussiano (y es por tanto simétrica) con una FWHM de 0,5 eV, un valor sensiblemente inferior al obtenido en los recubrimientos (0,7~0,9 eV). Como ya vimos en la sección 3.1, el máximo de la emisión adscrita a la plata, en 3,76 eV (330 nm), coincide con la posición del máximo de excitación

correspondiente a la luminiscencia de los recubrimientos de sílice pura (ver figura 3.1). Por tanto, es posible que parte de la emisión de la plata de 3,76 eV, sea absorbida por la sílice, que a su vez la reemitiría con una energía menor (3,4~3,0 eV). Corroborando esta idea y como muestra la figura 3.22, el espectro de emisión de un recubrimiento con plata se puede descomponer como suma de una banda de perfil gaussiano de FWHM 0,5 eV y una curva con el mismo perfil que la emisión de la sílice.

La evolución de la intensidad de la emisión con el espesor de los recubrimientos, supone que los iones Ag^+ se distribuyen uniformemente por todo el recubrimiento, ya que de no ser así, la intensidad no variaría linealmente con el espesor. Como ya se ha dicho, para los recubrimientos con 10^{-5} % mol de plata, la emisión apenas se define en el espectro, por lo que podemos tomar este

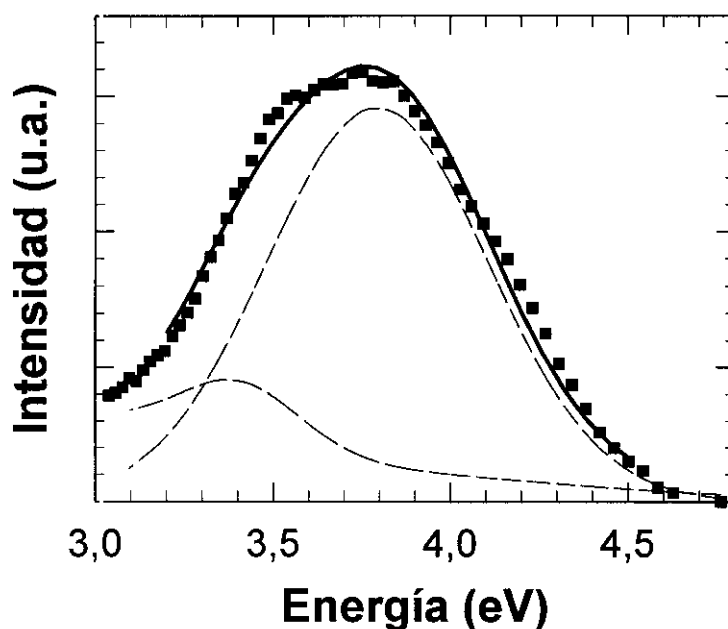


Figura 3.22 (■) Espectro de emisión de un recubrimiento de 95%SiO₂-5%Ag densificado en aire. El espectro experimental puede descomponerse en suma de: una banda de perfil gaussiano y FWHM 0,5 eV y la banda de emisión de un recubrimiento de sílice SiO₂ (líneas discontinuas). La línea continua muestra la suma de ambas bandas.

orden de magnitud como valor umbral, para la detección de la presencia de iones Ag^+ en el material. Lógicamente, como cualquier límite de detección, el que damos aquí viene determinado en gran medida por el equipo experimental, y en particular por la fuente de excitación. Por tanto, este valor umbral debe entenderse como el límite para distinguir la emisión adscrita a la plata de otro tipo de emisiones.

Asimismo, el hecho de que la intensidad (normalizada por el espesor) varíe de forma lineal con la concentración de plata (figura 3.9), y una vez confirmado que la emisión luminiscente se debe a transiciones electrónicas en los iones Ag^+ , induce a pensar que toda la plata introducida en el recubrimiento se estabiliza en forma de iones Ag^+ . Sin embargo, en los recubrimientos con 5% de Ag, estos iones comienzan a reducirse y agregarse formando nanopartículas, aún en condiciones oxidantes. Por tanto, éste es aproximadamente el límite de concentración de Ag^+ que se puede introducir utilizando el método sol-gel. Esta cantidad, es muy superior a la que se puede llegar a estabilizar utilizando otros métodos, como la fusión o el intercambio iónico [32-34]. La principal ventaja del método sol-gel, radica en la homogeneidad con que se distribuyen los iones Ag^+ , lo que dificulta la aparición de centros de nucleación para el crecimiento de partículas de plata metálica.

Los resultados de las medidas de luminiscencia y absorción óptica indican que el principal factor del procesado de los recubrimientos que determina el estado de oxidación los átomos de plata en el recubrimiento es la atmósfera en que se realice la densificación de los mismos. Así, cuando el tratamiento se realiza en atmósfera oxidante (aire en nuestro caso), la plata se estabiliza en la red vítrea mayoritariamente en forma de ion Ag^+ y se observa la emisión luminiscente adscrita a dicho ion en la zona UV del espectro. Sólo en el caso de que la concentración de plata sea alta ($\geq 5\%$ molar) algunos átomos de plata se aglomeran formando centros de nucleación y crecimiento de nanopartículas metálicas. Utilizando otros métodos de preparación como el intercambio o la implantación iónica aparece un gradiente de concentración de plata en el material, con una gran cantidad de plata cerca de la superficie, por lo que el

tratamiento térmico posterior para facilitar la difusión de la plata puede favorecer su reducción.

Por contra, en el caso de los tratamientos en atmósfera reductora (N_2-H_2 , en nuestro caso), los átomos se reducen pasando a Ag^0 , con lo que aumenta su movilidad y pueden unirse entre si formando las nanopartículas metálicas. En este caso, el espectro de absorbancia muestra la banda de absorción típica de estas partículas y la emisión luminiscente asociada a los iones Ag^+ desaparece del espectro.

Cuando los recubrimientos se excitan con una lampara continua, además de la emisión adscrita a la plata, aparece una banda en el espectro de emisión (ver figuras 3.10 y 3.11) debida al substrato sódico cálcico que no se observa al excitar con una lampara pulsada.

Para explicar estas diferencias, se propone el siguiente mecanismo, basado en el distinto origen de las emisiones. En los iones Ag^+ , la probabilidad de excitar la transición $4d^{10} \leftrightarrow 4d^9 5s^1$ resultaría ser muy elevada, por lo que una corta excitación (de pocos microsegundos) bastaría para observar la emisión correspondiente. Este comportamiento es coherente con el hecho de que la luminiscencia ha podido detectarse en recubrimientos con muy baja concentración de plata (hasta $\sim 10^{-5}$ % molar) y poco espesor, esto es, con muy pocos centros emisores, lo que confirma la eficiencia del proceso. Por el contrario, la transición asociada a la luminiscencia del substrato sódico cálcico resultaría más difícil de excitar. Entonces, con un pulso de corta duración apenas se observaría esta emisión en el espectro que quedaría dominado por la emisión de la plata.

Sin embargo, cuando la excitación es continua, se alcanza un equilibrio dinámico de población entre el nivel excitado y el fundamental. Si la probabilidad de transición entre ambos niveles es baja, la población del nivel superior será elevada y el ritmo de transición de vuelta al estado fundamental (es decir, la intensidad de la luminiscencia) más alta. Por contra, si el proceso luminiscente de la plata es muy eficiente, el equilibrio dinámico de poblaciones se obtendrá con una baja población del nivel excitado, lo que explicaría que en

este caso, la emisión del substrato domine el espectro. También es posible que la intensidad de la fuente de excitación modifique la respuesta luminiscente del sistema.

Esta caracterización de la respuesta luminiscente del sistema va a ser fundamental en la utilización de los recubrimientos en algún tipo de aplicación. En este caso, habrá que considerar el tipo de impulsos luminosos a los que se verán sometidos. Además, el hecho de tener un sistema cuya respuesta esté relacionada con la duración de los pulsos que incidan sobre el mismo, puede tener una gran aplicación en el desarrollo y fabricación de sensores ópticos. En este sentido sería interesante obtener la respuesta luminiscente de estos sistemas a pulsos cuya duración varía entre los microsegundos y el segundo, para determinar sus posibles utilidades en medidas estroboscópicas.

Al utilizar un láser para medir las curvas de caída de la luminiscencia no es fácil saber que emisiones se están excitando. La energía del haz del láser (4,66 eV) no coincide con ninguna de las bandas de excitación observadas en estos materiales. Además, la gran potencia de una fuente láser hace que pueda excitar una gran cantidad de transiciones aunque la energía del haz no sea exactamente la que corresponde a la excitación de la transición. Por tanto hay que determinar que emisión se está generando cuando excitamos los recubrimientos con el láser.

Las curvas de caída obtenidas en los recubrimientos de sílice pura con el láser de Nd:YAG tienen perfil exponencial con una constante de tiempo del orden de las décimas de microsegundo (figura 3.5). Por el contrario, en los recubrimientos de sílice con plata, las curvas de caída de la luminiscencia tienen un perfil biexponencial con constantes de tiempo del orden de las décimas de microsegundo y de los microsegundos respectivamente (figura 3.14). Por tanto la sílice sólo podría contribuir a la componente mas corta de esta caída biexponencial. Sin embargo, en los recubrimientos de sílice, la constante de tiempo disminuye con la temperatura, mientras que en los recubrimientos dopados con plata, la constante de la exponencial más rápida aumenta con la temperatura. Además, en el caso de que una parte de estas contribuciones fuera debida a la sílice, aparecería con mas peso en las curvas correspondientes a los

recubrimientos con menos plata. No obstante, la contribución de cada una de las exponenciales a las curvas de caída de la luminiscencia es la misma en los recubrimientos con 1% y 5% molar de plata. Este comportamiento sugiere que la emisión que se observamos a 3,0 eV (415 nm) esta adscrito a la presencia de los iones Ag^+ en el material. Como ya hemos comentado, en los recubrimientos, los pulsos cortos parecen excitar preferentemente la emisión de los iones Ag^+ mientras que la excitación durante mas tiempo favorece la emisión de la matriz de sílice y el sustrato sódico cálcico. Este hecho explicaría porqué al excitar los recubrimientos con plata mediante un láser en el que los pulsos duran aproximadamente 10 ns, la luminiscencia observada corresponde a la plata y apenas se observa la luminiscencia correspondiente a la sílice. Además, la luminiscencia observada para los iones Ag^+ en matrices cristalinas presenta siempre un perfil biexponencial con constantes de tiempo del mismo orden de magnitud que en las obtenidas en los recubrimientos, lo que corroboraría el origen de la misma [29, 32].

Las curvas de caída con perfil biexponencial son normalmente características de procesos en los que están involucrados tres niveles. En estos procesos intervienen dos niveles excitados entre los que puede haber transiciones no radiativas junto con el estado fundamental. Para el caso particular de la plata, Pedrini ha propuesto un modelo [26, 27, 37-39] para interpretar la evolución temporal de la luminiscencia de los iones Ag^+ en diversas matrices. Este modelo, desarrollado inicialmente para matrices cristalinas, ha sido aplicado con éxito recientemente para analizar la caída de la luminiscencia de iones Ag y Cu en vidrios sódico cálcicos [40].

De acuerdo con este modelo, durante la excitación, el ion pasa del estado fundamental $^1\text{A}_{1g}$ al estado singlete $^1\text{E}_g$ (ver figura 3.23). Este último estado es instantáneamente despoblado, pasando los electrones al estado triplete $^3\text{E}_g$, el cual se encuentra desdoblado en dos niveles, T_{1g} y T_{2g} . En este caso, "inmediatamente", significa, "en un tiempo mucho más corto que cualquier otra transición involucrada en el proceso de luminiscencia". Llamaremos 1 al estado fundamental y a los estados triplete, 2 y 3 como se indica en la figura 3.23.

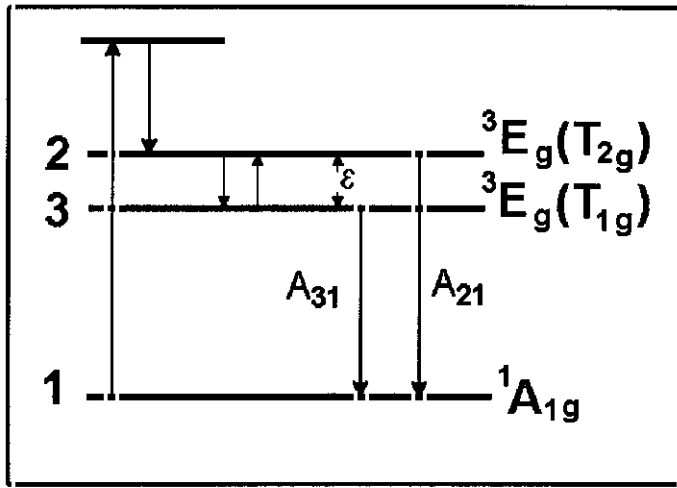


Figura 3.23 Esquema de niveles de energía según el modelo propuesto para explicar el proceso de luminiscencia de los iones Ag^+ y Cu^+ en matrices cristalinas

En este sistema hay transiciones no radiativas entre los niveles triplete con probabilidad p_{23} (del nivel 2 al 3) y p_{32} (del nivel 3 al 2). Puesto que la diferencia de energías entre ambos niveles es lo suficientemente pequeña, estarán en equilibrio térmico y por lo tanto

$$p_{32} = p_{23} \exp\left(\frac{-\epsilon}{kT}\right) \quad (1)$$

donde ϵ es la diferencia de energías entre ambos niveles. Desde los estados triplete (2 y 3), los electrones pueden volver al estado fundamental mediante transiciones radiativas, con probabilidad A_{21} y A_{31} respectivamente. Entonces, llamando N_i a la población del nivel i , las ecuaciones que gobiernan la evolución del sistema serán:

$$\frac{dN_1}{dt} = A_{21}N_2 + A_{31}N_3 \quad (2)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -(A_{21} + p_{23})N_2 + p_{32}N_3 \quad (3)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = -(A_{31} + p_{32})N_3 + p_{23}N_2 \quad (4)$$

y la intensidad de la luminiscencia vendrá dada por

$$I_{PL} = -\frac{d(N_2 + N_3)}{dt} = A_{21}N_2 + A_{31}N_3 \quad (5)$$

donde N_1 , N_2 y N_3 corresponden a la población de los niveles 1, 2 y 3 respectivamente.

El proceso de caída de la luminiscencia ocurre en dos etapas, que son las responsables del perfil biexponencial de la misma. La figura 3.24, muestra la población de cada nivel durante el proceso. Inicialmente, el nivel 2 se encuentra poblado y se despuebla hacia los niveles 3 y 1 con ritmos de transición p_{23} y A_{21} respectivamente. Puesto que p_{23} es mucho mayor que A_{21} , en esta etapa, el nivel 2 se despuebla mayoritariamente hacia el nivel 3. Durante esta etapa, el ritmo de caída será:

$$\tau_r^{-1} \approx A_{21} + p_{23} \approx p_{23} \quad (6)$$

Los ritmos de transición A_{31} y p_{32} son mucho menores que p_{23} por lo que el nivel 3 se puebla. La segunda etapa del proceso ocurre cuando el nivel 3 se despuebla. Dicha despoblación ocurre por dos vías:

- a) los electrones pasan directamente al nivel 1 a un ritmo A_{31} .
- b) los electrones retornan al nivel 2 y a partir de aquí, al nivel 1. Entonces la constante del tiempo del proceso será:

$$\tau_l^{-1} = A_{31} + \left(\frac{1}{A_{21}} + \frac{1}{p_{23}} \right) \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right) \quad (7)$$

A baja temperatura, el segundo término es despreciable y la constante de tiempo será:

$$\tau_l^{-1} \approx A_{31} \quad (8)$$

A medida que aumenta la temperatura, aumenta la probabilidad de que los electrones retornen del nivel 3 al 2 (ecuación 1). Por ello, el nivel 2 tardará más

en despoblarse y en la primera etapa del proceso luminiscente será más lenta (esto es, τ_r aumenta con la temperatura). Por contra, una vez que el nivel 3 está poblado y comienza a despoblarse, (la segunda etapa del proceso), si la temperatura aumenta, también lo hará la probabilidad de que los electrones retornen al estado fundamental a través del nivel 2 (segundo término de la ecuación 7), aunque también lo pueden hacer directamente, por lo que el proceso será más rápido y la constante τ_l disminuirá.

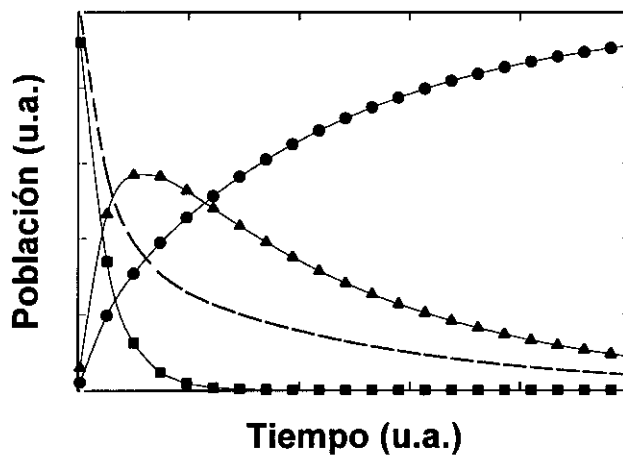


Figura 3.24 Evolución de las poblaciones de los niveles energéticos involucrados en el proceso de luminiscencia: (●) nivel 1 (estado fundamental); (■) nivel 2; y (▲) nivel 3. La línea discontinua corresponde a la intensidad de la emisión de la luminiscencia.

Este comportamiento predicho por el modelo teórico, coincide con el observado en los recubrimientos con plata: La constante rápida, τ_r , disminuye con la temperatura, mientras que la componente lenta, τ_p , aumenta, por lo que el modelo parece ser aplicable a los recubrimientos.

Con el fin de comprobar la validez del modelo cuantitativamente realizamos una simulación por ordenador de la caída de la luminiscencia. Para ello, desarrollamos un programa informático, CAÍDA.BAS que básicamente resuelve las ecuaciones 2 a 4 numéricamente y obtiene la caída de la luminiscencia. Los detalles y el listado del programa se encuentran en el apéndice 2.

Con el programa CAIDA.BAS calculamos las curvas de caída de la luminiscencia para los recubrimientos de 5%Ag. Inicialmente variamos los parámetros del modelo (A_{21} , A_{31} , p_{23} y ϵ) hasta obtener un buen ajuste para la caída de la luminiscencia a 80 K. Utilizando estos parámetros, se calcularon posteriormente las curvas de caída correspondientes a las demás temperaturas variando únicamente el valor de T en la simulación. Los ajustes que obtuvimos mediante este procedimiento no eran muy satisfactorios, ya que a medida que la temperatura aumentaba se aumentaban las diferencias entre los resultados experimentales y la simulación.

En el modelo propuesto por Pedrini, no se contempla la posibilidad de que existan transiciones no radiativas entre los estados excitados y el estado fundamental. Sin embargo, al medir las curvas de caída de la luminiscencia comprobamos que la intensidad de la emisión también cambia. Por tanto, podemos suponer que puede haber transiciones no radiativas desde los estados 2 y 3 al estado fundamental con probabilidad de transición f_{21} y f_{31} respectivamente. El valor de estas probabilidades puede ser estimado a partir de la evolución de la luminiscencia con la temperatura. Calculamos la cantidad de luz emitida por los recubrimientos, integrando el área bajo la curva de la caída temporal de la luminiscencia. Los resultados se presentan en la tabla 3.2

T(K)	<i>Int. integ.</i> (u.a.)
80	1
120	0.89
160	0.82
210	0.80
260	0.67
290	0.64

Tabla 3.2 Intensidad integrada (área bajo la curva de caída de la luminiscencia) de la emisión en función de la temperatura de los recubrimientos con 5% Ag.

Las diferencias en la intensidad de luz emitida serán debidas a las transiciones no radiativas, por lo que podemos estimar, que a las temperaturas de 120 K, 160 K, 210 K, 260 K y 290 K la probabilidad de transición no radiativa ($f_{21}+f_{31}$) será aproximadamente de 11%, 18%, 20%, 33% y 36% de las radiativas ($A_{21}+A_{31}$) respectivamente. En este caso las ecuaciones que gobiernan la evolución del sistema pasarán a ser:

$$\frac{dN_1}{dt} = (A_{21} + f_{21})N_2 + (A_{31} + f_{31})N_3 \quad (9)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -(A_{21} + f_{21} + p_{23})N_2 + p_{32}N_3 \quad (10)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = -(A_{31} + f_{31} + p_{32})N_3 + p_{23}N_2 \quad (11)$$

y la intensidad de la luminiscencia vendrá dada por:

$$I_{PL} = A_{21}N_2 + A_{31}N_3 \quad (12)$$

ya que sólo las transiciones radiativas contribuyen a la luminiscencia.

A partir de estas nuevas ecuaciones y utilizando el programa CAIDA.BAS, realizamos las simulaciones de la caída de la luminiscencia para los recubrimientos de 5%Ag. Como se muestra en la figura 3.25, los resultados experimentales se ajustan muy bien al cálculo teórico utilizando los parámetros:

$$\varepsilon = 0,015 \text{ eV}$$

$$A_{21} = 1,3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}.$$

$$A_{31} = 5,5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}.$$

$$p_{23} = 3,1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}.$$

y con las probabilidades de transición no radiativa que se dan en tabla 3.3

Es importante destacar que con este modelo, se han podido ajustar curvas de caída de la luminiscencia correspondientes a seis temperaturas distintas variando únicamente la probabilidad de transición no radiativa entre los estados

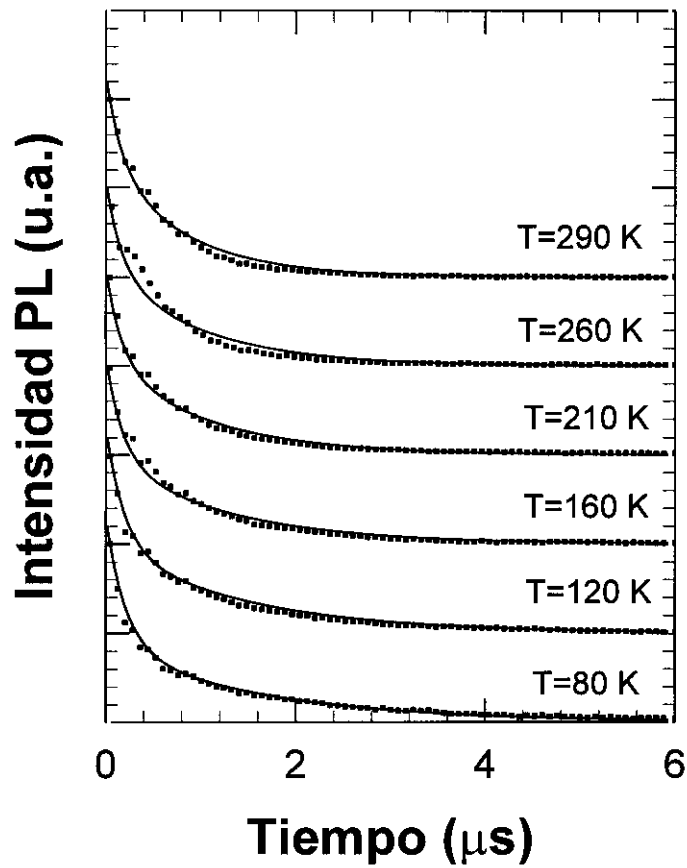


Figura 3.25 Caída de la luminiscencia de un recubrimiento con 5%Ag a distintas temperaturas (●) y ajuste según el modelo de tres niveles con los parámetros dados en el texto (líneas continuas).

T(k)	$f_{21} \text{ s}^{-1}$	$f_{31} \text{ s}^{-1}$
80	0	0
120	$(3 \pm 0,1) 10^3$	$(8 \pm 0,1) 10^3$
160	$(7 \pm 0,5) 10^4$	$(8 \pm 0,5) 10^4$
210	$(1,2 \pm 0,1) 10^5$	$(1,8 \pm 0,1) 10^5$
260	$(1,3 \pm 0,1) 10^5$	$(2,4 \pm 0,1) 10^5$
290	$(1,3 \pm 0,1) 10^5$	$(5,2 \pm 0,1) 10^5$

Tabla 3.3 Probabilidades de transición no radiativa entre los estados excitados y el estado fundamental para los recubrimientos de SiO₂+5%Ag.

excitados y el estado fundamental. Además, este parámetro no ha sido variado arbitrariamente, sino estimado a partir de la evolución de la intensidad de la luminiscencia con la temperatura. El error que se indica en los parámetros del ajuste ha sido obtenido considerando la sensibilidad del modelo al valor del mismo. Así, hemos tomado como error en cada parámetro, aquella cantidad que podíamos variar sin que el ajuste entre los datos experimentales y el cálculo teórico variara sensiblemente. Utilizando los parámetros obtenidos para los recubrimientos con 5%Ag, se pueden ajustar las caídas de la luminiscencia

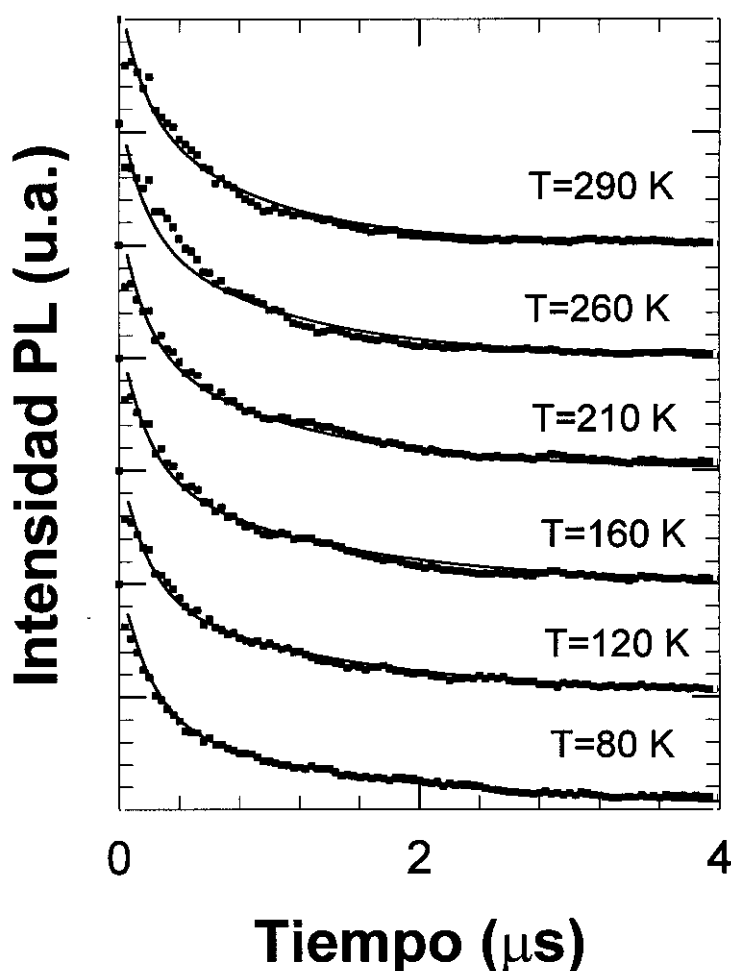


Figura 3.26 Caída de la luminiscencia de un recubrimiento con 1%Ag a distintas temperaturas (●) y ajuste según el modelo de tres niveles con los parámetros dados en el texto (líneas continuas).

correspondientes a los recubrimientos con 1%Ag, como se puede comprobar en la figura 3.26. Este resultado era esperado, ya que cuando se realizó la descomposición de la caída en suma de dos exponenciales, las constantes de tiempo resultaron ser muy similares y la evolución de la intensidad con la temperatura es también muy parecida como se puede observar en la tabla 3.4.

T(K)	<i>Int. integ.</i> (u.a.)
80	1
120	0.94
160	0.87
210	0.84
260	0.66
290	0.59

Tabla 3.4 Intensidad integrada (área bajo la curva de caída de la luminiscencia) de la emisión en función de la temperatura de los recubrimientos con 1% Ag.

Así, hemos comprobado, que tanto el perfil de la banda de emisión, como la caída de la luminiscencia para recubrimientos con 1% y 5% de plata, resultan muy similares. Estos parámetros son muy sensibles a los cambios en el entorno del centro luminiscente, por lo que podemos concluir que el entorno del ion Ag^+ , no varía demasiado en este intervalo de concentraciones. En cuanto a las transiciones no radiativas, si bien hemos estimado su probabilidad a partir de la evolución de la intensidad con la temperatura, no hay forma de saber si estas transiciones se producen desde el nivel 2 al estado fundamental, o desde el nivel 3 al estado fundamental. En los ajustes, sabiendo el valor de $f_{21}+f_{31}$, se han dado los valores individuales a cada parámetro que permitía conseguir el mejor ajuste

posible. El resultado muestra que las transiciones no radiativas se producen mayoritariamente desde el nivel 3 al estado fundamental.

No obstante debemos recordar que al excitar con el láser pueden existir otras contribuciones a la luminiscencia que no provengan de la plata sino de la matriz de sílice, por lo que estos resultados deben tomarse con ciertas precauciones.

Los resultados correspondientes a los recubrimientos con plata y arsénico confirman que cuando los recubrimientos son densificados en aire, la plata se estabiliza mayoritariamente como Ag^+ incorporada a la matriz vítrea, dando lugar a la emisión ultravioleta y no se forman coloides de plata, por lo que no aparece la banda de absorción en torno a 3,0 eV. Por contra, al densificar los recubrimientos en atmósfera reductora de $\text{N}_2\text{-H}_2$, la plata se reduce de Ag^+ a Ag^0 , que se difunde gracias a su alta movilidad, lo que facilita el proceso de agregación y formación de nanopartículas metálicas. Entonces aparece la banda de absorción intensa en el espectro y ya no se observa la emisión ultravioleta adscrita a los iones Ag^+ .

Cuando el recubrimiento se densifica en una atmósfera rica en oxígeno, como es el caso del aire, la intensidad de la luminiscencia a 3,76 eV es un 15% menor para los recubrimientos *codopados* con 1%Ag-1%As₂O₅ que los recubrimientos dopados con 1%Ag. Sin embargo, los espectros de absorción son prácticamente iguales para ambos. Asimismo y para los recubrimientos densificados en atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2$, la banda de absorción resulta un 15% más intensa para los recubrimientos con plata que para aquellos “*codopados*” con plata y óxido de arsénico. Estas pequeñas diferencias en la intensidad de los espectros, cuando se añade óxido de arsénico a los recubrimientos podrían explicarse asumiendo que la red vítrea se modifica por la presencia del arsénico, lo que puede generar algún tipo de posición para los iones Ag^+ u otro tipo de defecto característico de los recubrimientos *codopados* en los que la plata pudiera estar atrapada. Así, la fracción de plata que se encontrara acomplejada en este

tipo de centros, no contribuiría a la luminiscencia a 3,76 eV (debida a los iones Ag^+), ni a la absorción a 3,0 eV (debida a las partículas de plata metálica).

Una posible explicación para el comportamiento óptico de los recubrimientos en función de los tratamientos térmicos es el siguiente: Se sabe que el potencial redox a temperatura ambiente del par $\text{As}^{+5}/\text{As}^{+3}$ es menor que el del par Ag^+/Ag^0 [41]. Por lo tanto, tras la densificación del recubrimiento en aire, el arsénico presente en el recubrimiento deberá encontrarse mayoritariamente en forma de As^{+5} (ya que sabemos que la plata está en forma de iones Ag^+ , y ésta se reduciría antes que el arsénico). La incorporación del arsénico, podría originar la formación de tetraedros de $[\text{AsO}_4]$ que se unen a la red vítrea y favorecen la densificación del recubrimiento, así como la formación de enlaces entre los iones de plata y la red [42]. Al aumentar el número de formadores de red vítrea, disminuye la temperatura necesaria para densificarlo, o lo que es lo mismo, aumenta el grado de densificación al tratarlo a una determinada temperatura [43,44]. Por ello, los recubrimientos con arsénico presentarán un mayor grado de densificación que aquellos que no lo tienen. Tras la densificación, los iones As^{+5} estarán formando parte de la red vítrea, mientras que los iones Ag^+ , quedarían situados cerca de oxígenos (cargados negativamente) para mantener la neutralidad eléctrica localmente. Durante el tratamiento posterior en atmósfera $\text{N}_2\text{-H}_2$, el hidrogeno se difundiría a través de la red reduciendo los iones Ag^+ que encuentra a su paso [45]. En los recubrimientos con arsénico, parte del hidrógeno difundido, se empleará en reducir al ion As^{+5} (que pasa a As^{+3}), siendo además la difusión del hidrogeno más difícil debido al mayor grado de densificación de la red vítrea. Ambos factores disminuyen la eficiencia del hidrogeno en el proceso de reducción de la plata y explicarían el comportamiento observado.

Existen ciertas diferencias en el perfil de la banda de absorción y en particular en la FWHM entre los recubrimientos dopados con plata y aquellos *codopados* con plata y arsénico. Según la teoría de Mie, la FWHM de la banda de absorción está relacionada directamente con la distribución de tamaños de las partículas metálicas formadas, así como con su geometría. [18,24,25,46-50]. La

ausencia del pico de resonancia cuadrupolar en el espectro de absorción permite acotar el radio de las partículas por debajo de los 20 nm [51].

A partir de la teoría de Mie hicimos una estimación del tamaño de las partículas asumiendo que éstas eran perfectamente esféricas. Para ello tomamos el índice de refracción de la sílice como $n=1.47$ y la función dieléctrica de la plata ϵ_{bulk} de la referencia [52], corrigiendo el efecto del recorrido libre medio para pequeños coloides y el comportamiento real de metal (existencia de transiciones interbanda) mediante la expresión dada por Hövel y colaboradores [53]. El tamaño medio de las nanopartículas evaluado resultó estar comprendido entre 4 y 10 nm. Según la teoría de Mie, en este intervalo de radios, la FWHM disminuye al aumentar el radio de las partículas, lo que indicaría que el tamaño de las partículas en los recubrimientos *codopados* con plata y arsénico es menor. Sin embargo, las micrografías de microscopía electrónica de transmisión que se presentan en la figura 3.21 indican lo contrario. En el siguiente capítulo, se hace un estudio exhaustivo de la teoría de Mie, en el que se comprueba que en este intervalo de radios, la FWHM es muy poco sensible a la variación del radio de las partículas. Por contra, una mayor dispersión en la distribución de tamaños coloidales en este caso, si puede dar origen a un ensanchamiento de la banda de absorción (esto es, un aumento de su FWHM) [18]. En las mismas micrografías observamos como para el caso de los recubrimientos con arsénico, la dispersión en radios es mayor, lo que explicaría el comportamiento el aumento de la FWHM. Además, es razonable pensar que en los recubrimientos con arsénico, al haber un mayor número de formadores de red, los centros de nucleación pueden encontrarse en entornos distintos que favorezcan en unos casos, e inhiban en otros, el crecimiento de partículas, dando origen a una mayor dispersión de radios.

3.3 Recubrimientos de sílice con cobre

Los recubrimientos de sílice con distintas cantidades de cobre preparados en aire no mostraron ningún color y resultaron transparentes en la zona visible del espectro, a excepción de algunos con un 5% molar de Cu, que presentaron una tonalidad blanquecina (particularmente los más gruesos), que incluso pasaba a ser grisácea en los recubrimientos con un 10% molar de Cu, como se comprueba en la figura 3.27. Por el contrario, los recubrimientos densificados en atmósfera reductora tenían una coloración marrón, cuya intensidad aumentaba con la concentración de cobre presente en el material. En todos los casos se observó la emisión luminiscente característica de los recubrimientos de sílice pura. Esta emisión aparece con mayor claridad en los recubrimientos preparados en aire.

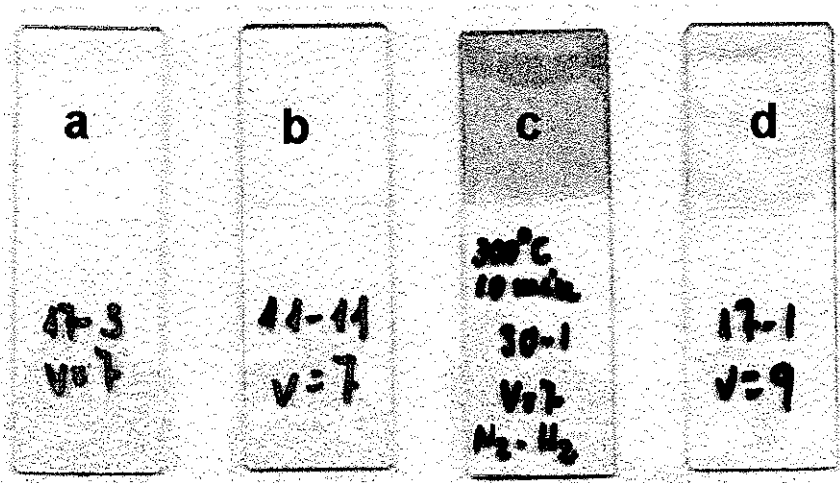


Figura 3.27 Recubrimientos de SiO₂ con distintas concentraciones de Cu y sometidos a distintos tratamientos térmicos: (a) 1% Cu densificado en aire, CU1BV7; (b) 5% Cu densificado en aire, CU5LV7; (c) 5% Cu densificado en N₂-H₂ CU5FV7 y (d) 10% Cu densificado en aire CU10BV9.

3.3.1. Medidas de luminiscencia

Al excitar con luz ultravioleta, los recubrimientos de sílice con cobre preparados en aire presentan una emisión luminiscente característica en la zona visible del espectro. La figura 3.28 muestra los espectros típicos de estos recubrimientos. En el espectro de emisión aparece una banda cuyo máximo se sitúa en 2,35 eV (525 nm) y con una FWHM de 0,7 eV. Esta emisión no aparece en los recubrimientos densificados en atmósfera reductora (90%N₂-10%H₂).

La excitación correspondiente a esta emisión se muestra en la figura 3.28b. Como se puede observar, se trata de una banda ancha y asimétrica que se extiende desde 4,5 eV hasta 6,0 eV (que es el límite de detección del equipo experimental). En dicha banda aparecen dos máximos, uno de mayor intensidad en 5,05 eV (245 nm) y otro secundario en 5,77 eV (215 nm), que se muestra en el detalle. No obstante, y como ya se ha indicado en el capítulo 2, el espectrofluorímetro utilizado sólo corrige el efecto de la lámpara de excitación hasta 5,4 eV, por lo que la posición exacta y el perfil de este segundo máximo pueden no ser exactos.

Pese a la gran anchura de la banda de emisión, los espectros de excitación que se obtienen tomando distintos valores para la energía de emisión (entre 2,0 eV y 3,0 eV) no muestran diferencias significativas entre sí. Análogamente, los espectros de emisión obtenidos excitando con luz de distinta energía entre 4,5 eV y 5,5 eV resultan idénticos.

La intensidad de la emisión luminiscente depende en gran medida de los precursores utilizados para introducir el cobre en el recubrimiento. Así, la luminiscencia más intensa corresponde a los recubrimientos preparados en aire y a partir de CuSO₄·5H₂O (sulfato de cobre II - pentahidratado), mientras que los recubrimientos obtenidos en caja seca y utilizando CuCl (cloruro de cobre I) presentaron la emisión más débil. En la figura 3.29 se da un histograma con los valores de la intensidad de la emisión (normalizada por el espesor) en función del

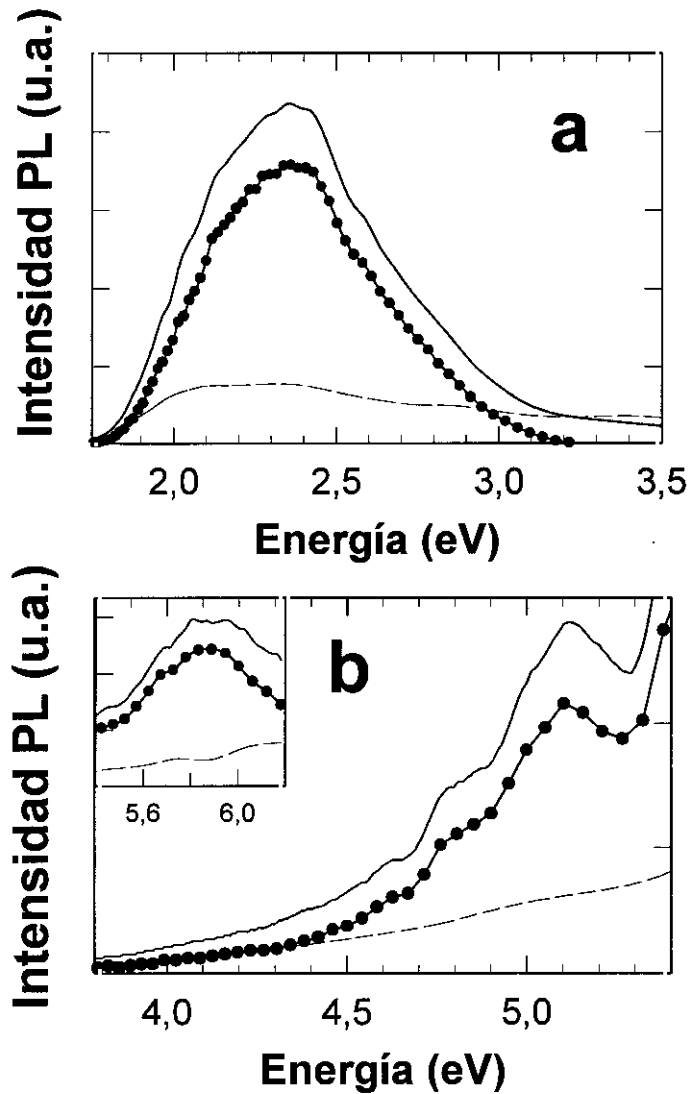


Figura 3.28 Espectros de emisión (a) y de excitación (b) de un recubrimientos de $\text{SiO}_2+5\%\text{Cu}$ densificado en aire. Restando del espectro experimental (línea continua) el espectro correspondiente al recubrimiento de sílice pura del mismo espesor (línea discontinua) obtenemos el espectro corregido (-●-)

precursor de cobre utilizado. Como comportamiento general, se observa que aquellos precursores en los que el cobre está presente con valencia +2, producen una luminiscencia más intensa que los preparados a partir de precursores de cobre con estado de valencia +1. Asimismo, se comprueba que los precursores más hidratados (con mayor cantidad de agua) originan la luminiscencia más intensa. Este efecto es particularmente claro en el caso de cloruro de cobre I. La

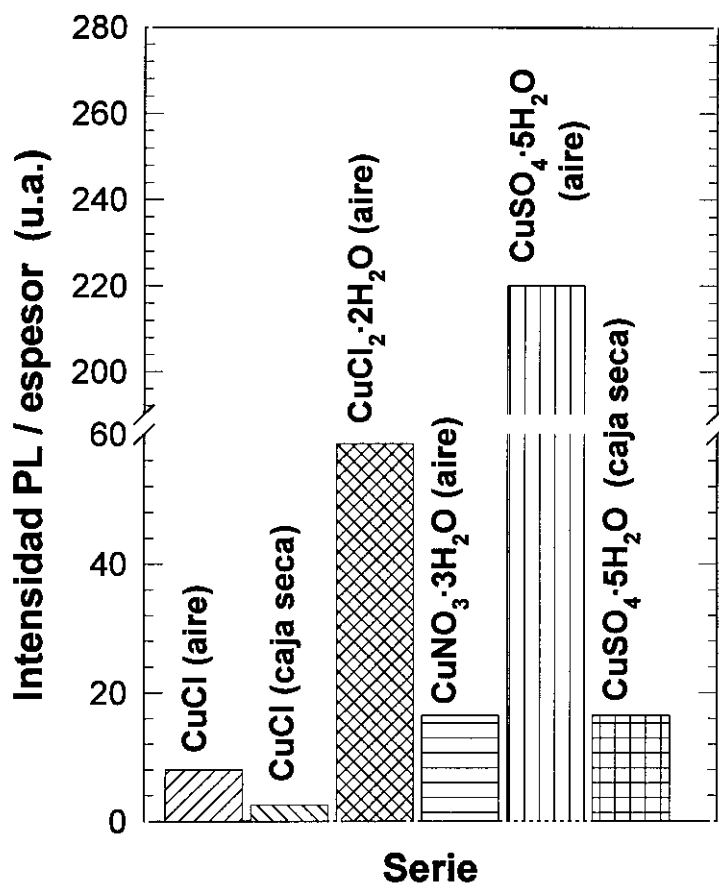


Figura 3.29 Intensidad de la emisión de los recubrimientos de $\text{SiO}_2+5\%\text{Cu}$ (2,33 eV, 530 nm) normalizada por el espesor, en función del precursor utilizado para el Cu.

intensidad de la emisión cuando se utiliza $\text{CuCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cloruro de cobre I – dihidratado) es 3,5 veces más intensa que cuando se utiliza el mismo precursor sin hidratar (CuCl). Además, para los recubrimientos preparados a partir de un determinado precursor, la emisión luminiscente es más intensa cuando el recubrimiento se prepara en aire que cuando se obtiene en caja seca (con una humedad relativa inferior al 6%).

Para los recubrimientos preparados a partir de $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, analizamos el efecto del espesor de los mismos en la luminiscencia del material. El perfil de los espectros de emisión no varía significativamente con el espesor de los recubrimientos, mientras que la intensidad para las distintas concentraciones de cobre (entre 1% y 5 % molar) aumenta linealmente con el espesor, como se

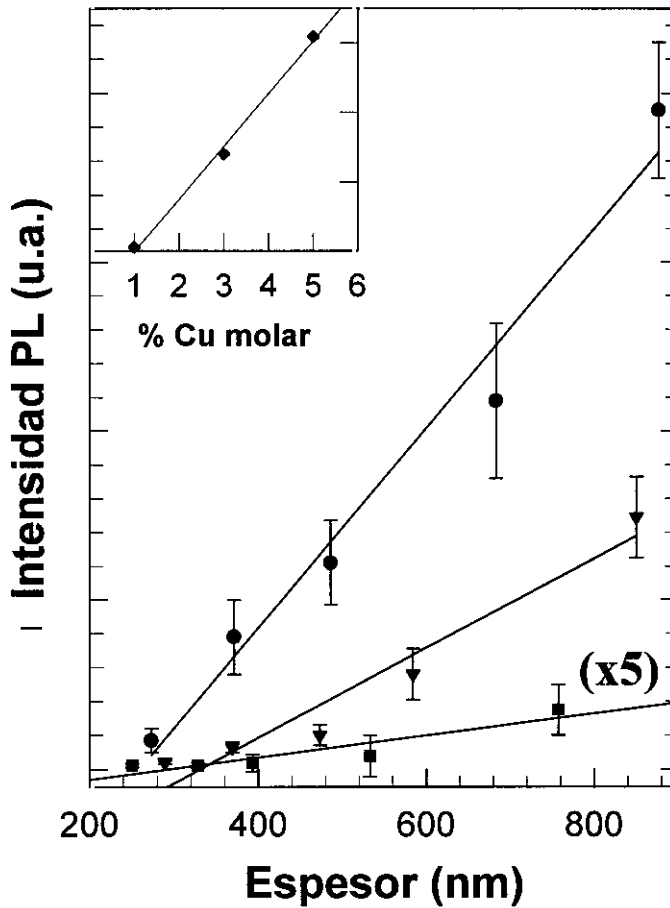


Figura 3.30 Intensidad de la emisión de los recubrimientos de SiO₂+5%Cu a 2,33 eV preparados a partir de CuSO₄·5H₂O, en función del espesor del recubrimiento para distintas concentraciones de Cu: (●) 5% molar; (▼) 3% molar y (■) 1% molar. El detalle muestra la evolución de la pendiente de las rectas con la concentración de Cu presente en el material

puede comprobar en la figura 3.30. En el detalle de la figura, se observa como la pendiente de esta relación lineal aumenta con la concentración de cobre. La evolución de esta pendiente, se ajusta también a una relación lineal.

La luminiscencia de algunos de estos recubrimientos se midió también utilizando un espectrofluorímetro de lámpara continua (*Fluoromax 2*). En este caso, el perfil de la emisión no resulta muy diferente al que se obtiene excitando con una lámpara pulsada, como se puede comprobar en la figura 3.31. Para los recubrimientos con Cu, la intensidad de la emisión es del mismo orden de

magnitud que en los de plata. Sin embargo, al excitar un recubrimiento de sílice pura con luz de 5,05 eV, no aparece la emisión característica del sustrato observada cuando se excitaba con 5,44 eV, por lo que no hay contribución del sustrato al espectro de emisión del recubrimiento. En la misma figura, se muestran los espectros de emisión para distintas temperaturas entre 80 K y 300 K. Se observa que no hay variaciones apreciables en el perfil de la banda, mientras que la intensidad disminuye con la temperatura.

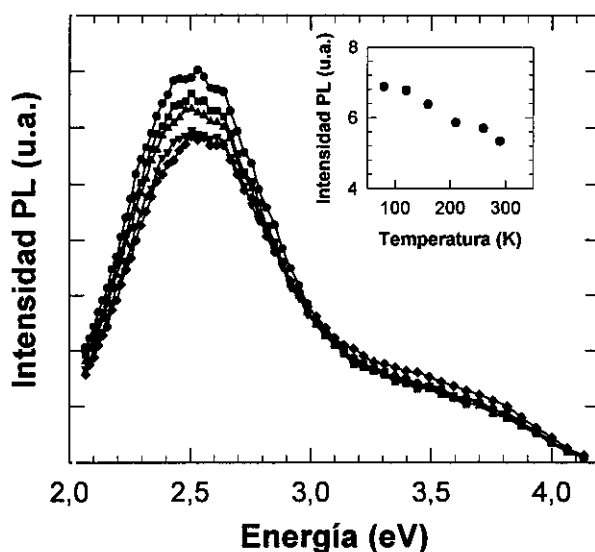


Figura 3.31 Espectros de emisión de un recubrimiento de $\text{SiO}_2+5\%\text{Cu}$ obtenidos con un espectrofluorímetro de lámpara continua a distintas temperaturas: (●) 80 K; (■) 120 K; (▲) 160 K; (▼) 210 K y (◆) 294 K. El detalle muestra la evolución de la intensidad de la emisión con la temperatura.

El detalle muestra la evolución de la intensidad con la temperatura, que en este intervalo decrece linealmente. No obstante, la variación de intensidad medida entre los dos extremos de temperatura es inferior al 20 %.

La caída de la luminiscencia se midió para los recubrimientos con un 5% de cobre. Dicha caída es del orden de décimas de microsegundo. La figura 3.32 muestra la caída correspondiente a un recubrimiento de 5%Cu a temperatura ambiente, preparado a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (el de mayor intensidad en la

emisión). Esta caída se ajusta a una función biexponencial con constantes de tiempo $\tau_1=0,07$ ms y $\tau_2\cong 0,03$ ms, si bien ésta última no es más que una estimación, ya que es del mismo orden de magnitud que la resolución del equipo experimental.

Para comprobar la posible existencia de una caída más rápida de la emisión, también se midieron las caídas temporales de algunos recubrimientos con 5% molar de Cu, en función de la temperatura, utilizando el sistema de excitación de láser ya descrito en el capítulo 2. En este caso, la energía de excitación fue de 4,66 eV (266 nm) y la emisión elegida de 2,34 eV (530 nm). Los resultados confirmaron la

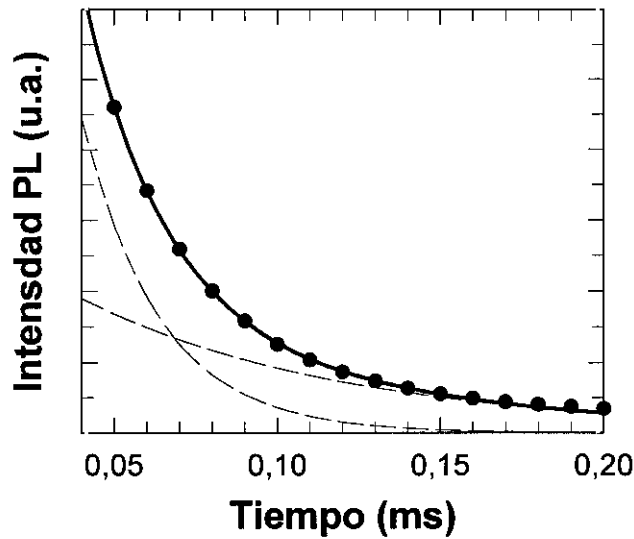


Figura 3.32 Caída temporal de la luminiscencia (-●-) de un recubrimiento de $\text{SiO}_2+5\%\text{Cu}$ medida a temperatura ambiente. La línea continua corresponde al ajuste a la suma de dos funciones exponenciales (líneas discontinuas) de constantes de tiempo $\tau_1=0,072$ ms y $\tau_2=0,03$ ms respectivamente.

existencia de una componente rápida del orden de los microsegundos, como muestra la figura 3.33. Esta caída rápida se ajusta una función biexponencial, con constantes de tiempo a temperatura ambiente $\tau_r=9,9\cdot 10^{-6}$ s y $\tau_l=4,2\cdot 10^{-5}$ s. Esta última constante tiene un valor del mismo orden de magnitud que τ_2 por lo que posiblemente se trate de la misma constante de tiempo. Las constantes τ_r y τ_l

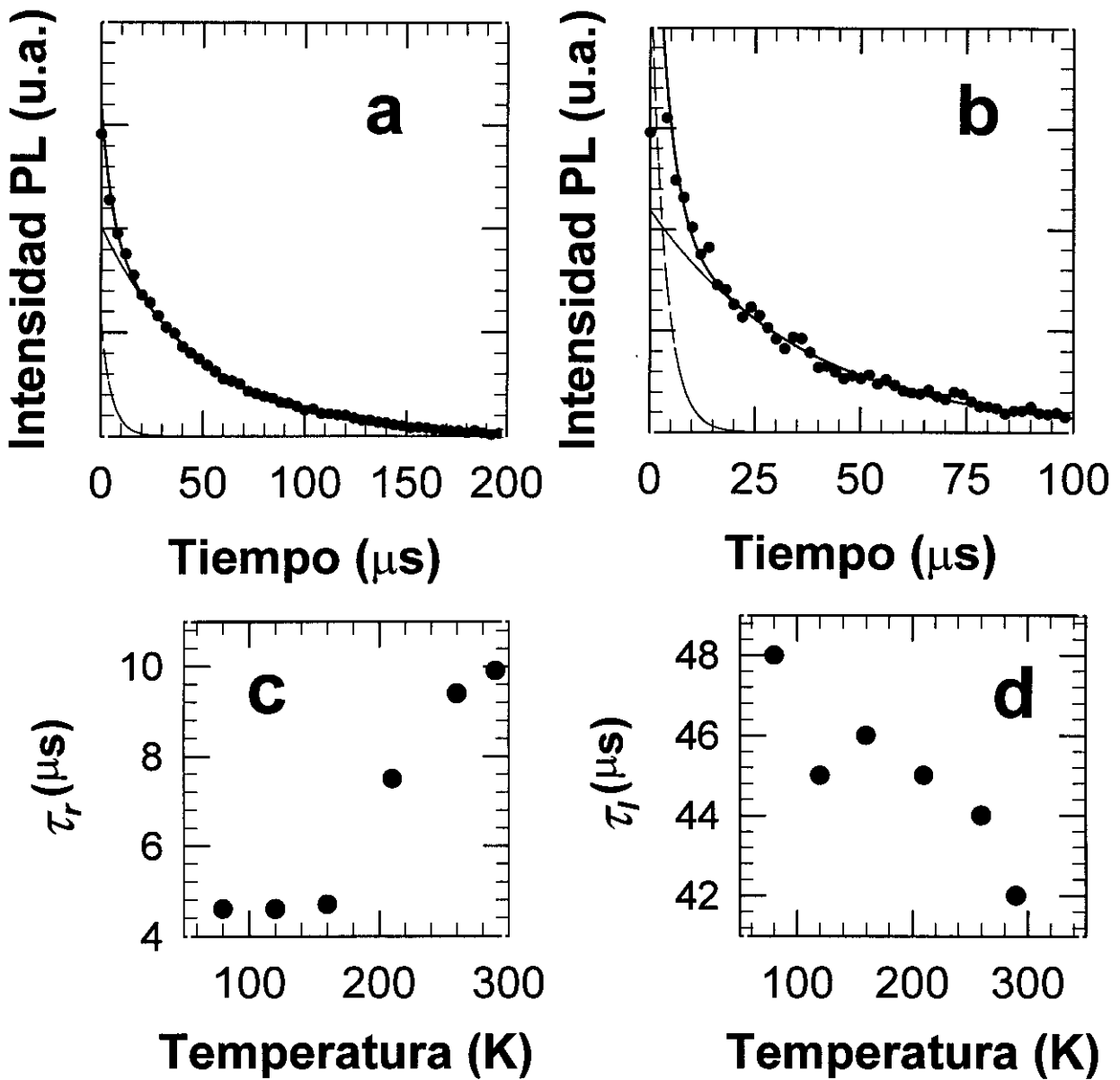


Figura 3.33 Caída temporal de la luminiscencia excitando con un láser a temperatura ambiente de recubrimientos (a) con 5% molar de Cu; (b) con 1% molar de Cu. La línea continua corresponde al ajuste a la suma de dos exponenciales (líneas discontinuas). (c) y (d) Evolución de las constantes de tiempo con la temperatura para los recubrimientos con 5% molar de Cu.

evolucionan de distinta forma con la temperatura. Así, el valor de τ_r aumenta con la temperatura en el intervalo de 80 K a temperatura ambiente, como se puede observar en el detalle de la figura 3.33. Por contra, τ_l disminuye al incrementar la

temperatura en el mismo intervalo. En los recubrimientos con 1% de Cu las caídas de la luminiscencia medidas en el intervalo de temperatura entre 80 K a 290K, tienen también un perfil biexponencial (ver figura 3.33). En este caso, las constantes de tiempo no muestran una variación clara con la temperatura, manteniéndose siempre en valores en torno a $\tau_f=2\cdot 10^{-6}$ s y $\tau_r=2,5\cdot 10^{-5}$ s. Para estos recubrimientos con 1% de cobre la intensidad de la emisión es baja (debido a la poca concentración de Cu presente en el material) y la caída de la luminiscencia es larga, y por tanto, el número de fotones emitidos por unidad de tiempo es pequeño. Esto produce un espectro ruidoso, por lo que es difícil realizar ajustes. No obstante, se puede afirmar que la caída es más rápida que en el caso de los recubrimientos con un 5% de Cu, como ilustra la figura 3.33.

3.3.2 Medidas de absorción

Los recubrimientos densificados en aire tienen un espectro de absorción equivalente al del substrato sobre el que fueron depositados, como se puede observar en la figura 3.34. Por contra los recubrimientos tratados directamente en atmósfera reductora (y que muestran una coloración marrón) tienen un espectro de absorción típico de la formación de nanopartículas de cobre metálico. En el caso del Cu, el pico de resonancia adscrito a los plasmones de superficie no se define claramente sino que queda inmerso en el fondo de absorción debido a las transiciones interbanda [18,55-57].

Con el objeto de estudiar la estabilidad del centro luminiscente así como las propiedades de absorción de los recubrimientos, una serie de ellos densificados en aire fueron posteriormente tratados a 300° C en atmósfera de N₂-H₂ durante 1, 5, 15 y 30 minutos respectivamente. En la figura 3.34 se muestran los espectros de absorbancia correspondientes a estos recubrimientos, donde se puede comprobar que el tratamiento térmico posterior a la densificación en aire, no produce variaciones importantes en el espectro de absorbancia.

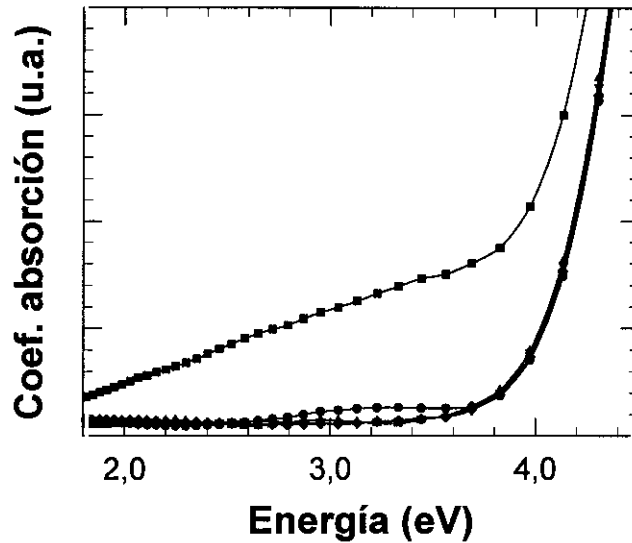


Figura 3.34 Espectros de absorción de recubrimientos de sílice con 5% molar de Cu: densificado en aire a 500° C (●), densificado en atmósfera de N_2-H_2 (■), y densificado en aire y sometido posteriormente a un tratamiento térmico en N_2-H_2 a 300 °C de 1 minuto (▼); 15 minutos (▽) y 30 minutos (◆).

3.3.3 Análisis y discusión de los resultados

La inclusión de cobre en los recubrimientos origina una nueva emisión en la zona visible del espectro. La intensidad de esta emisión aumenta linealmente con la concentración de cobre en el material, por lo que su origen puede asociarse sin duda a la presencia del cobre. Los resultados también han mostrado que la intensidad de la emisión es proporcional al espesor del recubrimiento lo que sugiere que el cobre debe estar distribuido de forma bastante homogénea por todo el volumen del mismo. Además, al comparar los espectros de emisión tomados en distintas zonas de los recubrimientos con 1%, 3% y 5% molar de Cu, no se observan diferencias apreciables en el perfil de la banda ni tampoco en su intensidad, lo que corrobora la anterior afirmación.

Cuando los recubrimientos se densifican en atmósfera reductora (N_2-H_2), la emisión luminiscente no aparece en el espectro, mientras que la absorción tiene el perfil característico que produce la presencia de nanopartículas metálicas de cobre en el material [18,55-57]. Por tanto, la emisión luminiscente no puede atribuirse a Cu^0 sino a los iones Cu^+ o Cu^{+2} .

Diversos trabajos han puesto de manifiesto que la presencia del ion Cu^+ en matrices tanto cristalinas como vítreas, produce una luminiscencia asociada a la transición $3d^{10} \leftrightarrow 3d^9 4s^1$ [37-39,58-62]. En particular, para matrices de sílice se ha identificado la transición responsable de esta emisión como $^1A_g \leftrightarrow ^1T_{2g}$. El perfil y la posición del máximo de la banda de emisión dependen en gran medida de la matriz cristalina en la que se encuentre el Cu, pero la energía de excitación apenas varía de una matriz a otra, siempre en el intervalo de 5,0 eV a 5.4 eV. Asimismo, la presencia de Cu^{+2} genera una banda en el espectro de absorción del material en torno a 1,5 eV [63,64], que en este caso no ha sido observada, mientras que en la bibliografía no existe ninguna emisión adscrita al Cu^{+2} en todo el espectro visible. Por tanto los resultados parecen indicar que en los recubrimientos densificados en aire, el cobre se encuentra en forma de Cu^+ , siendo éste el responsable de la emisión luminiscente característica de estos recubrimientos.

Como ya hemos indicado, la posición del máximo de emisión luminosa adscrita al Cu^+ , depende fuertemente del tipo de matriz en el que se encuentre. Así, se han observado emisiones luminiscentes debidas al Cu en distintos materiales, con el máximo en la zona violeta [61], azul [60] y verde del espectro [59,62]. Si bien todas estas emisiones se originan por una transición electrónica, el tipo de simetría de la posición en que se encuentra el ion Cu^+ en la matriz determina en gran medida el máximo y el perfil de la banda de emisión. En concreto, para una matriz de sílice, el ion Cu^+ en una posición con simetría cúbica da lugar a una emisión centrada en la zona violeta-azul del espectro (~2,7-3,2 eV), mientras que las posiciones con simetría tetragonal desplazan la banda de emisión hacia menores energías (zona verde del espectro). Puesto que para los recubrimientos el máximo de la emisión se encuentra en 2,33 eV (530 nm)

suponemos que la mayoría de los iones Cu^+ se encuentran en posiciones con simetría tetragonal o tetragonal distorsionada [59]. Esta última posición sería la más probable ya que el Cu tiende a colocarse en posiciones intersticiales de la red vítrea o en los poros generados al eliminar la materia orgánica durante el tratamiento térmico.

El modelo desarrollado para explicar la caída de la luminiscencia de los iones Ag, es también válido para el caso de los recubrimientos con Cu (de hecho inicialmente fue desarrollado para la luminiscencia de los iones Cu^+ en matrices cristalinas). Las caídas de luminiscencia correspondientes a recubrimientos con 5% molar de se ajustaron a los resultados obtenidos por simulación con el programa CAÍDA.BAS como se había hecho en el caso de la plata (sección 3.2.3). Para ello se estimó la fracción de transiciones radiativas y no radiativas integrando el área bajo la curva de caída de la luminiscencia. Los resultados de este cálculo se muestran en la tabla 3.5

T(K)	<i>Int. integ.</i> (u.a.)
80	1
120	0,98
160	0,95
210	0,94
260	0,92
290	0,91

Tabla 3.5 Intensidad integrada (área bajo la curva de caída de la luminiscencia) de la emisión en función de la temperatura de los recubrimientos con 5% Cu.

A partir de estos datos se ajustaron las curvas de caída de la luminiscencia a distintas temperaturas considerando la existencia de procesos no radiativos tal y

como se hizo para los recubrimientos con plata. En esta ocasión los parámetros que permiten el mejor ajuste son los siguientes:

$$\varepsilon=0.02 \text{ eV}$$

$$0A_{21}=3.2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}.$$

$$A_{31}=2.15 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}.$$

$$p_{23}=2.9 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}.$$

Al igual que en el caso de la plata, la intensidad de la emisión luminiscente permite estimar el valor de $f_{21}+f_{31}$. Sin embargo los valores individuales de cada uno de ellos se eligen de forma que se obtenga el mejor ajuste posible. Estos valores se dan en la tabla 3.6

T(k)	$f_{21} \text{ s}^{-1}$	$f_{31} \text{ s}^{-1}$
80	0	0
120	400±50	200±50
160	800±50	250±50
210	(1±0,1)10 ³	400±50
260	(1,3±0,1) 10 ³	800±100
290	(1,8±0,1)10 ³	(1±0,1)10 ³

Tabla 3.6 Probabilidades de transición no radiativa entre los estados excitados y el estado fundamental para los recubrimientos de SiO₂+5%Cu.

La figura 3.35 muestra los resultados obtenidos experimentalmente y a partir de la simulación para los recubrimientos con 5% Cu molar. Como se puede comprobar, al variar únicamente la temperatura y manteniendo constantes el resto de parámetros, se pueden reproducir las curvas experimentales en el intervalo de 80 K a 294 K.

Podemos concluir por tanto, que el diagrama de niveles energéticos propuesto para el cobre resulta adecuado, lo que ha permitido determinar las

probabilidades de transición así como el desdoblamiento de los niveles energéticos del estado triplete. Los valores que hemos obtenidos para las probabilidades de transición radiativas son del mismo orden de magnitud que los correspondientes al ion Cu^+ en matrices cristalinas de haluros alcalinos como LiCl [37, 64], NaCl [38, 61] y NaF [39].

Las medidas de absorción óptica han mostrado que la presencia de nanopartículas de cobre también puede detectarse mediante esta técnica. En este caso, al no definirse bien el pico de resonancia de Mie, no se puede llevar a cabo un análisis de la forma de dicho pico (posición, semianchura, etc) por lo que la información sobre el tipo de nanopartículas es más limitado. Sin embargo, hemos comprobado que los recubrimientos densificados en aire y sometidos

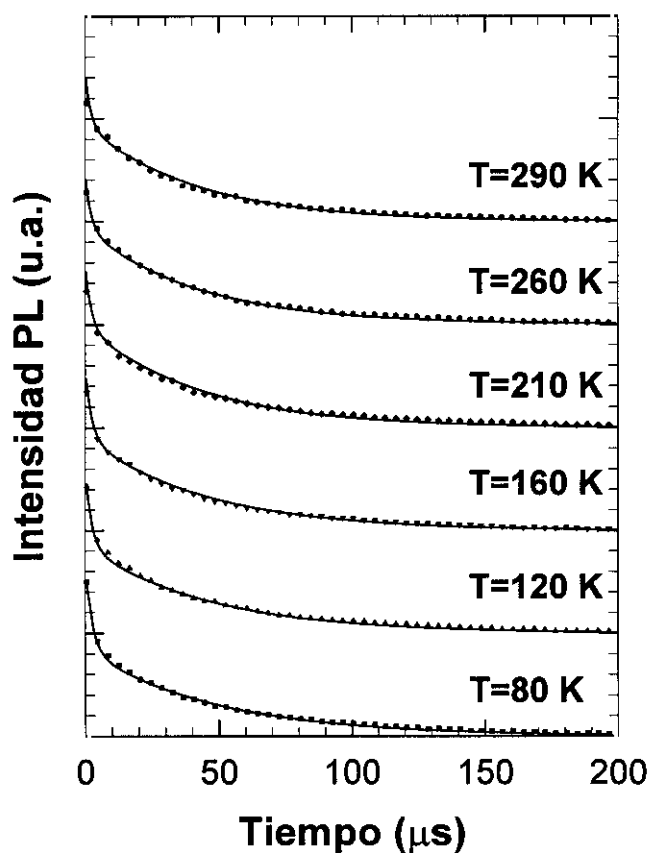


Figura 3.35 Caída temporal de la luminiscencia de un recubrimiento de $\text{SiO}_2+5\%\text{Cu}$ a distintas temperaturas. La línea corresponde al ajuste según el modelo descrito con parámetros $A_{21}=3,2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, $A_{31}=2,15 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, $p_{23}=2,9 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, $\epsilon=0,02 \text{ eV}$

sometidos posteriormente a tratamientos térmicos en atmósfera reductora apenas provocan la formación de estos precipitados metálicos. Esto significa que el grado de estabilización del ion Cu^+ dentro de la matriz vítrea es mayor que para el ion Ag^+ . Este resultado era de esperar si consideramos que el potencial redox para el cobre es menor que para la plata.

3.4 Recubrimientos de sílice con oro

Los recubrimientos de sílice con distintas cantidades de oro mostraron un color rojo como se puede comprobar en la fotografía de la figura 3.36. La intensidad de esta coloración aumenta con la concentración de oro introducido en el material. Además, observamos que este color rojo ya aparecía en el sol a partir del cual se obtuvieron los recubrimientos. Independientemente de los precursores utilizados, el tratamiento térmico o las concentraciones, no se pudieron obtener recubrimientos incoloros.

3.4.1 Medidas de luminiscencia

En todos los recubrimientos con oro aparece la luminiscencia adscrita a la sílice. No se observó ninguna otra emisión que apareciera sistemáticamente en los mismos. Únicamente los recubrimientos de mayor espesor mostraron una débil señal en la zona visible del espectro al ser excitados con luz ultravioleta. Como se muestra en la figura 3.37, al excitar con luz de energía entre 4,25 eV y 5,1 eV aparece una banda con el máximo en torno a 2,9 eV. La baja intensidad de esta emisión impide determinar con precisión la posición del máximo de la emisión. Por la misma razón no se pudieron obtener espectros de excitación correspondientes a esta emisión. No obstante, observando la figura 3.35 se puede comprobar que la razón señal/ruido (S/R) es mayor para la excitación de 4,5 eV, por lo que el máximo de excitación debe estar cercano a este valor.

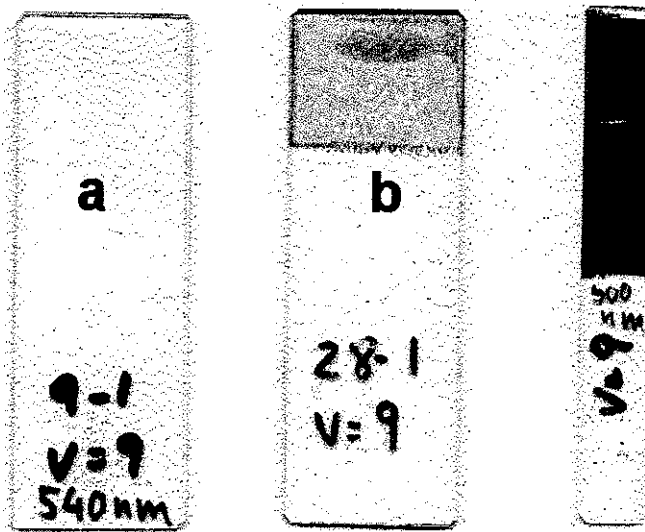


Figura 3.36 Fotografías de recubrimientos de sílice con distintas cantidades de oro: (a) 0,1% Au, AU01BV9; (b) 1% Au, AU1GV9; (c) 5% Au, AU5AV9.

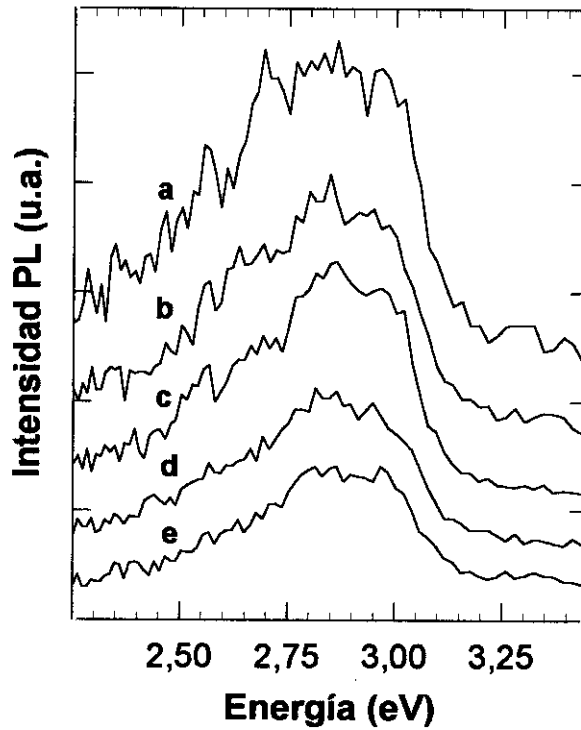


Figura 3.37 Espectros de emisión de recubrimientos de 95%SiO₂-5%Au excitando con luz de distintas energías : (a) 5,05 eV; (b) 4,88 eV; (c) 4,51 eV; (d) 4,27 eV y (e) 4,13 eV.

Durante las medidas de luminiscencia se comprobó que la emisión depende en gran medida de la posición en que se coloca la muestra dentro del equipo experimental. Este comportamiento, junto con el hecho de que la luminiscencia no aparezca sistemáticamente, nos induce a pensar que puede existir algún tipo de artefacto geométrico involucrado en los espectros y dudar por tanto del origen luminiscente del mismo. Asimismo, en la bibliografía no se encuentran muchos datos sobre emisiones luminiscentes relacionadas con el oro [65-67]. Sin embargo, los espectros obtenidos son similares, tanto en la posición como en el perfil, a otros ya publicados en muestras de sílice con oro, preparados via sol-gel [65]. En este caso, la luminiscencia se observó en un sol de Au (con partículas de oro de diámetro medio 18 nm) preparado a partir de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y estabilizado con citrato sódico.

3.4.2 Medidas de absorción óptica

Todos los recubrimientos mostraron una banda de absorción asociada al color púrpura de los mismos y centrada en la zona verde del espectro. La intensidad de esta banda crece al aumentar el espesor de los recubrimientos y la concentración de oro presente en los mismos. La figura 3.38 muestra un espectro de absorbancia típico en el que se puede observar dicha banda.

Esta banda de absorción ha sido investigada ampliamente y su origen ha sido atribuido a la formación de nanopartículas metálicas de oro [18, 65-75]. La existencia de estas nanopartículas fue confirmada por microscopía electrónica de transmisión. En las micrografías de la figura 3.39 obtenidas mediante réplica en película de carbono y tomadas en la zona central y en los bordes para recubrimientos de sílice con 5% molar de Au, se puede observar el aspecto de estas nanopartículas. Así, para la zona central, las partículas son esféricas y se encuentran distribuidas homogéneamente con una distribución de radios comprendida entre 15 y 60 nm, siendo el radio medio 25 nm. Por contra, en la zona de los bordes, las partículas aparecen agregadas formando cadenas. En este

caso, hay partículas de un tamaño aproximado de 8 nm, que coexisten con otras de radio diez veces mayor.

Al igual que en el caso de los recubrimientos de sílice con plata, la absorción de estas partículas metálicas, es debida a la resonancia plasmones de superficie o resonancia de Mie. Existen diversas teorías sobre el perfil de esta banda de absorción y su relación con la microestructura del material, que en general atribuyen un perfil lorentziano a dicha banda (en el capítulo 4 estas teorías serán objeto de un estudio mas detenido).

Así, según Doremus [76], el coeficiente de absorción debido a un conjunto de partículas metálicas de dimensiones mucho menores que la longitud de onda de la luz incidente (λ) viene dada por:

$$\alpha = \frac{18\pi Q \epsilon_m}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{\left(\epsilon_1 + \frac{2+Q}{1-Q} \epsilon_m \right)^2 + \epsilon_2^2}$$

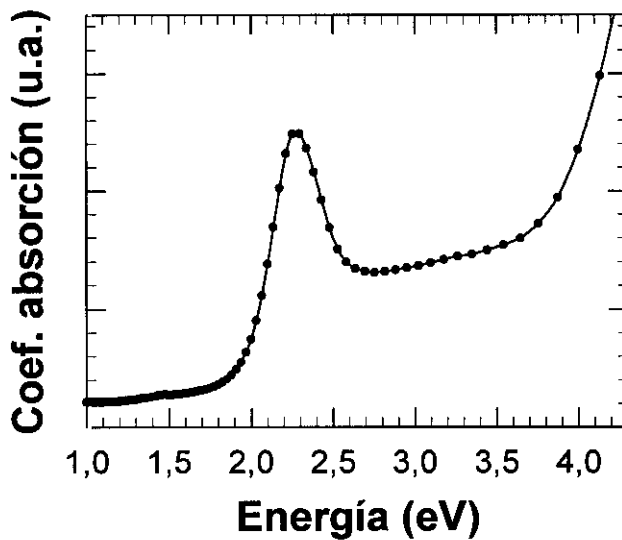


Figura 3.38 Espectro de absorción de un recubrimiento de $\text{SiO}_2+5\%\text{Au}$ molar densificado en atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2$.

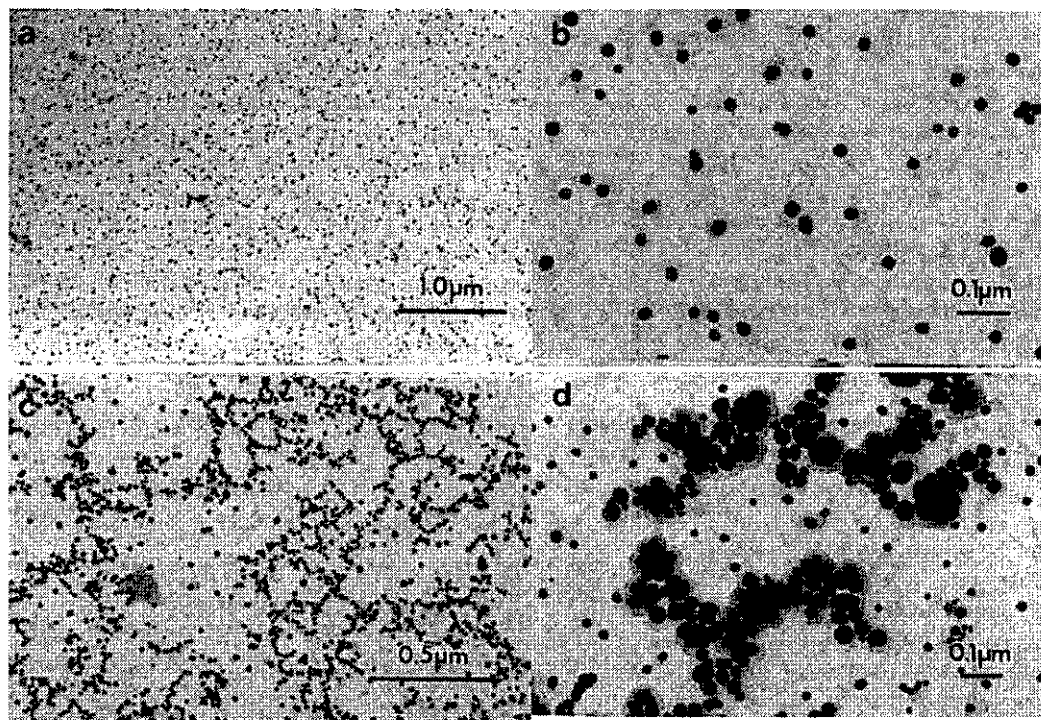


Figura 3.39 Micrografías de transmisión correspondientes a recubrimientos de 95%SiO₂--5%Au tomadas sobre replica en película de carbono: (a) y (c) en la zona central, (b) y (d) en la zona del borde del recubrimiento.

donde ϵ_1 y ϵ_2 son la parte real e imaginaria de la función dieléctrica del metal respectivamente, ϵ_m es la constante dieléctrica del medio en el que se encuentran las partículas y Q es la fracción de volumen que ocupan dichas partículas. A partir de esta ecuación, se comprueba que el perfil de la banda de absorción debe ser lorentziano. Sin embargo en el caso del oro, existe una absorción debida a las transiciones interbanda [18,53,74,77,78] que se sobrepone a la absorción de plasmones de superficie, dando origen a una banda asimétrica. La figura 3.40 muestra un espectro de absorción típico de un recubrimiento con oro, en el que aparecen separadas, la absorción debida a los plasmones de superficie (resonancia de Mie) y la debida a las transiciones interbanda.

Los espectros de absorbancia de los recubrimientos con 1% molar de Au se ajustan a una banda de perfil lorentziano en la zona del espectro en que las transiciones interbanda no producen absorción (esto es, por debajo de 2,4 eV). Como muestra la figura 3.41, la posición del máximo de absorción no varía con el espesor, mientras que la FWHM tiene una ligera tendencia a decrecer con el mismo.

Para los recubrimientos con 5% molar de Au, el espectro de absorción no pudo ser ajustado a una banda lorentziana. En este caso, el máximo de absorción se desplaza de 2,35 eV a 2,26 eV (de 528 a 548 nm) al aumentar el espesor del recubrimiento, mientras que la FWHM crece, como puede observarse en la misma figura. Para conseguir un ajuste aceptable del espectro de absorción

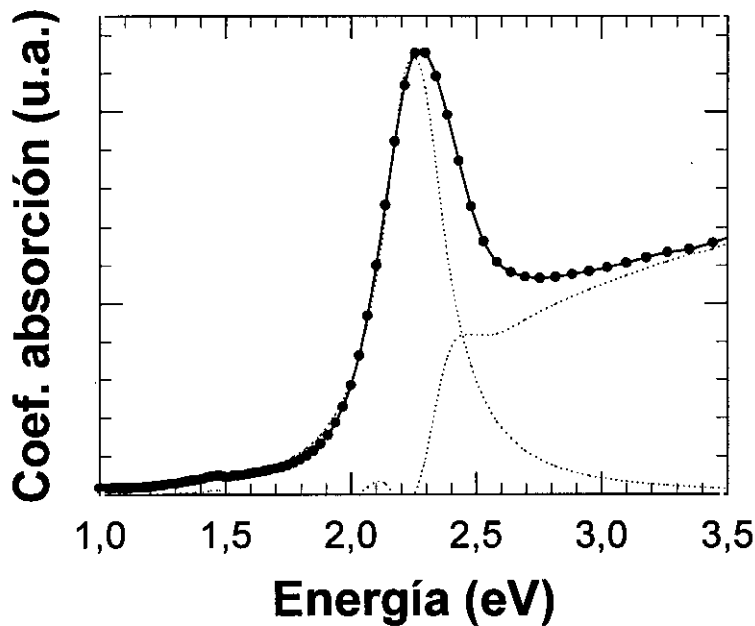


Figura 3.40 Espectro de absorción de un recubrimiento con 5% molar de Au (-●-), en el que se han separado la absorción debida a la resonancia de los plasmones de superficie y la contribución de las transiciones interbanda (líneas a trazos).

se necesitan dos bandas de perfil lorentziano. La evolución de los parámetros de estas bandas con el espesor se muestra también en la figura 3.41.

Los recubrimientos con 1% Au no densificados (esto es, secados al aire a 60°C), mostraron un espectro de absorción con el máximo en 2,31 eV (535 nm) y dos hombros en 2,1 eV (590 nm) y 2,21 eV (560 nm), como se ve en la figura 3.42. Dichos espectros pueden ajustarse a la suma de tres componentes de perfil lorentziano.

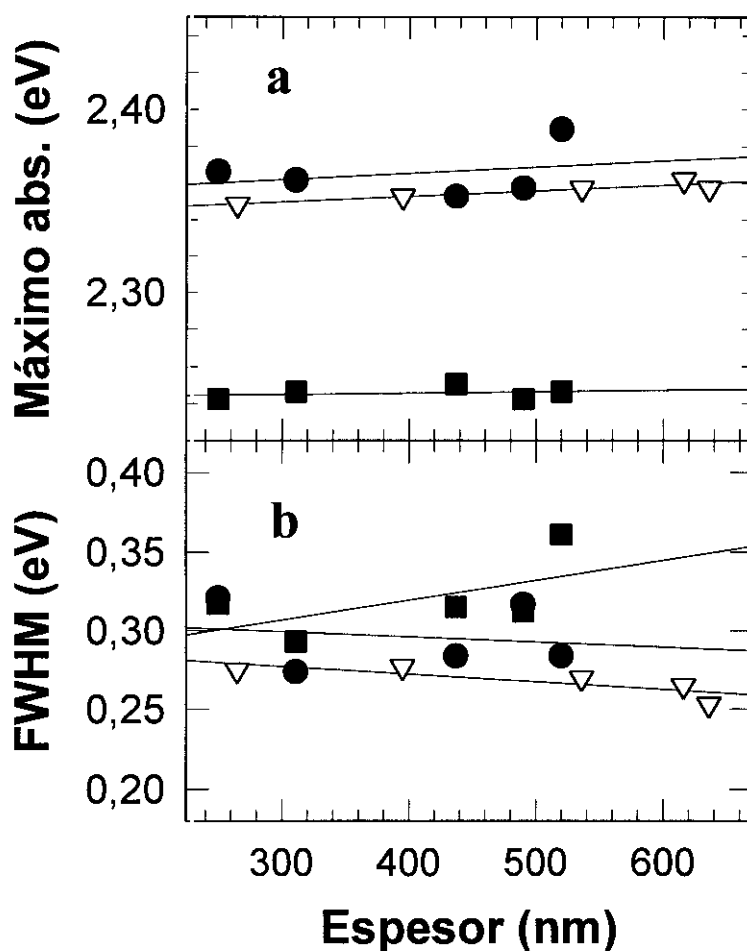


Figura 3.41 Posición del máximo y FWHM para el ajuste del espectro de absorción de un recubrimiento con 1%Au (▽) y 5%Au (●y ■) a una y dos bandas lorentzianas respectivamente.

Algunos recubrimientos con 1% de Au densificados en aire, fueron posteriormente sometidos a un tratamiento térmico en atmósfera reductora (10%N₂-90%H₂) a 500°C durante 1, 5 y 30 min. La intensidad de la absorción aumenta con la duración del tratamiento térmico, mientras que la posición del máximo permanece en torno a 526 nm sin que varíe apreciablemente tras los tratamientos, como se puede comprobar en la figura 3.43.

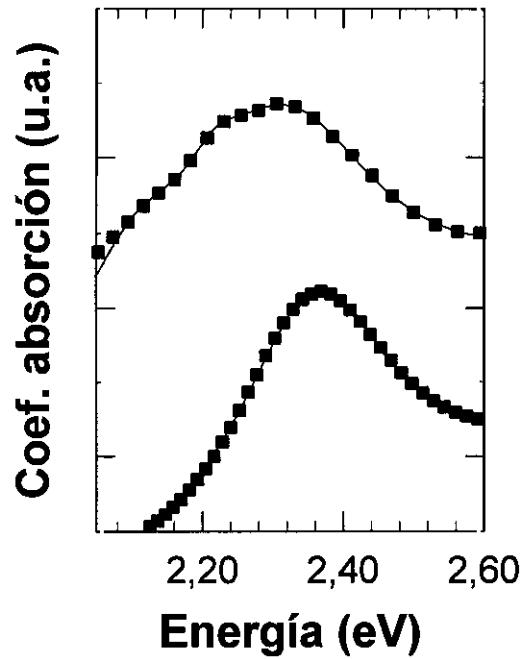


Figura 3.42 Espectros de absorción normalizados de recubrimientos de Au (a) secados a 60°C y (b) posteriormente densificados a 500°C. Las líneas continua representa un ajuste a tres y una lorentziana respectivamente. (Curvas desplazadas).

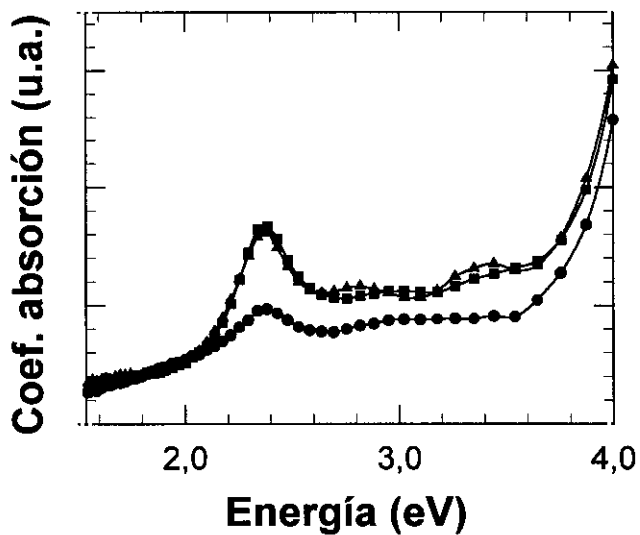


Figura 3.43 Espectros de absorción correspondientes a recubrimientos con 1% de Au densificados en aire y tratados posteriormente en atmósfera de N₂-H₂ a 500°C durante: (●) 1 min, (■) 5 min y (▲) 30 min.

3.4.3. Análisis de los resultados y discusión

La señal luminiscencia observada en los recubrimientos con oro, que aparece sólo en algunas muestras y no de forma sistemática, sería debida a la presencia de nanopartículas metálicas y en ningún caso al Au^{3+} . A partir de los resultados se puede concluir que en los recubrimientos con Au, no se puede estabilizar el ion Au^{3+} en la matriz, sino que ya en el sol, se reduce mayoritariamente a Au^0 , con la posterior difusión y formación de partículas de oro metálico. No obstante, las medidas de absorción óptica han demostrado que una vez densificado el recubrimiento, el tratamiento posterior en $\text{N}_2\text{-H}_2$, aumenta la intensidad de la absorbancia. El tratamiento térmico en atmósfera reductora puede tener dos efectos sobre el estado del oro: (a) Reducir el oro que se encontrara aún en forma de Au^+ y que se incorpore a las nanopartículas, (b) facilitar la agregación de las partículas metálicas para dar origen a otras mayores. En el siguiente capítulo se realiza un estudio más detallado sobre el crecimiento de las partículas metálicas y su influencia en la absorción del material. A partir de los resultados de dicho estudio, se concluye que para una cantidad de oro fija en forma de nanopartículas, si estas se unen formando partículas de mayor tamaño, la intensidad de la absorción (área bajo la curva) no aumenta.

En los recubrimientos con 1% de Au cuyas curvas de absorción se dan en la figura 3.43, observamos como el área de dicha curva aumenta hasta que el tratamiento llega a 15 minutos. A partir de este tiempo, el área ya no aumenta. Este comportamiento nos induce a pensar que tras el tratamiento de 15 minutos a 500°C en atmósfera reductora, se consigue que prácticamente todo el oro se reduzca y pase a formar parte de las nanopartículas metálicas.

La teoría de Mie predice que la anchura de la banda de absorción debida a los plasmones de superficie está relacionada con el radio de las partículas según: $R = v_F / \Delta\omega_{1/2}$, siendo v_F la velocidad de Fermi del metal ($1,39 \cdot 10^{15} \text{ nm s}^{-1}$ para el oro), y $\Delta\omega_{1/2}$ la FWHM de la banda [18, 53, 66,74-79]

Así, para el caso de los recubrimientos con 1% de Au, el tamaño de las partículas se podría evaluar entre 4 y 10 nanómetros. Al aumentar el espesor de

los recubrimientos, la semianchura de la banda tiende a disminuir, lo que estaría en concordancia con el hecho de que al haber una mayor cantidad de oro, se forman grandes más grandes durante el tratamiento de densificación. La posición del máximo de absorción no viene determinada únicamente por las características de las partículas metálicas formadas sino también por la constante dieléctrica del medio en el que se encuentran (en concreto para partículas con un radio inferior a 20nm, el máximo se encuentra a la energía en que $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m$, siendo ε_1 la parte real de la función dieléctrica del metal y ε_m la constante dieléctrica del medio). Durante la densificación, se elimina una gran parte de la materia orgánica presente en el recubrimiento que tiene un elevado índice de refracción por lo que la constante dieléctrica del medio ($\varepsilon_m = n^2$) disminuirá, lo que justificaría un desplazamiento del máximo de absorción hacia menores energías, como el que se observa experimentalmente.

Para los recubrimientos con 5% de Au, se comprueba que la FWHM tiende a aumentar con el espesor. Asimismo, y aunque las partículas metálicas formadas son mayores que en los recubrimientos con 1% de Au, la FWHM es claramente mayor. Por tanto en este caso, la estimación del tamaño coloidal a partir de la expresión $R = v_F / \Delta\omega_{1/2}$, es incorrecta. De hecho, en las micrografías de la figura 3.37, se comprueba que la distribución de tamaños de partícula es bimodal, existiendo un conjunto de partículas con un radio en torno a los 10 nm, junto con otro tipo de partículas mucho mayores, entre 75-100 nm de radio. Esta doble naturaleza de las partículas podría ser la responsable del carácter compuesto del espectro de absorción, que se ajusta a la suma de dos lorentzianas. Como ya hemos dicho existen una gran cantidad de teorías [18-20] que relacionan la forma del espectro de absorción con la geometría y distribución de las nanopartículas metálicas. Por ello, en el siguiente capítulo se hace un estudio mediante esas teorías de los perfiles de la banda de absorción y se desarrolla un nuevo modelo sencillo que sea adecuado para el estudio de las nanopartículas en los recubrimientos preparados por sol-gel, esto es: nanopartículas de menores de 100 nanómetros de radio, distribuidas de forma más o menos homogénea con una forma no completamente esférica.

3.5 Conclusiones

El método sol-gel es una nueva técnica para preparar recubrimientos de matriz vítrea conteniendo iones metálicos. Mediante esta técnica se obtienen recubrimientos con espesores homogéneos y fácilmente controlables. Asimismo, se pueden recubrir piezas con geometrías complicadas y en un cierto intervalo de concentraciones, permite distribuir los iones metálicos homogéneamente por toda la matriz. Estos sistemas presentan una gran variedad de propiedades ópticas, que pueden ser modificadas a voluntad, controlando el estado de oxidación del metal mediante tratamientos térmicos en una atmósfera adecuada. Junto a todas estas ventajas de los recubrimientos, sus propiedades mecánicas, en particular la adherencia, así como su resistencia a la corrosión, los convierten en elementos muy interesantes para la aplicación tecnológica en el desarrollo de sensores ópticos, sistemas antirreflectantes, y otras aplicaciones.

En el caso de la plata, el método sol-gel permite estabilizar los iones Ag^+ dentro de la matriz o bien inducir su reducción y la formación de nanopartículas metálicas en la misma. Ambos estados dotan a los recubrimientos de interesantes propiedades ópticas. Para la plata, la emisión adscrita a la transición $4d^{10} \leftrightarrow 4d^9 5s^1$ se produce en el ultravioleta por lo que podría ser un sistema interesante en el desarrollo de láseres UV. La técnica sol-gel permite además estabilizar (al menos de forma parcial) el ion Ag^+ de forma que el sistema pueda funcionar en condiciones reductoras.

Análogamente para los recubrimientos con cobre, también se puede conseguir que este ion permanezca en forma de Cu^+ , dando origen a una emisión que en este caso tiene lugar en la zona visible del espectro. La intensidad de esta emisión puede ser controlada utilizando los precursores adecuados para el metal. En el caso del Cu^+ , la resonancia de Mie del metal, da lugar a un débil pico de absorción que queda inmerso en la absorción debida a las transiciones interbanda, por lo que su principal utilidad es la detección de la presencia de nanopartículas de Cu.

En el caso del oro, no ha sido posible estabilizar el ion Au^{+3} dentro del recubrimiento, sino que ya en la etapa de formación del sol, comienza a reducirse. Por tanto el método sol-gel será útil, para creación de nanopartículas de oro, que presentan susceptibilidad de tercer orden (respuesta no lineal a los campos electromagnéticos). En este sentido, uno de los objetivos a conseguir, es obtener recubrimientos con una distribución homogénea de las partículas.

Las espectroscopias ópticas de fotoluminiscencia y absorbancia son elementos de análisis muy útiles en el estudio de estos materiales. Resulta particularmente interesante la capacidad de las técnicas para determinar el estado de valencia de los iones metálicos. Esta información no es fácil de obtener mediante otras técnicas de caracterización morfológica, tratándose además de una técnica no destructiva, lo que potencia su interés como método de análisis. La respuesta óptica de estos recubrimientos no es sencilla, al haber contribuciones provenientes del substrato sódico cálcico, de la matriz de sílice y de los iones metálicos. El estudio óptico de estos sistemas con distintos dispositivos experimentales y en particular, utilizando pulsos de excitación de diversa duración, ha permitido separar las distintas contribuciones y hacer un análisis de cada una de ellas por separado.

Asimismo, los modelos propuestos para describir el proceso luminiscente de los iones Ag^+ y Cu^+ en matrices cristalinas han sido adaptados para el estudio de la luminiscencia en matrices vitreas (incorporando la posibilidad de desexcitaciones no radiativas). El nuevo modelo, describe correctamente las propiedades luminiscentes de los recubrimientos y ha permitido obtener información cualitativa sobre el proceso de emisión de estos sistemas.

3.6 Referencias

- 1-. L. Sujka, *J. of Non-Cryst. Solids*, **239**, p. 16 (1998)
- 2-. M.A. Stevens Kalceff y M. R. Philips, *Phys. Rev. B*, **52** p. 3122 (1995)
- 3-. E. J. Friebele, D.L. Griscom y M. Stapelbroek, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1346 (1979)
- 4-. H. Nishikawa, R. Tohmon, y Y. Oski, *J. Appl. Phys.*, **65** p. 4672 (1989)
- 5-. M. Stapelbroek, D. L. Griscom, E. J. Friebele y G. J. Sigel, *J. of Non-Cryst. Solids*, **32** p. 313 (1979)
- 6-. H. Hosono y R.A. Weeks, *J. of Non-Cryst. Solids*, **116** p. 289 (1990)
- 7-. L. Skuja, B. Guttler, D. Schiel y A. R. Silin, *Phys. Rev. B*, **58** p. 14296 (1998)
- 8-. A. H. Edwards, J. A. Pickard y R. E. Stahlbush, *J. of Non-Cryst. Solids*, **179** p. 148 (1994)
- 9-. N. Kuzuu, *J. of Non-Cryst. Solids*, **179** p. 170 (1994)
- 10-. H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito y Y. Ohki, *J. of Non-Cryst. Solids*, **179** p. 179 (1994)
- 11-. N. Nishikawa, Y. Miyake, E. Watanabe, D. Ito, K.S. Seol, Y. Ohki, K. Ishii, Y. Sakurai y K. Nagasawa, *J. of Non-Cryst. Solids*, **222** p. 221 (1997)
- 12-. H. Koyama, *J. Appl. Phys.* **51** p. 2228 (1980)
- 13-. J.E. Shelby, *J. of Non-Cryst. Solids*, **179** p. 138 (1994)
- 14-. M. Tomowaza, H. Li y K.M. Davis, *J. of Non-Cryst. Solids*, **179** p. 162 (1994)
- 15-. A. N. Trukhin, M. Goldberg, J. Jansons, H. J. Fitting y I. A. Tale, *J. of Non-Cryst. Solids*, **223** p. 114 (1998)
- 16-. Y. Takigawa, K. Kurosawa, W. Sasaki, K. Yoshida, E. Jujiwara y Y. Kato, *J. of Non-Cryst. Solids*, **116** p. 293 (1990)
- 17-. H. Imai y H. Hirashima, *J. Non-Cryst. Solids*, **179**, p. 202 (1994)
- 18-. U Kreibig y M. Vollmer "*Optical properties on metal clusters*", Springer Series in Material Science **25**, Springer Berlin, (1995).
- 19-. J.C. Maxwell-Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London* **203**, (1904) p.385 y **205** (1906) p.237.

- 20-. L Genzel y T. P. Martin, *Phys. Status Solidi*, **51** (1972) p. 91.
- 21-. M. A. Villegas, J. M. Fernández-Navarro, S. E. Paje y J. Llopis, *Phys. Chem Glasses*, **37** (1996) p.248.
- 22-. P. Mazzoldi, G.W. Arnold, G. Battaglin, F. Gonella y R.F. Hanglund Jr., *J. Nonlinear Optical Physics and Materials*, **5** (1996) p. 285.
- 23-.N.W. Ashcroft y N. D. Mermin, “*Solid State Physics*” Saunders College, Philadelphia (1976), capítulo 1.
- 24-. L Genzel y T. P. Martin, *Surf. Sci.*, **34** (1973) p.33 y *Z.Physik B* **21** (1975) p. 339
- 25-. M. Mesnaoui, M. Maazaz, C. Parent, B. Tanguy y G. Le Flem, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **29** (1992) p. 1001.
- 26-. C. Pedrini, *Solid State Comm.* **38** (1981) p. 1237
- 27-. C. Pedrini, *J. Phys. Chem. Solids* **41** (1980) p.653
- 28-.D. Millers, E. Kotomin, L. Grigorgeva y R. Eglitis, *J. of Lumin.* **55** (1993) p.243
- 29-. A. Meijerink, M. M. E. Van Heek y G. Blasse, *J. Phys. Chem Solids*, **54** (1993) p. 901.
- 30-. M.A. Villegas, M. A. García,, J. Llopis y J. M. Fernández Navarro, *J. Sol-Gel Sci. And Techn.* **11** (1998) p.251
- 31-. M. Mensnaoui, M. Maazaz, C. Parent, B. Tanguy y G. Le Flem, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **29** (1992) p.1001
- 32-. S.E. Paje, J. Llopis, M.A. Villegas y J. M. Fernández Navarro, *J. Appl. Phys A* **63** (1996) p. 431
- 33-. S.E. Paje, M.A. García, J. Llopis, M.A. Villegas y J. M. Fernández Navarro, *J. Appl. Phys A* **67** (1998) p. 429
- 34-. E. Borsella, F. Gonella, P. Mazzoldi, A. Quaranta, G. Battaglin y R. Polloni, *Chem. Phys. Lett.*, **284** (1998) p. 429
- 35-.K. Füssgaenger, *phys. stat. sol.* **86** (1969) p. 645
- 36-. J. Simonetti y D. S. McClure, *Phys. Rev. B* **16** (1977) p. 3887
- 37-. C. Pedrini, *Phys. Stat. Sol. (b)* **87** (1978) p. 273
- 38-.C. Pedrini y B. Jacquier, *J. Phys. C: Sol St. Phys.* **13** (1980) p. 4791

- 39-. B. Moine y C. Pedrini, *Phys. Rev. B* **30** (1984) p.992
- 40-. E. Borsella, M. A. García, A. Dal Vecchio, P. Mazzoldi y R. Polloni, enviado para su publicación a *J. Chem. Physics*.
- 41-. C.T. Lynch, "*Handbook of Materials Science*" (1974), CRC Press, Ohio, USA, p. 169
- 42-. J. M. Fernández Navarro "*El Vidrio*", ed. CSIC (1995) Madrid
- 43-. C. J. Brinker "*Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*" Boston Academic Press (1990) Boston.
- 44-. M. A. Villegas "*Tecnología sol-gel: materiales, propiedades y aplicaciones*" Curso del Instituto de Cerámica y Vidrio CSIC.
- 45-. A. Miotello, G. De Marchi, G. Mattei y P. Mazzoldi, *Appl. Phys. A*, **67** (1998) p. 527
- 46-.P. Chýlek, *J. Opt. Soc. of Amer.*, **63** (1973) p.699
- 47-.P. Apell y D. R. Penn, *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983) p.1316
- 48-.K. M. Leung, *Solid State. Comm.*, **50** (1894) p. 449
- 49-. W. Ekardt, *Phys. Rev. B*, **31** (1985) p. 6360
- 50-. S. M. Scholz, R. Vacassy, J. Dutta y H. Hofmann, *J. Appl. Phys.*, **83** (1998) p. 7860
- 51-. U. Kreibig y P. Zacharias, *Z. Physik* **243** (1970) p. 128.
- 52-.P. B. Jonhson y R. W. Christy, *Phys. Rev. B*, **6** (1972) p. 4370
- 53-. H. Hövel, S. Fristz, U. Kreibig y M. Vollmer, *Phys. Rev. B*, **48** (1993) p. 18178
- 54-. U. Kreibig, B. Schmitz y H. D. Breuer *Phys. Rev. B* **36** (1987) p.5072
- 55-. R. Ruppin, *J. Appl. Phys.* **59** (1986) p. 1355
- 56-. R.H. Magruder, R.A.Weeks, R. A. Zuhr y G. Whichard, *J. Non-Cryst. Solids* **129** (1991) p. 46
- 57-.G. De, M. Gusso, L .Tapfer, M. Catalano, F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi y G. Battaglin, *J. Appl. Phys* **80** (1996) p.6734.
- 58-. S. A. Payne, R. H. Austin, y D. MacClure, *Phys. Rev. B* **29** (1984) p.32
- 59-. R. Debnath, S. K. Das *Chem. Phys. Lett.* **155** (1989) p. 52
- 60-. R. Debnath y S. Kumar, *J. of Non-cryst. solids* **123** (1990) p. 271

- 61-. T. Kurobori, S. Taniguchi y N. Takeuchi, *J. Mat.Sci. Lett.* **11** (1992) p.1140
- 62-.E. V. Pavlov, *Izv. Vyss. Vchen. Zav. Fiz.* **9** (1993) p. 79
- 63-. R. H. Magruder, R. A. Weeks, R. A. Zuhr y G. Whichard, *J. Non-Cryst. Solids*, **129** (1991) p. 46
- 64-. S. Parke y R. S. Webb, *Phys. Chem. Glasses* **13** (1972) p. 157
- 65-. J.M. Fernández Navarro y M. A. Villegas, *Glastech. Ber.* **65** (1992) p. 32.
- 66-. D. Mendoza, *J. of Non-Cryst. Solids* **103** (1988) p. 151
- 67-.J. Mazzaschi, J. C. Brabant y C. Brosseau, *Solid St. Comm.* **39** (1981) p. 1091
- 68-.J. Turkevich, *Gold Bull.* **18** (1985) p. 86
- 69-.J. Turkevich, *Gold Bull.* **18** (1985) p.125
- 70-. J. Matsuoka, R. Mizutani, S. Kaneko, H. Nasu, K. Kamiya, K. Kadono, T. Sakaguchi y M. Miya, *J. Ceram. Soc. of Japan* **101** (1993) p. 53
- 71-. N.G. Khlebtsov, V. A. Bogatyrev, L. A. Dykman y A. G. Mel'nikov, *Optics and Spect.* **80** (1996) p.121
- 72-. W. De-Xian, *J. of Non-Cryst. Solids*, **170** (1994) p.105
- 73-.J. Matsouka, H. Nasu y K. Kamiya, Proc. Of the XVII Int. Congresson Glass, vol. 4 p. 252 1995 Beijing (China)
- 74-. F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis y U. Kreibig, *Appl. Phys. A* **47** (1988) p. 347
- 75-.J.D. Eversole y H.P. Broida, *Phys. Rev. B* **15** (1977) p.1644
- 76-.R.H. Doremus, *J. Appl. Phys.* **37** (1966) p. 2775
- 77-. N.E. Christensen y B.O. Seraphin, *Phys. Rev. B* **4** (1962) p.3321
- 78-.Y. Hosoya, T. Suga, T. Yanagawa y Y. Kurokawa *J. Appl. Phys.* **81** (1997) p. 1475
- 79-. R. Antoine, M. Pellarin, B. Palpant, M. Broyer B. Prevel, P. Alletto, P. F. Brevet y H. H. Girault, *J. Appl. Phys* **84** (1998) p. 4532

Capítulo 4

Estudio de la absorción de nanopartículas metálicas

4.1 Introducción

Al introducir partículas metálicas con tamaños comprendidos entre 1 nm y $\sim 1 \mu\text{m}$ en el seno de una matriz dieléctrica, las propiedades físicas del dieléctrico se ven fuertemente modificadas respecto a las del material puro [1-18]. Desde que se comenzaron a estudiar las propiedades ópticas inducidas por la presencia de estas nanopartículas, se han desarrollado numerosos modelos para explicarlas (para una revisión general se puede consultar [1]). De todas ellas, el más general se basa en la teoría desarrollada por Mie a principios de siglo [1-3,19]. Esta teoría resuelve las ecuaciones de Maxwell en la partícula, imponiendo las condiciones de frontera apropiadas en la intercara matriz-partícula. No obstante, hasta el desarrollo de los ordenadores, los resultados de dicha teoría no se han podido computar con exactitud. Por ello, gran parte del resto de teorías desarrolladas son casos particulares de la teoría de Mie, en donde se realizan algunas aproximaciones con objeto de simplificar los cálculos, limitando el estudio a un determinado intervalo de tamaños de partícula. Una de estas es la llamada *aproximación dipolar*, [20,21] válida para partículas con tamaños de algunos nm

(típicamente entre 1 y 30 nm, si bien estos valores dependen del metal del que se trate). Esta aproximación se utiliza con frecuencia, ya que da resultados prácticamente coincidentes con los de la teoría de Mie en el intervalo de radios de partícula indicado pero con cálculos mucho más reducidos.

En la mayoría de los modelos desarrollados para calcular las propiedades de absorción óptica, las nanopartículas vienen descritas por una función dieléctrica $\epsilon(\omega)$ (a excepción de aquellas teorías que resuelven numéricamente la ecuación de Schrödinger para los electrones de conducción [22,23]). Esta función dieléctrica va a depender del tamaño de las partículas debido a una serie de fenómenos que hacen que la partícula se separe del comportamiento ideal que propone el modelo de electrones libres de Drude-Sommerfeld [24], por lo que su función dieléctrica no será la misma que la del material masivo.

La mayor desviación del comportamiento óptico predicho por la teoría de Mie se debe normalmente inhomogeneidades en el material como la formación de aglomerados de partículas [1,25-27]. En general, los recubrimientos preparados por la técnica de *sol-gel* permiten obtener distribuciones espaciales de las partículas bastante homogéneas [28-31], por lo que la teoría de Mie resulta especialmente adecuada para el estudio de esos materiales [18-21]. Por ello hemos realizado un estudio sistemático de las propiedades ópticas de absorción de nanopartículas de plata y oro en el seno de una matriz de sílice, para partículas con radios comprendidos entre 1 y 100 nm. Los resultados obtenidos mediante esta teoría, han sido analizados y comparados con las predicciones de los modelos aproximados, estableciendo sus diferencias y su límite de validez.

La generalización de la teoría de Mie al caso de partículas no esféricas resulta muy compleja, por razones que se explicaran en la siguiente sección. Sin embargo, dentro del marco de la aproximación dipolar, hemos podido desarrollar un nuevo modelo sencillo que tiene en cuenta tanto los efectos de la geometría de las partículas como de la homogeneidad de su dispersión dentro de la matriz. En la sección 4.3 se presenta este modelo y se comparan los resultados obtenidos a partir del mismo, con medidas experimentales.

A continuación se incluye un breve resumen de la teoría de Mie aplicada a las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas en matrices dieléctricas.

4.1.1 Teoría de Mie

A principios de siglo (1906) Mie desarrolló una teoría para calcular la absorción y dispersión (*scattering*) de la luz por nanopartículas metálicas en el seno en una matriz dieléctrica [1-3]. Pese al tiempo transcurrido, esta teoría sigue teniendo vigencia hoy en día, y ha sido tomada como base para el desarrollo de nuevos modelos que permitan estudiar las propiedades ópticas de este tipo de materiales compuestos [1,2,32-34].

La teoría de Mie se basa en las siguientes hipótesis:

-*Primera*: Supone que la luz dispersada por las nanopartículas, tiene la misma energía que la luz incidente. Esta hipótesis implica despreciar el efecto Compton, efecto Raman, transiciones cuánticas, dispersión inelástica, etc.

-*Segunda*: Se desprecian efectos de dispersión múltiple, suponiendo que la luz que incide sobre cada partícula es esencialmente luz del haz incidente. Esta segunda hipótesis permite establecer un principio de linealidad, esto es, considerar que la luz dispersada o absorbida por M partículas es M veces la dispersada o absorbida por una de ellas.

-*Tercera*: Las nanopartículas son homogéneas y esféricas. La homogeneidad es necesaria para poder describir las partículas mediante una función dieléctrica $\varepsilon(\omega, R)$, mientras que la suposición de esfericidad es necesaria para que el problema tenga una simetría que permita resolver las ecuaciones de Maxwell.

Mie separó el problema físico de la propagación de ondas electromagnéticas del problema de la interacción onda-materia de la siguiente forma: Supone la partícula descrita por una función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$ sin considerar el problema del movimiento de los electrones dentro de la misma. A partir de aquí, resuelve las ecuaciones de Maxwell dentro del material, imponiendo las condiciones de frontera adecuadas en la intercara partícula-matriz. Las secciones eficaces de dispersión y extinción de una partícula vienen entonces dadas por [1,2]:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \text{Re}[a_L + b_L] \quad (1)$$

$$\sigma_{dis} = \frac{2\pi}{\lambda} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (2)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{dis} \quad (3)$$

donde k es el número de onda de la radiación incidente $k=2\pi/\lambda$, y a_L y b_L son los llamados *coeficientes de Mie*. Estos coeficientes tienen la siguiente expresión:

$$a_L = \frac{m\Psi_L(mx)\Psi_L'(x) - \Psi_L'(mx)\Psi_L(x)}{m\Psi_L(mx)\eta_L'(x) - \Psi_L'(mx)\eta_L(x)} \quad (4)$$

$$b_L = \frac{\Psi_L(mx)\Psi_L'(x) - m\Psi_L'(mx)\Psi_L(x)}{\Psi_L(mx)\eta_L'(x) - m\Psi_L'(mx)\eta_L(x)} \quad (5)$$

En estas expresiones, $m \equiv n/n_m$, siendo n el índice de refracción complejo del metal y n_m el índice de refracción real de la matriz, y x es el llamado *factor de tamaño* $x=kR=2\pi R/\lambda$, que determina el tamaño relativo de la nanopartícula y la longitud de onda de la radiación incidente. Las funciones $\psi_L(z)$ y $\eta_L(z)$ son las funciones cilíndricas de Riccati-Bessel [35,36] que se calculan a partir de las funciones de Bessel, de Neumann y de Hankel. Las expresiones para estas funciones vienen dadas en el apéndice 3. La aparición de estas funciones en la solución del problema se debe a la simetría cilíndrica del sistema que forman las nanopartículas esféricas con la dirección del haz incidente. Sin la suposición de que las partículas deben ser esféricas, el problema pierde la simetría cilíndrica y las ecuaciones de Maxwell no pueden resolverse analíticamente. Se han realizado algunos intentos de extender la teoría de Mie a partículas no esféricas [1,37-39],

pero los cálculos se complican enormemente ya que al perder la simetría esférica hay que definir un tensor de constante dieléctrica.

El *coeficiente de absorción del material*, α , se calcula utilizando la linealidad impuesta en las hipótesis.

$$\alpha = \rho\sigma_{abs} \quad (6)$$

donde ρ es la densidad de partículas en el material y σ_{abs} la sección eficaz de absorción del material dada por (3).

Debe tenerse presente que las ecuaciones de Mie sólo resuelven el problema físico de interacción onda-materia. El comportamiento dieléctrico de las partículas dependerá lógicamente del tamaño de las mismas. Ese comportamiento debe estar descrito por su función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$, por lo que en realidad tendremos una función $\varepsilon(\omega, R)$.

Por tanto, al estudiar las propiedades de absorción óptica desde el punto de vista de la teoría de Mie, tenemos dos dependencias con el tamaño de la partícula: una intrínseca al modelo, en el que el factor de tamaño x depende directamente de R , y otra extrínseca, debida a que la función dieléctrica, $\varepsilon(\omega, R)$ que utilizamos para describir las nanopartículas, también depende de R (y los coeficientes de Mie dependen de $n = \sqrt{\varepsilon}$). Como se verá mas adelante, para partículas pequeñas (con un radio inferior a unos 25 nm) la dependencia de la función dieléctrica $\varepsilon(\omega, R)$ con el radio de las partículas es muy acusada, mientras que para partículas de mayor tamaño, la función dieléctrica es prácticamente la misma que la del material masivo y por tanto apenas varía con el tamaño de las partículas.

De acuerdo con las anteriores ecuaciones, la absorción del material se puede describir matemáticamente por una serie cuyos términos corresponden al desarrollo multipolar de la carga de las partículas. Esta interpretación no fue dada hasta 60 años después [1,40], ya que como hemos dicho, Mie no estudió el problema del movimiento de los electrones dentro de las partículas, limitándose a

describirlas mediante la función $\varepsilon(\omega, R)$. Las nanopartículas son eléctricamente neutras por lo que el término monopolar ($L=0$) es siempre nulo, siendo el término dipolar ($L=1$) el primero de la serie y el que determina el comportamiento óptico del material cuando las partículas son pequeña.

4.1.2 Función dieléctrica de nanopartículas metálicas

En el modelo de Drude-Sommerfeld [24] para un gas de electrones se calcula la función dieléctrica de los metales suponiendo que sólo los electrones de conducción contribuyen a la misma, sin que los demás electrones tengan influencia alguna sobre las propiedades dieléctricas del material. Esta hipótesis conduce a una expresión de la función dieléctrica de la forma:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (8)$$

donde ω_p es la frecuencia de plasma del metal y γ es la constante de amortiguamiento de las oscilaciones plasmónicas, que depende de la sustancia metálica considerada. Cuando el radio de la partícula es del mismo orden de magnitud que la amplitud de las oscilaciones, el recorrido libre medio de los electrones, l , se ve modificado por los choques con las paredes de la partícula. Entonces aumenta el amortiguamiento de las oscilaciones plasmónicas. En concreto, se suele dar una dependencia de la constante de amortiguamiento con el radio de las partículas de la forma

$$\gamma = \gamma_0 + \frac{v_F}{R} \quad (9)$$

donde γ_0 corresponde al valor de la constante de amortiguamiento para el material masivo, de forma que la ecuación (8) pasa a ser:

$$\varepsilon(\omega, R) = 1 - \frac{\omega_p}{\omega^2 + i\omega\left(\gamma_0 + \frac{v_F}{R}\right)} \quad (10)$$

A diferencia de los metales alcalinos, los metales nobles no tienen el comportamiento *ideal* descrito por la teoría de Drude, sino que hay una parte de la constante dieléctrica debida a las transiciones electrónicas interbanda. Dicha contribución depende de una serie de valores y su calculo requiere evaluar previamente varios promedios sobre la zona de Brillouin [1,41]. Recientemente se ha propuesto un método sencillo para calcular $\varepsilon(\omega, R)$ a partir del valor de la constante dieléctrica del material masivo [20]. En una primera aproximación, se puede suponer que la contribución de las transiciones interbanda a la función dieléctrica del material es independiente del radio de las partículas (en el caso de la plata, para radios mayores de 1 nm esta suposición ha sido comprobada experimentalmente). Así, la función dieléctrica de una nanopartícula pasará a ser:

$$\varepsilon(\omega, R) = 1 - \frac{\omega_p}{\omega^2 + i\omega\left(\gamma_0 + \frac{v_F}{R}\right)} + \chi_{int} \quad (11)$$

donde χ_{int} corresponde a la contribución de las transiciones interbanda. Para el caso concreto del material masivo ($R \rightarrow \infty$),

$$\varepsilon_{mas}(\omega, R) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_0} + \chi_{int} \quad (12)$$

y despejando de esta última ecuación χ_{int} y sustituyendo en la ecuación (10) tenemos:

$$\varepsilon(\omega, R) = \varepsilon_{mas}(\omega) + \frac{\omega_p}{\omega^2 + i\omega\gamma_0} - \frac{\omega_p}{\omega^2 + i\omega\left(\gamma_0 + \frac{v_F}{R}\right)} \quad (13)$$

donde los valores de $\varepsilon_{mas}(\omega, R)$ pueden medirse experimentalmente [29].

4.1.3 Programa MIE.BAS

Para calcular el coeficiente de absorción de acuerdo con la teoría de Mie, modelo, se desarrolló una aplicación informática llamada MIE.BAS. Se trata de un programa en BASIC que hemos desarrollado para evaluar las propiedades de absorción óptica de nanopartículas metálicas en el seno de una matriz dieléctrica. Una vez indicados los parámetros del cálculo (radio de las nanopartículas y la constante dieléctrica del medio), el programa calcula la función dieléctrica de la partícula de acuerdo con el modelo propuesto en [20]. Para ello se utilizan los datos de la constante dieléctrica del metal. Posteriormente el programa utiliza esta función para hallar el coeficiente de absorción del material. Además de los parámetros indicados, el programa permite elegir el número de términos de la serie (ecuaciones 1 y 2) que se desean utilizar en el cálculo. Así, se puede determinar la contribución de cada uno de ellos al resultado final y establecer los límites de validez de las distintas aproximaciones. Para asegurar el correcto funcionamiento del programa se reprodujeron los coeficientes de Mie (ecuaciones 4 y 5) ya publicados en [42]. En el apéndice 3 se encuentra una descripción más detallada del programa, así como el listado del código.

A continuación presentamos los resultados del estudio para nanopartículas de plata y oro.

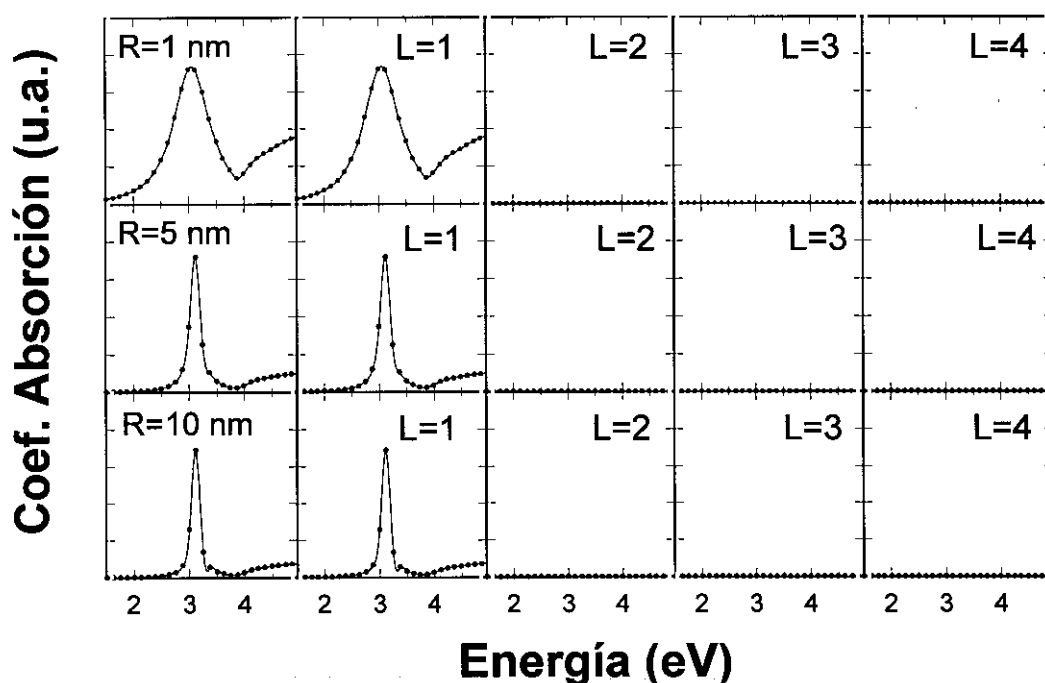
4.2 Estudio de la absorción de nanopartículas mediante la teoría de Mie

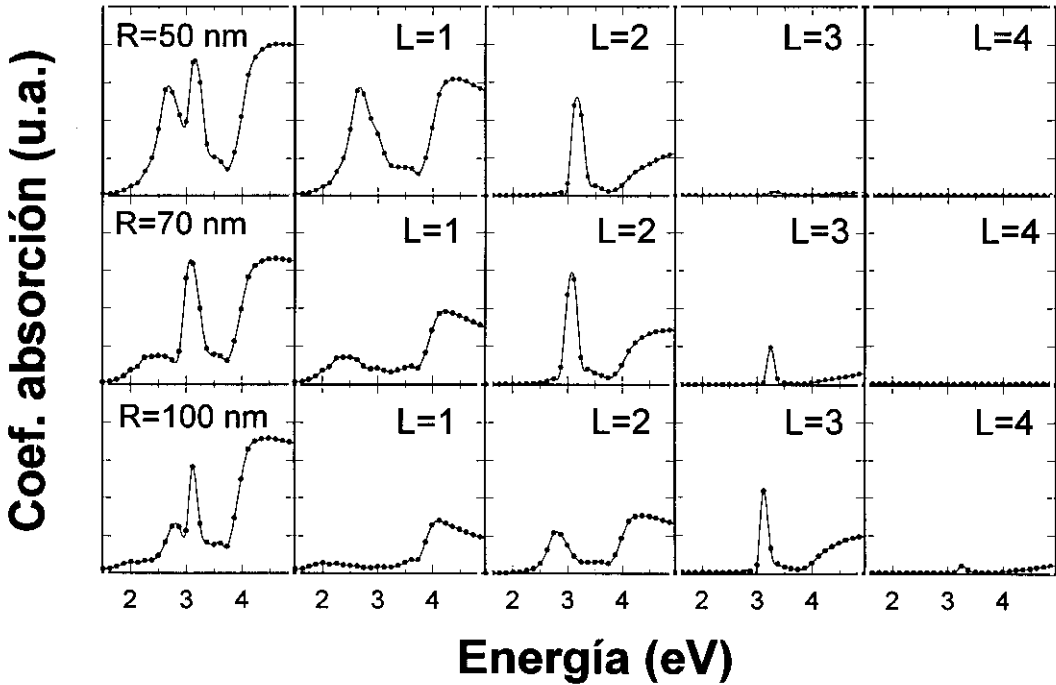
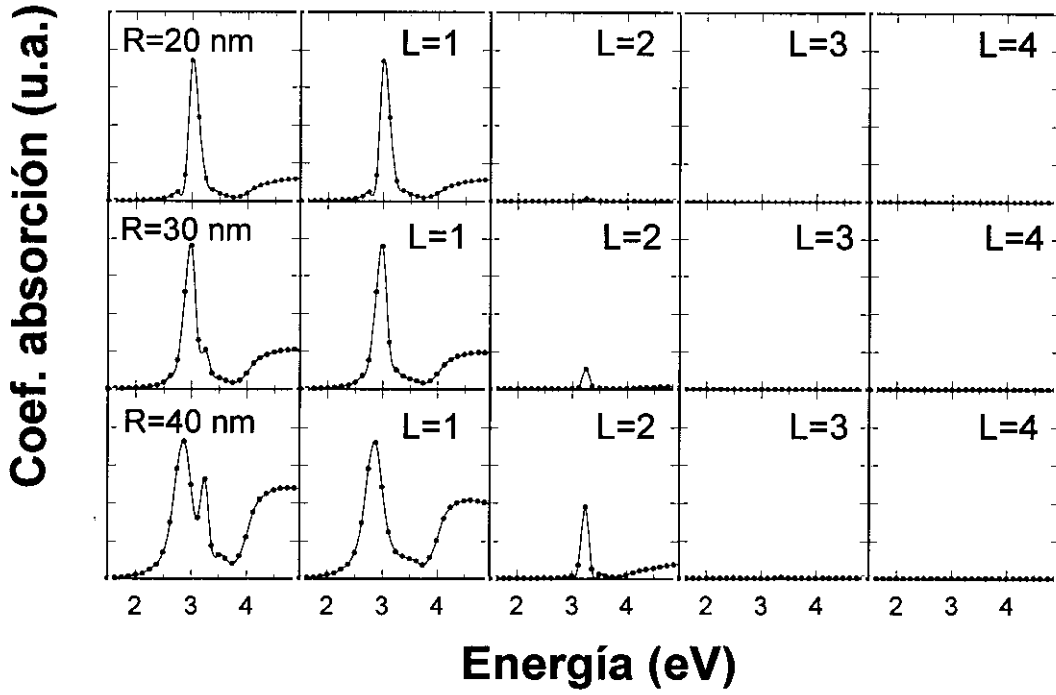
4.2.1 Nanopartículas de plata

4.2.1.1 Efecto del radio de las partículas

Utilizando la teoría de Mie calculamos las curvas de absorción óptica correspondientes a nanopartículas esféricas de plata (con radios comprendidos entre 0,1 y 100 nm) en el seno de una matriz de sílice ($n=1,47$). Se obtuvieron por separado las contribuciones de cada uno de los ocho primeros términos del desarrollo (ecuaciones 1 a 3). En el intervalo de radios estudiado, sólo los cuatro primeros términos tienen valores significativos. Las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 muestran los espectros de absorción y la contribución de los primeros términos por separado para partículas de distintos radios.

Como se puede comprobar, para radios inferiores a 30 nm, sólo el término dipolar contribuye a la absorción del material. A partir de este valor del radio, el





Figuras 4.1-4.3 Coeficiente de absorción correspondiente a nanopartículas de plata en una matriz de sílice de distintos radios entre 1 y 100 nm, calculadas de acuerdo con la teoría de Mie. Para cada valor del radio se muestra por separado la contribución de cada término del desarrollo al espectro. Las curvas correspondientes a cada valor de R han sido normalizadas.

término cuadrupolar también contribuye ostensiblemente al espectro, y para valores del radio superiores a 70 nm el término octupolar tampoco puede despreciarse. Por último a partir de 100 nm el siguiente término del desarrollo también contribuye al espectro. Además de estas bandas, en las figuras 4.1 a 4.3, se puede observar una absorción para energías superiores a 3,9 eV que corresponde a las transiciones interbanda. De la observación conjunta de las tres figuras se comprueba como a medida que el radio de las partículas crece, la intensidad relativa de la absorción debida a las transiciones interbanda respecto a la banda de resonancia aumenta. Este comportamiento puede interpretarse como la evolución de las partículas hacia el estado de material masivo (del cual son características las transiciones interbanda).

La dependencia del coeficiente de absorción con el radio de las partículas se presenta en la figura 4.4. En esta figura se muestra la intensidad del máximo de absorción en función del radio de las partículas y considerando una cantidad de metal fija en el material suponiendo que dicha cantidad se encuentra formando nanopartículas de diferentes radios (por tanto, el número de partículas es en cada caso proporcional a R^{-3}). Es preferible mostrar los resultados de esta forma, pues ésta es la situación en los recubrimientos preparados por sol-gel, en los que la cantidad de metal es constante y mediante tratamientos térmicos se forman y crecen las partículas. Como se puede observar en la figura 4.4, la absorción en el máximo crece con el radio hasta que éste alcanza los 10 nm, pasando a disminuir con R a partir de este valor. Sin embargo, si consideramos el área bajo la curva de absorción (detalle de la figura 4.4), observamos que ésta disminuye monótonamente con el radio de las partículas (aunque para radios inferiores a 10 nm, la tendencia no es clara). Este comportamiento se puede explicar considerando que, como se ha mostrado en las figuras 4.1 a 4.3, para partículas pequeñas, la anchura de la banda aumenta, por lo que el área bajo la curva también aumenta, compensando la disminución del máximo de absorción. En la bibliografía se establece con frecuencia una relación lineal entre el área de la banda de absorción y la cantidad de plata que se encuentra dentro del material formando las partículas. Como se puede comprobar en el detalle de la figura 4.4,

esta relación sólo puede considerarse aproximadamente válida para nanopartículas con un radio inferior a 10 nm, ya que para tamaños mayores, el área bajo la curva, no depende únicamente de la cantidad de plata que forma las partículas, sino también del tamaño de éstas.

Este resultado puede ser de gran utilidad en el estudio de los procesos de reducción de la plata. Cuando los recubrimientos dopados con plata se tratan térmicamente para favorecer la reducción de los iones Ag^+ y éstos pasan a formar parte de las nanopartículas, tendremos un volumen mayor de plata metálica en el material y por tanto el área bajo la curva de absorción aumentará. Sin embargo, cuando toda la plata se haya reducido y los tratamientos térmicos favorezcan

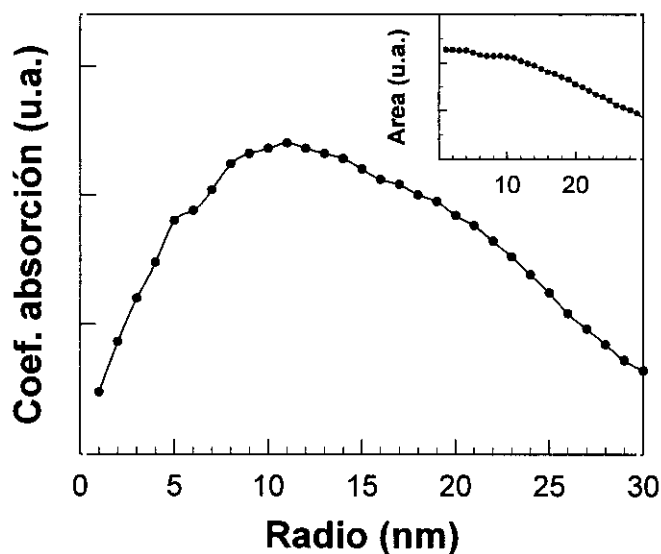


Figura 4.4 Intensidad del máximo de absorción para nanopartículas de plata en una matriz de sílice en función del tamaño de las mismas calculado según la teoría de Mie. En el detalle se muestra el área bajo la curva de absorción para un volumen fijo de plata en función del tamaño de las partículas

que las partículas más pequeñas se empiecen a unir para formar otras más grandes, este proceso no aumentará el área bajo la curva de absorción, sino que mas bien tenderá a disminuirla.

Como ya hemos visto en el capítulo 3, prácticamente todos los iones Ag^+ que se reducen a Ag^0 pasan a formar parte de las nanopartículas gracias a su alta

difusividad en el vidrio [43,44]. Por tanto un aumento significativo del área bajo la curva de absorción puede asociarse a la reducción de iones Ag^+ presentes en el material.

Ya hemos indicado que cada término del desarrollo multipolar de la absorción, contribuye al espectro de absorción óptica con una banda estrecha (ver figuras 4.1 a 4.3). La posición del máximo de cada banda en función del radio de las partículas, se muestra en la figura 4.5. Aquí se puede observar como el máximo se desplaza hacia menores energías a medida que aumenta el radio de las partículas, excepto para la banda de resonancia dipolar ($L=1$), que inicialmente se desplaza hacia mayores energías hasta que el radio alcanza los 5 nm y después pasa a desplazarse hacia menores energías a medida que el radio de las partículas aumenta por encima de los 5 nm.

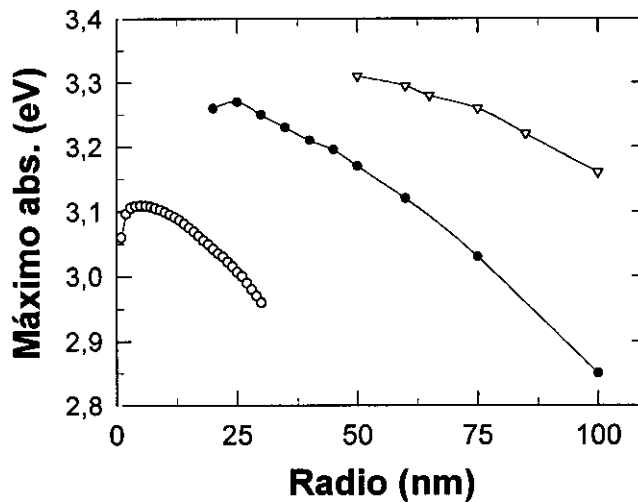


Figura 4.5 Posición del máximo de absorción para partículas de plata en una matriz de sílice en función del radio de las mismas calculado según la teoría de Mie. Las curvas corresponden a cada uno de los tres primeros términos del desarrollo multipolar: (○) término dipolar; (●) término cuadrupolar; (▽) término octupolar.

En el intervalo de validez de la aproximación dipolar (que para la plata es $1 < R < 25$ nm), la banda de absorción se puede ajustar por una curva lorentziana (siempre con $r^2 > 0.998$). La evolución de la anchura de la banda, Γ (la FWHM),

se muestra en la figura 4.6. Observamos como Γ disminuye con el radio de las partículas hasta que éste alcanza valores superiores a 10 nm, pasando a crecer lentamente a partir de dicho valor. Para radios comprendidos entre 1 y 10 nm de radio se comprobó la validez de la ley $\Gamma=a+b/R$ (ver detalle) con valores de $a=0,075\pm 3\cdot 10^{-3}$ eV y $b=0,69\pm 5\cdot 10^{-2}$ eV·nm. Esta evolución de la anchura de la banda viene determinada por el efecto del recorrido libre medio [1,20,24]. Repetimos los cálculos sin considerar dicho efecto (es decir, tomando como función dieléctrica de las nanopartículas la correspondiente a la plata masiva) y los resultados mostraron que Γ crece de forma monótona desde 0,06 eV para $R=1$ nm hasta 0,13 eV para $R=25$ nm. A partir de este valor del radio, los resultados coinciden con los obtenidos considerando el efecto del recorrido libre medio. Por tanto, para la plata, el efecto del recorrido libre medio de los electrones dentro de la partícula en las propiedades ópticas del material, es despreciable para radios de la partícula superiores a 25 nm, pudiéndose tomar entonces como constante dieléctrica la correspondiente al material masivo.

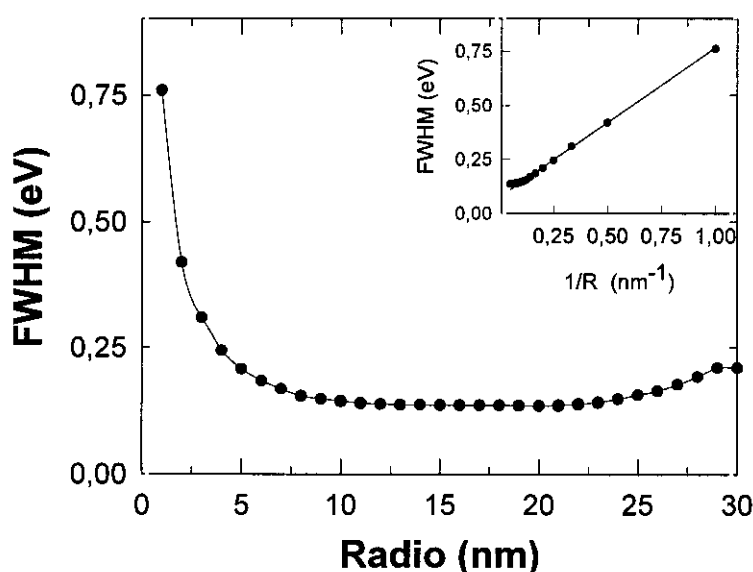


Figura 4.6 Anchura (Γ) de la banda de absorción de partículas de plata en matriz de sílice en función del radio de la mismas calculado según la teoría de Mie. En el detalle se muestra la semianchura en función del inverso del radio. La línea corresponde a un ajuste lineal por el método de mínimos cuadrados con los parámetros indicados en el texto.

Este comportamiento muestra la desviación de la plata respecto al modelo de metal ideal de Drude en dos aspectos:

a) En el caso de la plata, el borde de absorción debido a las transiciones interbanda, (en concreto $4d^{10} \leftrightarrow 4s^9 5s^1$), está situado en 3.9 eV, por encima de la banda de resonancia de Mie, que se define claramente (a diferencia de otros metales nobles como el oro o el cobre). No obstante, para valores del radio de 1 a 3 nm, el ensanchamiento de la banda debido al efecto del recorrido libre medio hace que esta banda quede ligeramente solapada por la absorción debida a las transiciones interbanda como se puede apreciar en la figura 4.1.

b) Debido a la contribución de las transiciones interbanda, la parte real de la constante dieléctrica de la plata en la zona del máximo de absorción es distinta a la del metal ideal [20]. La pendiente de $\epsilon_1(\omega)$ en la zona de la banda de absorción es mayor que la correspondiente al caso de un metal ideal calculado según la teoría de Drude-Sommerfeld. Esta desviación produce un estrechamiento en la banda de resonancia de Mie. Sin embargo, debe reiterarse que esta desviación respecto del comportamiento ideal del metal se traduce en una variación de la anchura pero no en su forma, que sigue siendo lorentziana.

Debido al efecto del recorrido libre medio, la anchura de la banda sigue un comportamiento de la forma $\Gamma = a + b/R$, análogo al que predice la teoría de Drude para el amortiguamiento del metal ideal, $\gamma(R) = \gamma_0 + v_F/R$, donde $\gamma_0 = v/l_\infty$, siendo v la velocidad de los electrones de conducción y l_∞ el recorrido libre medio de los electrones en el material masivo. Pero las constantes a y γ_0 son distintas (análogamente b y v_F). Esta similitud en la dependencia con el radio de Γ y γ , ha dado lugar a algunos errores de la bibliografía donde dichas constantes han sido identificadas y el recorrido libre medio de los electrones ha sido calculado a partir de resultados experimentales de la absorción óptica de las partículas de forma errónea. Recientemente, se ha establecido una relación entre ambas constantes para el caso de la plata a partir de la pendiente de $\epsilon_1(\omega)$ en la zona del máximo de absorción [20].

4.2.1.1. Efecto del índice de refracción de la matriz.

Se calcularon los espectros de absorción variando el índice de refracción de la matriz desde 1 hasta 2 y con radios de partícula desde 1 nm hasta 25 nm. Algunos de los espectros obtenidos se muestran en la figura 4.7.

En todo el intervalo de radios estudiado, se observa que el máximo de la absorción se desplaza hacia mayores energías al disminuir el índice de refracción.

En concreto, se comprueba que existe una relación lineal entre la posición del máximo de absorción M , y el índice de la matriz n de la forma $M=cn+d$ donde la constante c es independiente del radio de las partículas, $c=-0,85\pm 0,02$ eV, (siempre en el intervalo de radios estudiado) y la constante

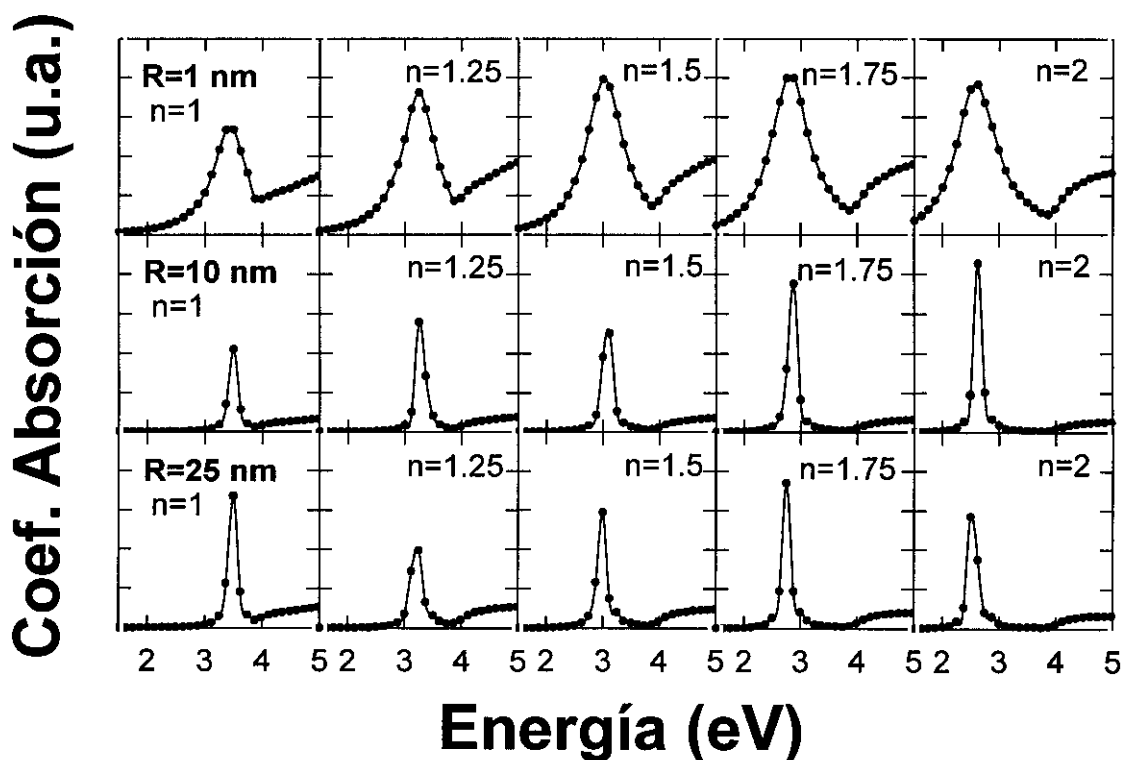


Figura 4.7 Espectros de absorción para nanopartículas de plata en el seno de matrices con distinto índice de refracción. Las curvas correspondientes a cada valor de R han sido normalizadas.

d depende de R . La figura 4.8a ilustra este comportamiento para partículas con radios de 1, 5, 10 y 25 nm respectivamente. Esta dependencia puede explicarse cualitativamente a partir de la función dieléctrica de la plata. En el intervalo de validez de la aproximación dipolar, la banda de resonancia tiene su máximo en el punto donde $\epsilon_l(\omega) = -2\epsilon_m$ [1]. En esta zona, la función $\epsilon_l(\omega)$ crece con ω [20] (decrece en módulo, pues es negativa), por lo que al aumentar el valor de ϵ_m (esto es, de n) el máximo de resonancia se desplazará hacia valores más pequeños (más negativos) de ϵ_l , y por tanto hacia menores energías.

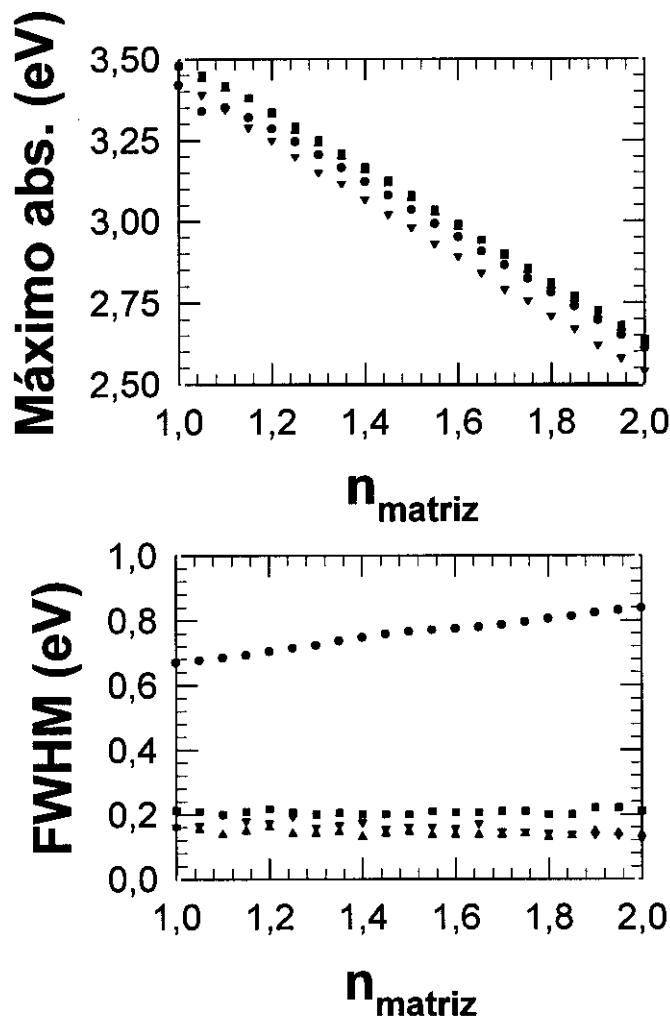


Figura 4.8 Evolución del máximo (a) y de la anchura de la banda de absorción (b) de nanopartículas de plata en función del índice de refracción de la matriz para partículas de distintos radios: (●) 1 nm, (■) 5 nm, (▲) 10 nm, (▼) 20 nm.

Sin embargo, el comportamiento cuantitativo no puede ser explicado de forma tan sencilla. En la gráfica de la constante dieléctrica de la plata en la zona de la banda de resonancia, se observa un comportamiento lineal de $\varepsilon_I(\omega)$:

$$\varepsilon_I(\omega) = m\omega + b \quad (14)$$

Así la condición de resonancia será $m\omega + b = -2\varepsilon_m$ y despejando

$$\omega_{res} = -(2/m)\varepsilon_m - (b/m) \quad (15)$$

La posición del máximo, ω_{res} varía linealmente con ε_m y por tanto lo hará linealmente con n^2 ($\varepsilon_m = n^2$), mientras que los resultados muestran que ω_{res} varía de forma lineal con n . El hecho de que $\varepsilon_I(\omega)$ no sea estrictamente lineal, junto con la posibilidad de que en el intervalo de valores estudiados, n admita un desarrollo de Taylor de primer orden, $n^2 \approx 1.5 + 3(n-1.5)$ (desarrollo en torno a $n=1.5$) por tratarse de un intervalo relativamente pequeño, parecen combinarse de tal forma que el comportamiento de ω_{res} sea aproximadamente lineal con n .

La anchura de la banda de resonancia apenas varía con el índice de refracción de la matriz como se muestra en la figura 4.8b. Tan solo para partículas de 1 nm de radio se observa una tendencia a aumentar Γ con n , e incluso en este caso, las variaciones son mínimas (un pequeño % de la anchura total).

El desplazamiento del máximo de absorción producido por pequeñas modificaciones en el índice de refracción de la matriz es comparable con el que produciría un aumento de un orden de magnitud en el radio de las partículas. En concreto, cuando el radio pasa de 1 a 25 nm de longitud, el máximo de absorción se desplaza 0,1 eV; este desplazamiento podría ser igualmente producido por una variación de 0,12 (8%) en el índice de refracción de la matriz.

Por tanto, si se quiere estudiar evolución de la banda de absorción con los tratamientos térmicos para relacionarlo posteriormente con los procesos de nucleación y crecimiento de las nanopartículas, hay que asegurar que los distintos

tratamientos a que se sometan los recubrimientos no modifican la estructura de la red vítrea, variando su índice de refracción. En el caso concreto de los recubrimientos preparados por sol-gel hay dos efectos que pueden variar el índice de refracción de la matriz vítrea:

a) En la preparación de los recubrimientos se utilizan una serie de productos orgánicos que son eliminados durante el proceso de densificación (ver capítulo 2). Estos productos orgánicos tienen un índice de refracción muy elevado por lo que el índice de refracción de la matriz vítrea antes de la densificación es también elevado.

Puesto que la posición del máximo de absorción depende fuertemente del índice de refracción de la matriz (en el intervalo estudiado), el análisis de la curva de absorción del material permitiría estimar dicho índice de refracción y estudiar la posible existencia de residuos orgánicos en el material.

b) La presencia de iones Ag^+ incorporados a la red aumenta el índice de refracción de la misma [44]. Por tanto, al tratar térmicamente los recubrimientos para reducir los iones Ag^+ a Ag^0 , el índice de refracción de la matriz disminuirá, por lo que la posición de la banda de absorción vendrá determinado en parte por la cantidad de iones Ag^+ presente en el material y no sólo por la plata metálica.

Existe cierta controversia entre las predicciones teóricas y los resultados experimentales respecto a la dirección de desplazamiento del máximo de absorción en las primeras etapas de crecimiento de las nanopartículas (hasta 2 ~ 3 nm de radio). La teoría de Mie predice un desplazamiento hacia la zona roja del espectro (menores energías) mientras que los experimentos muestran un desplazamiento hacia la zona azul (mayores energías). Han sido apuntadas numerosas razones sobre la causa de este desplazamiento como la asimetría de las nanopartículas, o una reducción del apantallamiento en la interacción de los electrones s-d al disminuir el radio de las partículas. Actualmente no existe una explicación unánimemente aceptada sobre el origen de este desplazamiento, si bien se tiende a creer que en esa zona (frontera de la descripción clásica y la cuántica) son muchos los efectos que se superponen, dando lugar al

desplazamiento final. En el caso de los recubrimientos preparados por la técnica de sol-gel tratados térmicamente para producir nanopartículas de plata, las variaciones de índice de refracción son pequeñas. Sin embargo, la fuerte dependencia de la posición del máximo de absorción con n hace que no podemos despreciar el efecto sobre la posición del máximo de absorción.

Como conclusión, podemos indicar que el índice de refracción de la matriz afecta fundamentalmente a la posición del máximo de absorción y que esta influencia es mucho mayor de la que tiene el radio de las nanopartículas. Por el contrario, el índice de refracción de la matriz tiene una influencia escasa en la anchura de la banda, que viene fundamentalmente determinada por el radio de las partículas como se puede comprobar observando la figura 4.8.

4.2.1.3- Distribuciones de tamaño de partícula

Cuando se preparan materiales con nanopartículas metálicas no se obtiene un único tamaño de partícula sino una distribución de radios. La forma de esta distribución dependerá del método empleado en la preparación del material y de los parámetros de los tratamientos térmicos a que se sometan los mismos (temperatura, tiempo y atmósfera del tratamiento fundamentalmente). Los recubrimientos preparados mediante la técnica de sol-gel, permiten obtener distribuciones de radios estrechas en comparación con las que se obtienen utilizando otros métodos [5,6,45]. Estas distribuciones estrechas se deben a que la técnica de sol-gel distribuye el metal de forma muy homogénea por todo el material. Además, en el caso de los recubrimientos de pequeño espesor (típicamente inferior a la micra), los tratamientos térmicos afectan por igual a todo el recubrimiento, siendo despreciables los efectos que aparecen por la presencia de gradientes térmicos en el recubrimiento.

Con objeto de estudiar el efecto que tienen las distribuciones de radio de partícula en el espectro de absorción de los recubrimientos, se calcularon los espectros correspondientes a diferentes distribuciones de radio centradas en torno a 1 nm, 5 nm y 25 nm.

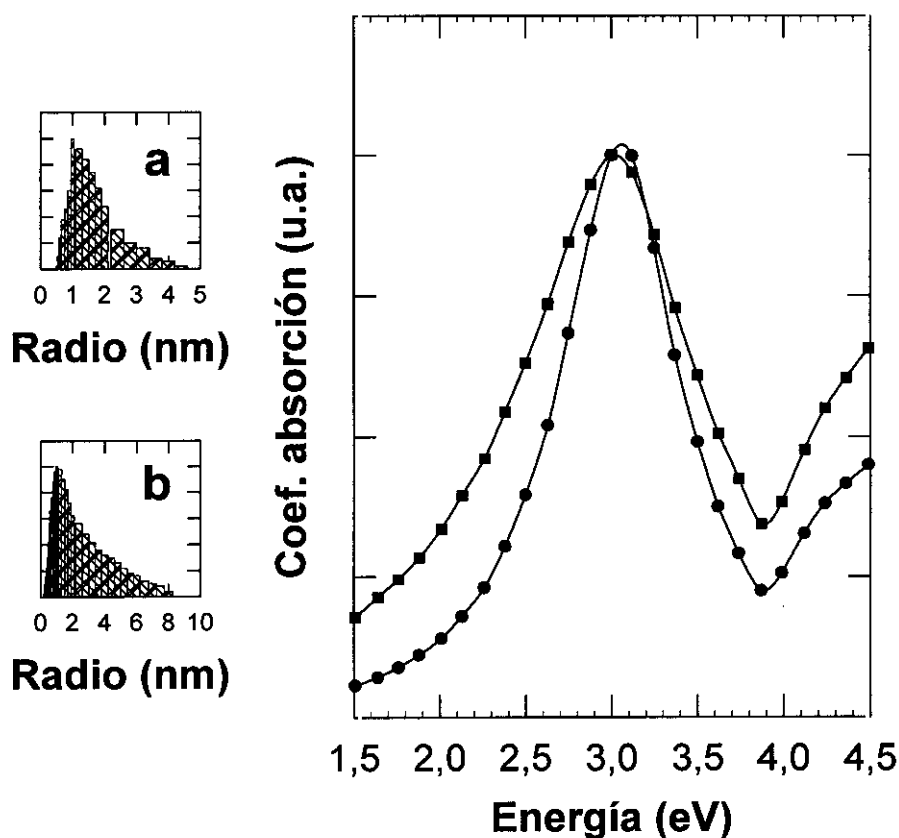


Figura 4.9 Espectros de absorción calculados según la teoría de Mie, para nanopartículas de plata para las distribuciones de radio con máximo en 1 nm que se muestran en la figura. El espectro de círculos corresponde a la distribución (a) y el de cuadrados a la distribución (b).

En la figura 4.9 se muestran los espectros correspondientes a dos distribuciones asimétricas y distintas con un máximo en 1 nm de radio. Se puede observar como la distribución de radios de las partículas modifica sustancialmente el perfil de la curva de absorción, aún cuando el radio más frecuente coincida en ambas distribuciones. En concreto, se observa que son las partículas más pequeñas las que determinan claramente la Γ de la banda. Como ya se ha indicado, estas partículas son las que más contribuyen a la absorción del material (debido a que normalmente son muy numerosas) y las que dan lugar a una banda más ancha. Si se extiende cualquiera de las distribuciones de la figura 4.9 incluyendo partículas de mayor radio, la Γ de la curva de absorción apenas varía. Además, estas mínimas variaciones tienden a producir una banda más

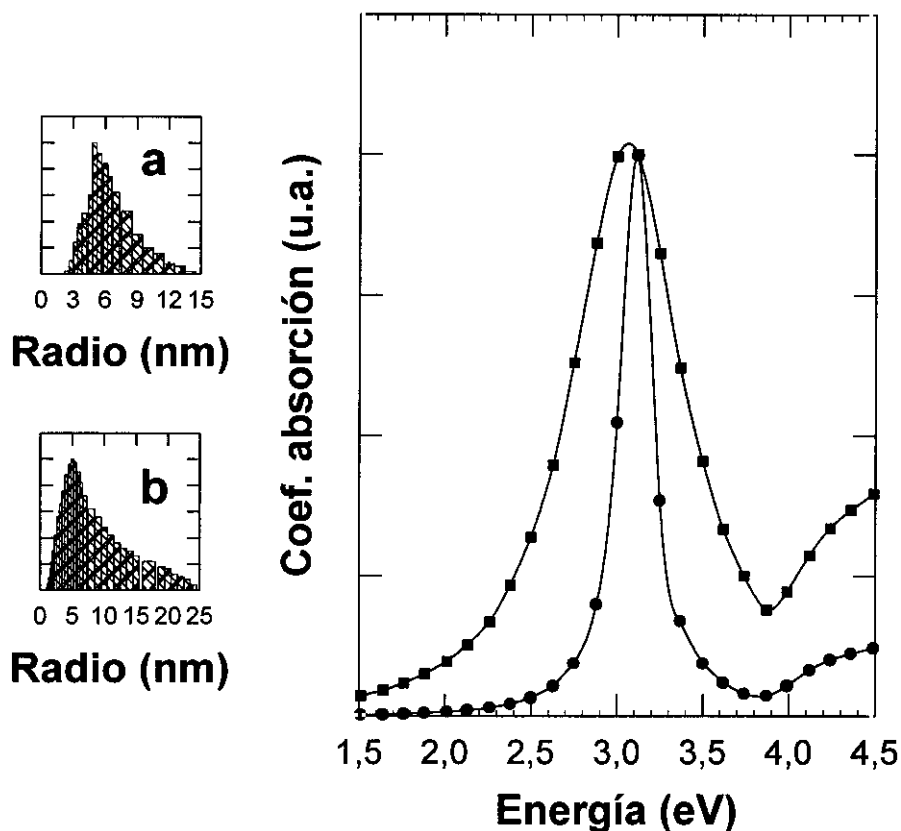


Figura 4.10 Espectros de absorción calculados según la teoría de Mie, para nanopartículas de plata con para las distribuciones de radio con máximo en 5 nm que se muestran en la figura. El espectro de círculos corresponde a la distribución (a) y el de cuadrados a la distribución (b).

estrecha cuanto más se desplaza la distribución hacia mayores valores del radio.

Para las distribuciones de radios de partícula con máximo en 5 nm, el comportamiento es similar al que acabamos de describir. En la figura 4.10 se puede comprobar que las distribuciones más anchas dan también lugar a la banda de absorción con mayor anchura Γ . De nuevo son las partículas más pequeñas (menores de 2 nm de radio) las que determinan en mayor medida el perfil de la curva de absorción. Esto significa que si se eliminan dichas partículas de ambas distribuciones, se observa que los espectros se estrechan y apenas hay diferencias entre las dos curvas de absorción.

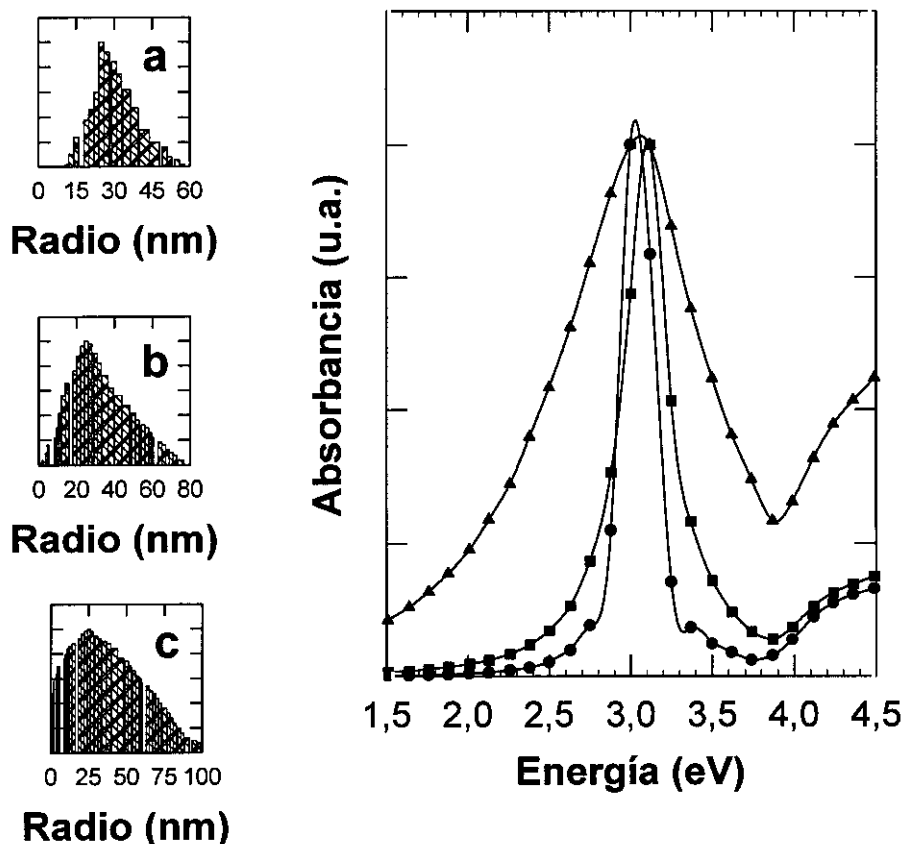


Figura 4.11 Espectros de absorción calculados según la teoría de Mie, para nanopartículas de plata con las distribuciones radiales centradas en 1 nm que se muestran en la figura. El espectro de círculos corresponde a la distribución (a), el de cuadrados a la distribución (b) y el de triángulos a la distribución (c).

Análogamente, para las distribuciones de radio con máximo en 25 nm se obtuvieron los resultados que se muestran en la figura 4.11. Cuando apenas existen partículas de radio inferior a 5 nm, la banda de absorción es muy estrecha, con una Γ en torno a 0,6 eV y de nuevo, la presencia de partículas más pequeñas, da origen a un ensanchamiento de la banda de absorción. En la misma figura conviene destacar que únicamente para la distribución más estrecha (a) se vislumbra en el espectro de modo incipiente la banda de resonancia cuadrupolar, lo que coincide con la predicción que hicimos al observar la figura 4.2 para partículas de radio entre 20 y 30 nm. Por tanto, al tener una distribución de radios de partícula, el hecho de que en el espectro de absorción se distingan las bandas correspondientes a los términos del desarrollo multipolar, no va a depender sólo

del radio medio (o del radio mas frecuente) sino de la forma de la distribución que tengamos en torno al mismo. En concreto, se puede afirmar que la presencia de partículas con un radio inferior a 5 nm va a dificultar la observación de la banda cuadrupolar.

A la vista de estos resultados, podemos confirmar que no se puede determinar unívocamente el tamaño de las partículas a partir del espectro de absorción del material. El tipo de distribución que tengamos y en particular, la presencia de partículas con un radio muy pequeño va a enmascarar la contribución de las partículas más grandes al espectro. Sin embargo, esto no significa que no podamos obtener alguna información del espectro óptico y que a partir de este no se pueda realizar una estimación sobre el tamaño de las partículas a partir del mismo.

Una de las conclusiones mas evidentes del estudio es que una banda de absorción con una Γ superior a 1 eV es indicativa de la existencia de partículas con radios muy pequeños (entre 0,1 y 2~3 nm). Este comportamiento puede ser útil a la hora de estudiar la evolución del espectro de absorción con los tratamientos térmicos y obtener información sobre los procesos microestructurales a partir de dicho espectro.

Así, si tenemos un recubrimiento con plata en forma de iones Ag^+ , los tratamientos térmicos favorecerán su reducción y por tanto la aparición de unas nanopartículas que en su primera etapa serán muy pequeñas y producirán una banda de absorción ancha, con $\Gamma \sim 1$ eV. Estas pequeñas partículas pueden coexistir con otras de radio más grande, pero como ya hemos indicado, serán las más pequeñas las que determinen la Γ de la banda. A medida que los precipitados crecen de tamaño (por los tratamientos térmicos) la banda de absorción comenzará a estrecharse. De esta forma, los tratamientos térmicos que aumenten el radio medio de las partículas por encima de los 15 nm, harán que empiece a observarse el máximo de resonancia cuadrupolar en el espectro.

En resumen, podemos decir que aunque la determinación del tamaño (o tamaños) de partículas no puede realizarse sólo a partir del espectro de absorción, sí se puede estimar el tipo de partículas más pequeña que tenemos en el mismo, con lo que podemos obtener información sobre los procesos microestructurales que ocurren en el material. La tabla 4.1 presenta algunos de los procesos microestructurales que pueden tener lugar dentro del material y su efecto sobre el espectro de absorción.

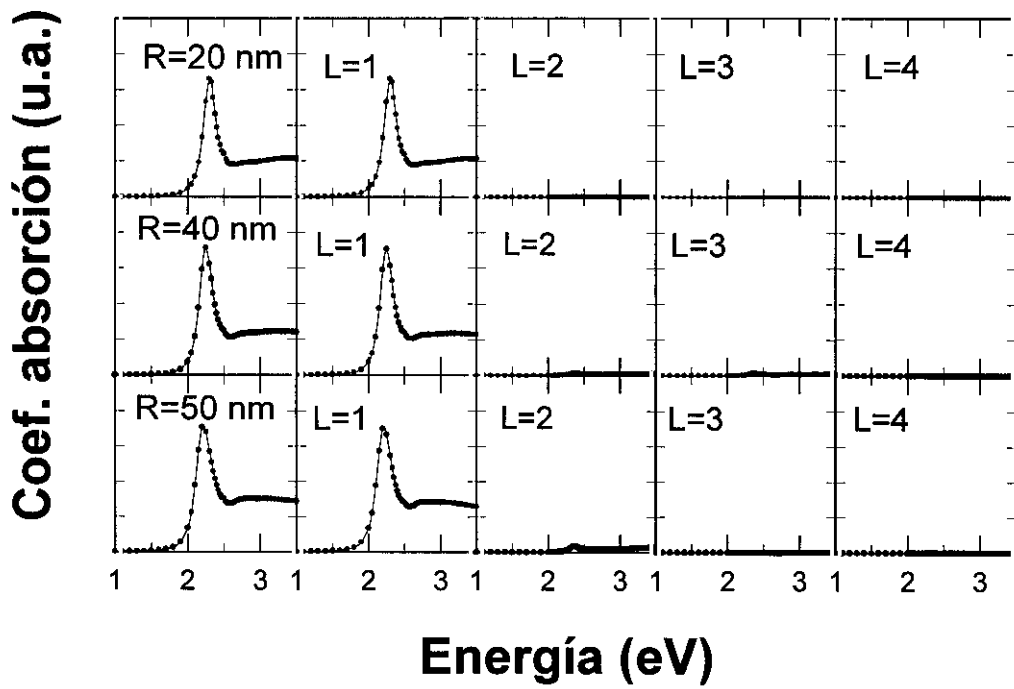
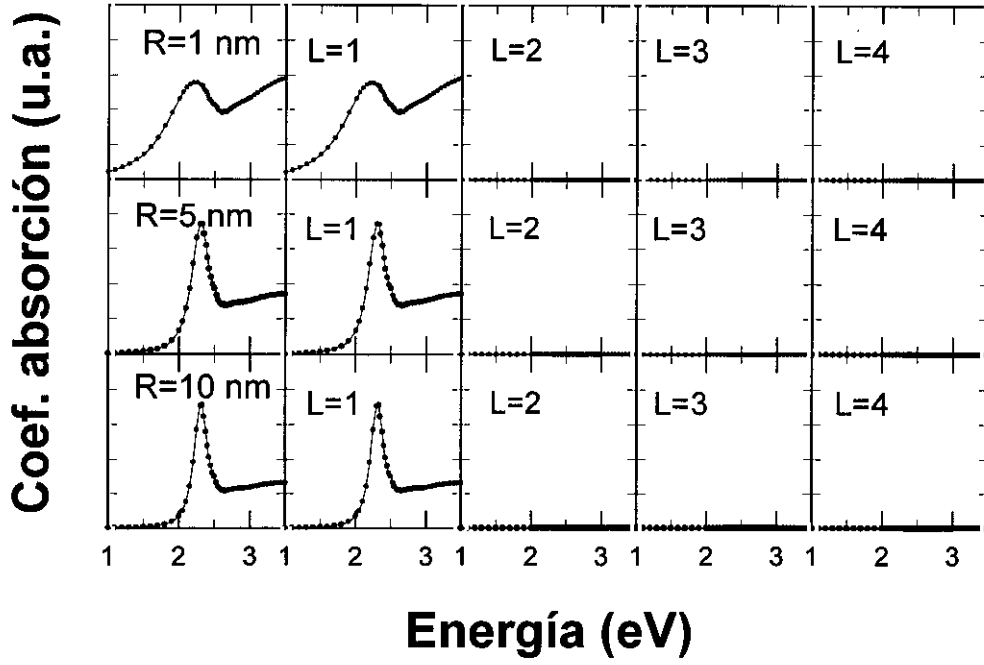
Partículas de Ag en dielec.	Posición Máximo	Anchura (Γ)	Intensidad en el máximo	Area absorb.	Transiciones interbanda
Reducción Ag^+	Hacia menores energías	Aumenta	Aumenta	Aumenta	Aumentan
Aumento R_{medio}	Depende del intervalo	Disminuye	Depende del intervalo	Disminuye	Depende del intervalo
Dispersión de radios	No le afecta	Depende del intervalo	No le afecta	Depende del intervalo	Depende del intervalo
Aumento n_{dielec}	Hacia menores energías	Disminuye levemente	Aumenta	Aumenta	No le afecta

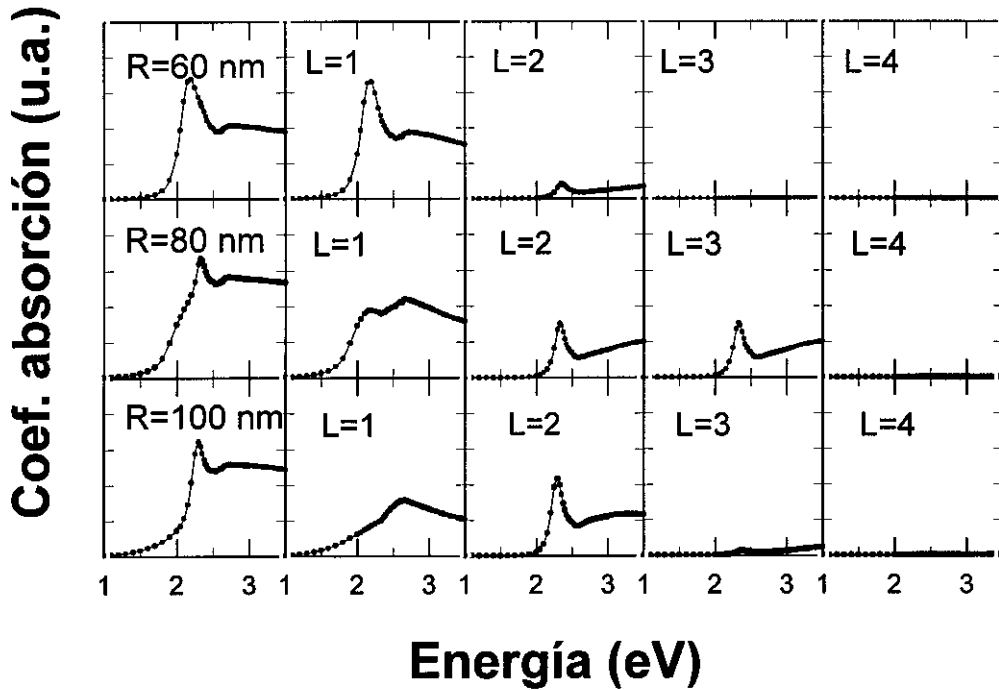
Tabla 4.1 Efecto de los distintos procesos en las características de la curva de absorción de nanopartículas de plata evaluadas de acuerdo con la teoría de Mie.

4.2.2.-Nanopartículas de oro

4.2.2.1.-Efecto del radio de las partículas

Utilizando el programa MIE.BAS se calcularon los espectros de absorción de nanopartículas de oro) con radios comprendidos 1 y 100 nm en el seno de una matriz de sílice ($n=1.47$). Las figuras 4.12 a 4.14 muestran algunos de estos espectros, así como la contribución de cada término del desarrollo multipolar a los mismos. Para el oro, el borde de absorción debido a las transiciones interbanda se encuentra en torno a 2,4 eV por lo que se solapa parcialmente con





Figuras 4.12-4.14 Coeficiente de absorción correspondiente a nanopartículas de oro en una matriz de sílice de distintos radios calculadas de acuerdo con la teoría de Mie. Para cada valor del radio se muestra por separado la contribución de cada término del desarrollo al espectro. Las curvas correspondientes a cada valor de R han sido normalizadas

la banda de absorción de Mie, dando lugar a una banda asimétrica como se observa en las figuras.

A diferencia de la plata, en el oro, la contribución de las transiciones interbanda a la constante dieléctrica no puede considerarse constante para radios inferiores a 1,5 nm [1,46]. Por debajo de este valor, el borde de esta absorción se desplaza desde 2,4 eV hasta 1,7 eV a medida que el radio de las partículas disminuye. En este intervalo, la corrección que este fenómeno introduce es una variación en la pendiente de $\epsilon_2(\omega)$. Esta dependencia de $\epsilon_2(\omega)$ con el radio tiene dos efectos sobre el espectro de absorción.

-Primero, el máximo de resonancia queda desplazado hacia mayores energías (en comparación con el metal ideal) al quedar más solapado por la contribución interbanda. No obstante, al calcular los espectros se comprueba que este fenómeno queda enmascarado por el efecto del recorrido libre medio, mucho más importante para partículas con este tamaño y que desplaza el máximo hacia mayores energías.

-Segundo, la pendiente del espectro para energías superiores al máximo de resonancia se hace más pronunciada que en el caso de las partículas de plata.

Por tanto la expresión para el cálculo de la función dieléctrica efectiva de partículas de oro (13) sólo sería válida de forma aproximada para radios inferiores a 1,5 nm. Sin embargo, como hemos indicado, para partículas menores de este tamaño, el efecto del recorrido libre medio es muy importante y solapa cualquier otro efecto, por lo que la expresión (13) puede considerarse válida en todo el intervalo de radios estudiado que va de 1 a 100 nm.

Como se puede comprobar en las figuras 4.12 a 4.14, solo el término dipolar contribuye al espectro de absorción para radios inferiores a 50 nm. A partir de este radio, el término cuadrupolar empieza a contribuir de forma apreciable al espectro. Para radios superiores a 100 nm, también el término octupolar debe ser tenido en cuenta y no puede despreciarse.

Como se muestra en la figura 4.15, la posición del máximo de resonancia varía con el radio de las partículas. Así podemos ver que el máximo se desplaza de 2,27 a 2,33 eV cuando el radio crece desde 1 a 10~11 nm. Este desplazamiento es más acusado que en el caso de la plata. Para radios superiores a 12 nm, el máximo de la banda se desplaza hacia menores energías a medida que R aumenta. La intensidad del máximo de absorción evoluciona con el tamaño de las nanopartículas de forma similar al caso de la plata. En la figura 4.16 se presenta la intensidad en el máximo de absorción en función del radio de las partículas. De

nuevo se representa la intensidad de la absorción para una cantidad fija de metal contenida en la matriz dieléctrica suponiendo que dicha cantidad se

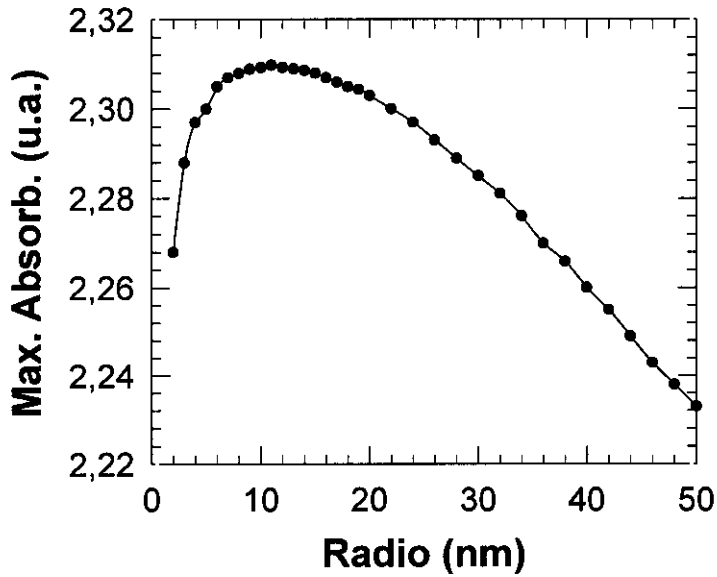


Figura 4.15 Posición del máximo de absorción para partículas de oro en una matriz de sílice en función del radio de las mismas calculado según la teoría de Mie.

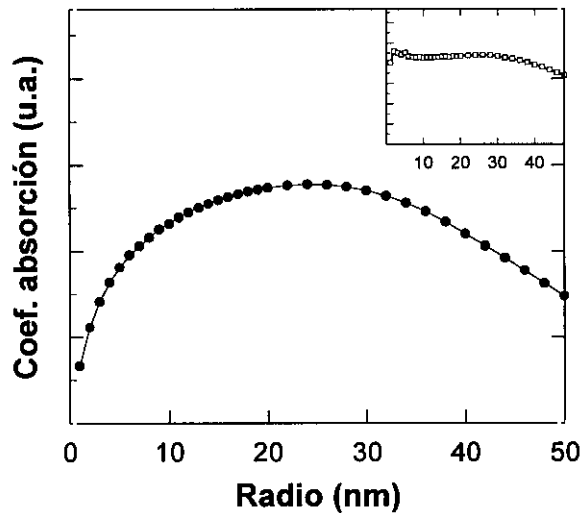


Figura 4.16 Intensidad de la absorción en el máximo para nanopartículas de oro en una matriz de sílice en función del tamaño de las mismas calculado según la teoría de Mie. En el detalle se muestra el área bajo la curva de absorción para un volumen fijo de plata en función del tamaño de las partículas

encuentra formando partículas de radio R (el número de estas partículas es por tanto proporcional a R^{-3}). En el detalle se muestra el área bajo la curva de absorción en función del tamaño de las partículas. En este caso, el área permanece prácticamente constante hasta valores del radio de 40 nm (tamaño superior al caso de la plata). Al quedar parcialmente solapada la banda de absorción por la contribución de las transiciones interbanda, no es sencillo dar una anchura para la misma. Con objeto de estimarla, se tomó la zona del espectro por debajo de 2,4 eV (es decir, la zona donde la contribución interbanda es nula) y se ajustó a una curva lorentziana. Este ajuste se realizó únicamente para valores del radio superiores a 1,5 nm (por debajo de este valor el borde de absorción se desplaza hasta 1,7 eV). Los resultados se muestran en la figura 4.17. La Γ de la banda disminuye al aumentar el radio hasta 20-30 nm, a partir de donde empieza

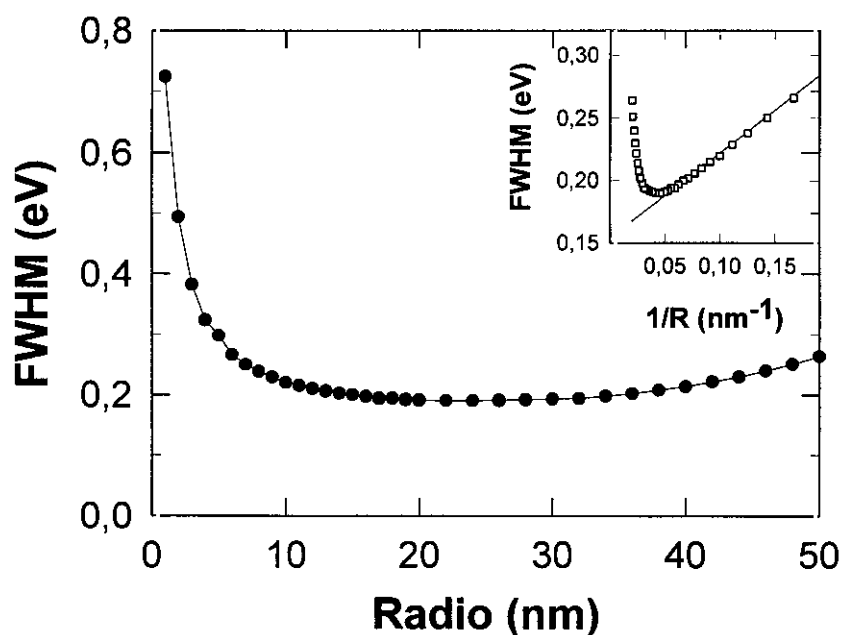


Figura 4.17 Anchura (Γ) de la banda de absorción de partículas de plata en matriz de sílice en función del radio de la mismas calculado según la teoría de Mie. En el detalle se muestra la semianchura en función del inverso del radio. La línea corresponde a un ajuste lineal por el método de mínimos cuadrados con los parámetros indicados en el texto.

a aumentar ligeramente con el radio. En este intervalo, se verifica una relación lineal entre la anchura de la curva, Γ , y el inverso del radio. En el detalle de la figura 4.17 se comprueba la validez de dicha relación lineal, que se ajusta a la ecuación $\Gamma(eV)=0,16+0,6/R(nm)$. No obstante, debe insistirse en que esta Γ es una aproximación, pues corresponde a la banda de resonancia de Mie, que no se resuelve claramente en el espectro. Para ilustrar este comportamiento, se muestra en la figura 4.18 el espectro de absorción de un recubrimiento de sílice con Au en el que se ha separado la banda de absorción de Mie y la contribución

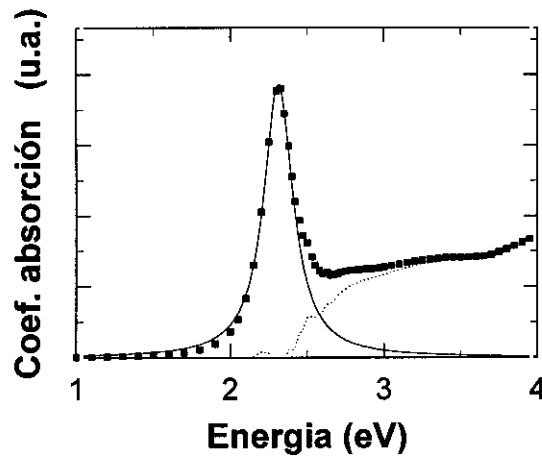


Figura 4.18 Espectro de un recubrimiento de sílice con 5% mol de oro preparado por sol-gel. El espectro experimental (■) ha sido descompuesto en una curva de perfil lorentziano que corresponde a la resonancia de Mie (línea continua) y la absorción debida a las transiciones interbanda (línea a trazos).

de las transiciones interbanda mediante el ajuste a una curva lorentziana del espectro experimental por debajo de 2,4 eV. En esta figura se puede comprobar que la anchura que se midiera a partir del espectro total es algo mayor que la calculada mediante el ajuste.

4.3.1.3-. Efecto del índice de refracción de la matriz

Utilizando la teoría de Mie, se han calculado los espectros de absorción correspondientes a partículas de oro con radios comprendidos entre 5 y 50 nm, y dentro de matrices con índice de refracción que varían entre 1 y 2. La figura 4.19 muestra algunos de los resultados más representativos.

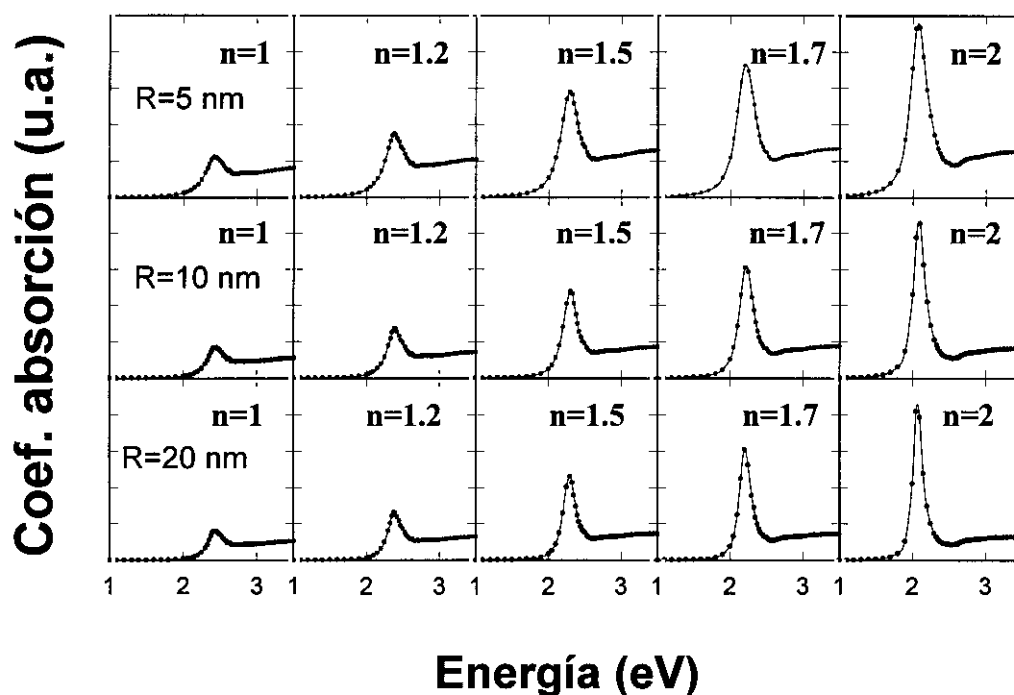


Figura 4.19 Espectros de absorción para nanopartículas de plata en el seno de matrices con distinto índice de refracción. Las curvas correspondientes a cada valor de R han sido normalizadas.

En dicha figura se observa como a medida que aumenta el índice de refracción de la matriz, n , el máximo de absorción se desplaza hacia menores energías. Cuando el índice de refracción de la matriz toma valores cercanos a 2 (o superiores), el desplazamiento del máximo de resonancia hace que el solapamiento con la absorción debida a las transiciones interbanda sea menor. Como consecuencia, la banda de absorción debida a los plasmones adquiere un

perfil más simétrico y las dos contribuciones al espectro de absorción empiezan a resolverse.

En la figura 4.20 se muestra como evoluciona la posición del máximo de absorción con n , para partículas de distinto radio comprendido entre 5 y 20 nm. En todo el intervalo, se verifica el comportamiento ya descrito, que desplaza el máximo hacia menores energías al aumentar n . Para las partículas con un radio inferior a los 10 nm, el desplazamiento es prácticamente independiente del tamaño. Sin embargo a medida que el radio aumenta, el desplazamiento del máximo es más acusado como se puede observar en la misma figura.

La intensidad de la absorción aumenta con n en todo el espectro (ver figura 4.17). En la figura 4.21 se muestra como la intensidad del máximo de absorción varía en función del índice de refracción. Para las partículas con un radio de 5nm, la intensidad aumenta de forma lineal con n . A medida que las partículas

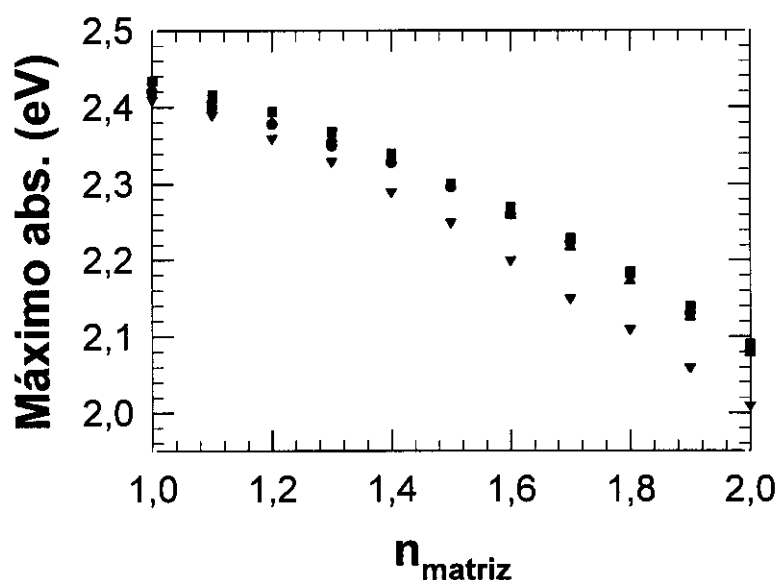


Figura 4.20 Posición del máximo de absorción en el máximo en función del índice de refracción de la matriz para nanopartículas de oro de distintos radios: (●) 1 nm, (■) 5 nm, (▲) 10 nm, (▼) 20 nm.

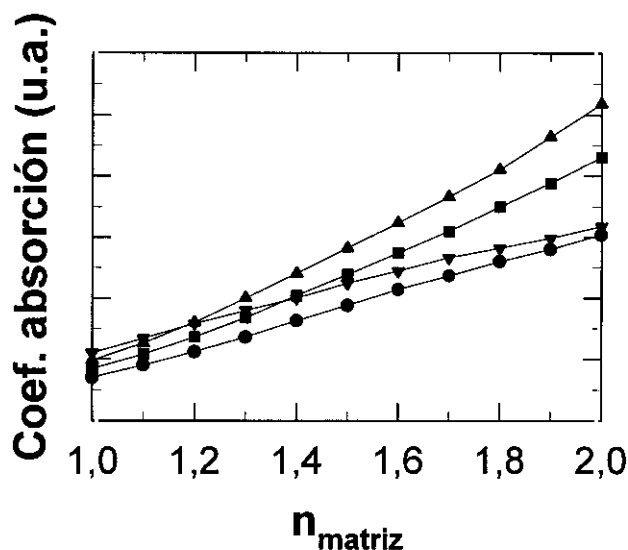


Figura 4.21 Intensidad en el máximo de absorción en función del índice de refracción de la matriz, calculados según la teoría de Mie, para partículas de distintos radios: (●) 1 nm, (■) 5 nm, (▲) 10 nm, (▼) 20 nm

aumentan de tamaño hasta $R=20$ nm, la evolución se vuelve más acusada, desviándose progresivamente del comportamiento lineal observado inicialmente. A partir de este valor, cambia el comportamiento y la pendiente disminuye con R . Las dos contribuciones al espectro de absorción (resonancia plasmónica y transiciones interbanda) aumentan su intensidad al hacerlo n . Sin embargo, este aumento no es igual para cada una de las dos contribuciones. En la figura 4.22 se muestra el cociente entre la absorción en el máximo de resonancia y la absorción a 3 eV, esta última producida únicamente por transiciones interbanda. Como se puede observar, a medida que aumenta n , la intensidad relativa de la resonancia de plasmones aumenta. El aumento es más pronunciado cuando las partículas aumentan de tamaño, hasta alcanzar $R=25$ nm. A partir de este valor de R , el cociente $I_{\text{Abs}}(\text{máx})/I_{\text{Abs}}(3 \text{ eV})$ crece más lentamente con n .

Ya hemos indicado la dificultad de obtener información sobre las nanopartículas a partir del espectro de absorción debido a los muchos factores que influyen en el perfil del mismo. Para el oro, al no poder definir claramente

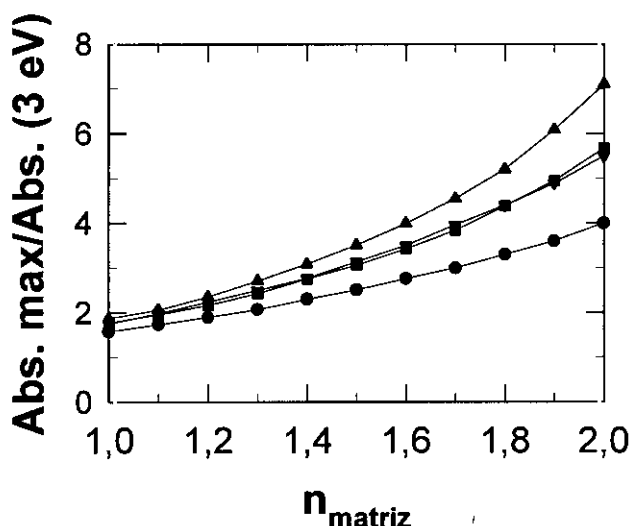


Figura 4.22 Cociente de la absorción en el máximo entre la absorción a 3 eV en función del índice de refracción de la matriz calculados según la teoría de Mie, para nanopartículas de oro de distintos radios: (●) 1 nm, (■) 5 nm, (▲) 10 nm, (▼) 20 nm

una anchura de la banda de resonancia debido al solapamiento con la contribución interbanda, el análisis se hace aún más complicado. El cociente $I_{\text{Abs}}(\text{máx})/I_{\text{Abs}}(3\text{ eV})$ puede ser de gran ayuda a la hora de estimar el tamaño de las nanopartículas ya que se trata de una medida relativa con un comportamiento muy monótono y que varía un factor 3 (aproximadamente) cuando las partículas crecen desde 5 nm hasta 40 nm de radio.

En todo el estudio realizado, se observa un cambio de comportamiento brusco cuando las partículas alcanzan los 20~25 nm de radio. Como se explicó en el caso de las nanopartículas de plata, la evolución del espectro de absorción con los tratamientos térmicos (esto es, con el tamaño de las nanopartículas) sí podría ser más revelador sobre el proceso de formación de las mismas y permitir una estimación más precisa (la desaparición del efecto del recorrido libre medio, la aparición de la banda debida al término cuadrupolar, etc). En el caso del oro podemos añadir que cuando las partículas presentes en el material se hacen mayores de 25 nm de radio, cambia bruscamente la evolución de las

características de la banda de resonancia (intensidad y desplazamiento del máximo de absorción fundamentalmente).

4.2.2.3 Distribuciones de tamaño de partículas

Como ya se ha indicado, al preparar estos materiales no se obtienen nanopartículas con un tamaño único sino una distribución de radios. Para estudiar el efecto que esta distribución puede tener sobre las propiedades de absorción del material, calculamos los espectros de absorción teóricos correspondientes a distribuciones centradas en 1, 5 y 25 nm, con distintas anchuras.

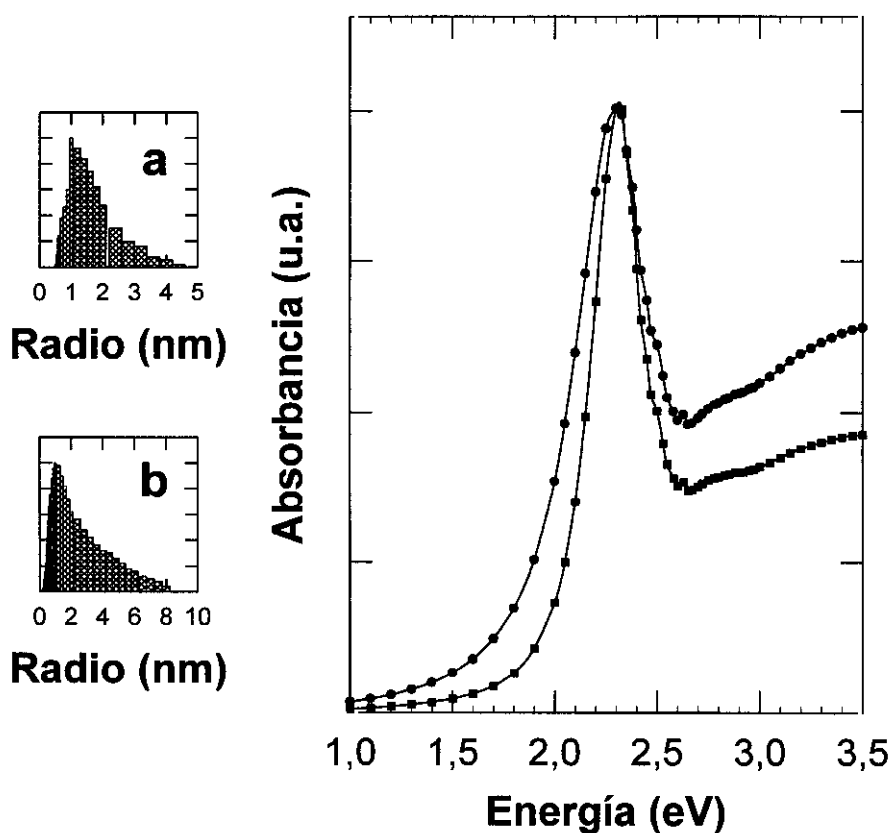


Figura 4.23 Espectros de absorción calculados según la teoría de Mie, para nanopartículas de oro para distribuciones de radio con máximo en 1 nm que se muestran en las figuras de la izquierda. El espectro de círculos corresponde a la distribución (a) y el de cuadrados a la distribución (b).

En la figura 4.23, se muestran los espectros normalizados correspondientes a distribuciones centradas en 1 nm. La posición del máximo de absorción no varía con la anchura de la distribución. Sin embargo, para la distribución más ancha se comprueba que la banda de absorción es mas estrecha. Este comportamiento es contrario al observado para las nanopartículas de plata.

Para la plata, la relación entre la anchura de la banda de resonancia y el radio de las partículas venía dada por $\Gamma_{Ag}(eV)=0,075+0,69/R(nm)$, mientras que para el oro tenemos $\Gamma_{Au}(eV)=0.16+0.60/R(nm)$. Por tanto, en el caso de la plata el efecto del recorrido libre medio es mas acusado ya que la pendiente de la recta

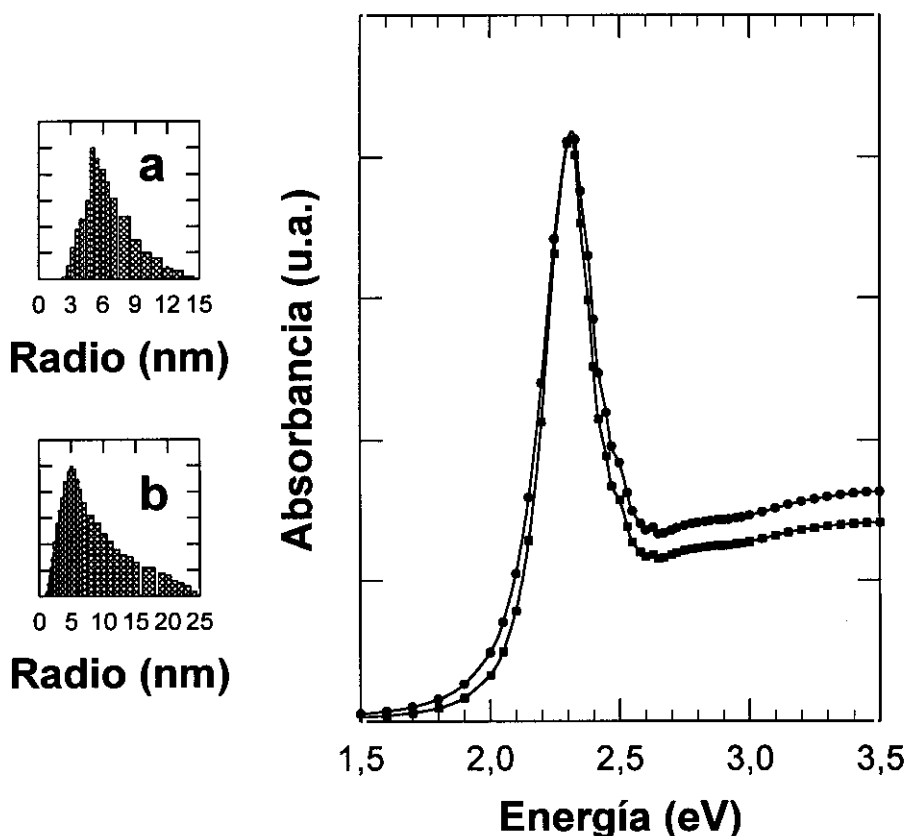


Figura 4.24 Espectros de absorción calculados según la teoría de Mie, para nanopartículas de oro con para las distribuciones de radio con máximo en 5 nm que se muestran en las figuras de la izquierda. El espectro de círculos corresponde a la distribución (a) y el de cuadrados a la distribución (b).

es mayor en comparación con la ordenada en el origen (al pasar el radio de ∞ a 1 nm, para la plata, Γ aumenta un factor 9, mientras que para el oro Γ sólo aumentaría un factor 3,75). Además en el caso del oro, parte de la banda de resonancia queda solapada por la absorción debida a las transiciones interbanda y esta contribución no se ve afectada por el efecto del recorrido libre medio. Por tanto en el caso del oro, al ensancharse la distribución de radios, las partículas más pequeñas no contribuyen a ensanchar la banda de una forma tan drástica. Por el contrario, al aumentar la presencia de partículas con tamaño mayor que el correspondiente al máximo de la distribución, la banda de absorción se estrecha.

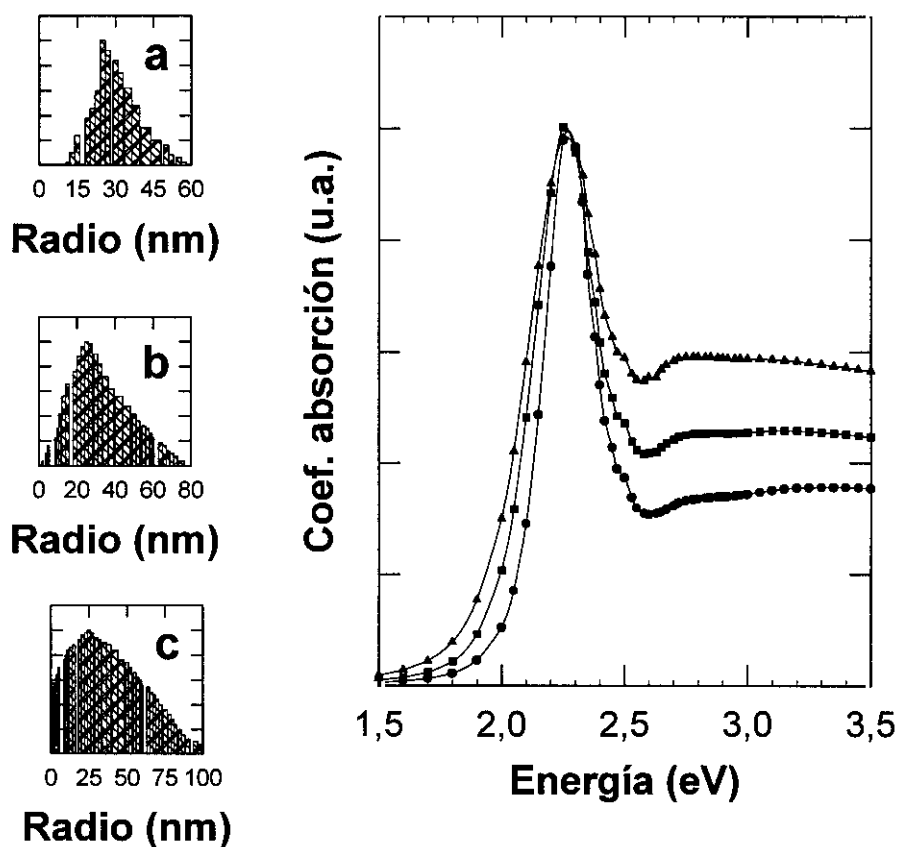


Figura 4.25 Espectros de absorción calculados según la teoría de Mie, para nanopartículas de oro para las distribuciones de radio con máximo en 25 nm que se muestran en las figuras de la izquierda. El espectro de círculos corresponde a la distribución (a), el de cuadrados a la distribución (b) y el de triángulos a la distribución (c).

Otro efecto de la distribución de radios de partículas es que modifica la absorción debida a las transiciones interbanda. Así, normalizando los espectros en el máximo de resonancia, se comprueba que la distribución de radios más estrecha (a) da lugar a la absorción más intensa en la cola definida para energías superiores a 2,5 eV.

Para las distribuciones de radio de partícula con el máximo en 5 nm y distintas anchuras que se presentan en la figura 4.24, apenas se observan diferencias. En general, el comportamiento es similar al observado para las distribuciones con el máximo en 1 nm, pero menos acusado. La distribución más ancha da origen a la curva de absorción más estrecha y a la absorción de transiciones interbanda (por encima de 2,5 eV) menos intensa. Tampoco en este caso se produce ningún desplazamiento del máximo de absorción. Al tratarse de partículas más grandes, el efecto del recorrido libre medio es aún menos pronunciado por lo que las diferencias son aún menores.

Los espectros de absorción correspondientes a las distribuciones de radio de partículas con el máximo en 25 nm muestran en la figura 4.25. En este caso, la banda de absorción más ancha corresponde también a la distribución más ancha. Este cambio de comportamiento respecto al observado en partículas más pequeñas puede explicarse de la siguiente forma. Cuando $R=25$ nm, ya no existe el efecto del recorrido libre medio que disminuya la anchura de la banda al aumentar las partículas. En este caso, las distribuciones se extienden sobre un intervalo de radios mucho mayor, y por tanto los máximos correspondiente a cada tamaño estarán en posiciones mas separadas (figura 4.15). Entonces la suma de todas las contribuciones da lugar a una curva aún más ancha. Asimismo, para las partículas con radio superior a los 50 nm aparece la banda de resonancia cuadrupolar. Aunque esta banda no se define claramente en el espectro de absorción al haber una gran variedad de tamaños de partículas, sí puede observarse como un hombro en torno a 2,5 eV.

En general, podemos decir que cuando tenemos una distribución de tamaños de partículas, el máximo de la distribución va a determinar la posición del máximo de absorción en el espectro, mientras que la forma de la distribución afecta al perfil de la misma (Γ y la absorción de las transiciones interbanda). El efecto del tipo de distribución es menos acusado para el oro que para la plata ya que el efecto del recorrido libre medio es mayor en la plata. Asimismo, la influencia de la anchura de distribución sobre el espectro de absorción no es siempre igual sino que depende del orden de magnitud del tamaño de las partículas. La tabla 4.2, resume el comportamiento del espectro de absorción en función de los parámetros característicos del espectro de absorción estudiados.

Partículas de Au en dielec.	Posición Máximo	Anchura (Γ)	Intensidad en el máximo	Area absorb.	Transiciones interbanda
Reducción Ag^+	Hacia menores energías	Aumenta	Aumenta	Aumenta	Depende del intervalo
Aumento R_{medio}	Depende del intervalo	Disminuye	Depende del intervalo	Disminuye levemente	Depende del intervalo
Dispersión de radios	No le afecta	Depende del intervalo	No le afecta	Depende del intervalo	Depende del intervalo
Aumento n_{dielec}	Hacia menores energías	Disminuye	Aumenta	Aumenta	Aumenta

Tabla 4.2 Efecto de los distintos procesos en las características de la curva de absorción de nanopartículas de oro.

4.3.-Modelo para la absorción de nanopartículas no esféricas

Como ya hemos indicado, la teoría de Mie tiene ciertas limitaciones por lo que se han formulado una gran cantidad de teorías para calcular la absorción óptica de nanopartículas metálicas en el seno de una matriz dieléctrica. Estas teorías son en

general muy complicadas desde el punto de vista matemático y difíciles de computar. Por ello nos hemos propuesto desarrollar un modelo simple y razonablemente manejable para el caso de los recubrimientos preparados por sol-gel. El análisis por microscopía electrónica de transmisión confirmó que en estos recubrimientos: (a) las nanopartículas tienen tamaños menores de 50 nanómetros (esto es, la aproximación dipolar es válida); (b) se encuentran distribuidas de forma relativamente homogénea por el material y (c) las partículas no son perfectamente esféricas. Estas serán las condiciones que impondremos para el desarrollo del modelo teórico.

En las secciones anteriores se ha visto que para partículas muy pequeñas en comparación con la longitud de onda de la radiación incidente, no es necesario considerar todos los términos de la serie de Mie, sino que podemos quedarnos únicamente con el primer término, lo que constituye la *aproximación dipolar*. En estas condiciones la expresión que resulta de la teoría de Mie se simplifica notablemente.

Existen una serie de teorías para el cálculo de la absorción de nanopartículas en las que el sistema no homogéneo matriz-partículas es sustituido por otro material homogéneo cuyo comportamiento eléctrico viene descrito por una función dieléctrica promedio. Estas teorías reciben el nombre de *teorías de función dieléctrica efectiva* [1,47-60]. Maxwell-Garnett desarrolló una teoría de función dieléctrica efectiva que considera además el efecto de la interacción dipolar entre las partículas (efecto que no viene incluido en la teoría de Mie). En el caso de partículas pequeñas (siempre en comparación con la longitud de onda de la radiación) esta teoría llega al mismo resultado que la aproximación dipolar en la teoría de Mie.

Pese a que la introducción de nanopartículas no esféricas dentro de la teoría de Mie resulta compleja [61], sí hemos podido desarrollar un modelo basado en la teoría de Maxwell-Garnett que incluye los efectos debidos a que las partículas

no sean esféricas y la posible heterogeneidad en la distribución de las nanopartículas.

En la siguiente sección, se explica en que consiste la *aproximación dipolar* para presentar posteriormente el modelo propuesto para nanopartículas no esféricas. Por último, los resultados de este modelo son comparados con resultados experimentales de nanopartículas de oro en distintas matrices.

4.3.1 Aproximación dipolar.

Como hemos visto, según la teoría de Mie, la absorción óptica de un material viene dada por una serie (ecuaciones 1-3). Cada término de esta serie corresponde al desarrollo multipolar de la carga de los electrones de conducción de la partícula. Cuando el tamaño de las partículas es muy pequeño en comparación con la longitud de onda de la radiación incidente ($R \gg \lambda$) el campo electromagnético de la onda será aproximadamente uniforme en toda la partícula y todos los electrones de la partícula oscilarán en fase como se muestra en la figura 4.26. En este caso, la partícula puede ser descrita por un dipolo. Por el contrario, si el tamaño de la partícula es comparable con la longitud de onda de la radiación incidente, el campo electromagnético en el interior no puede considerarse uniforme y la carga de la partícula no puede describirse por un dipolo sino que son necesarios más términos del desarrollo multipolar, es decir, en la teoría de Mie necesitamos varios términos de la serie en las ecuaciones 1-3.

La *aproximación dipolar*, consistente en quedarnos sólo con el primer término de la serie, será válida cuando $R \gg \lambda$. Además, el argumento de las funciones de Bessel-Ricatti que aparecen en el cálculo de los coeficientes de Mie,

$(mx = \frac{2\pi mR}{n_m \lambda})$ es muy pequeño y dichas funciones admiten un desarrollo de

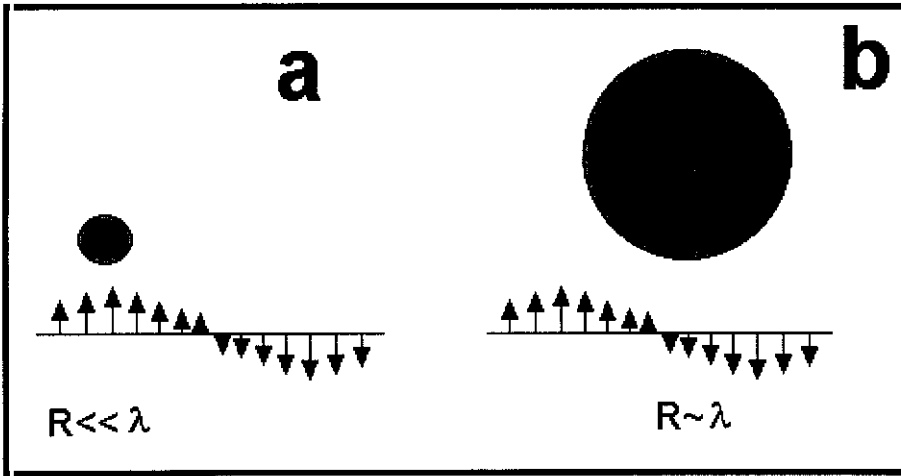


Figura 4.26. Ondas electromagnéticas propagándose a través de un material dieléctrico con partículas metálicas. Si el tamaño de la partícula es pequeño en comparación con la longitud de onda de la radiación incidente (a), el campo eléctrico en el interior se puede suponer constante y la partícula puede ser descrita por un dipolo (aproximación dipolar). Si el tamaño de la partícula es comparable con la longitud de onda de la radiación (b), existen efectos de retardo y se necesitan más términos del desarrollo multipolar para describir la partícula

Taylor en torno al cero. Entonces, la expresión de la absorción pasa a ser

$$\sigma_{abs}(\omega) = \sigma_0 \frac{\omega \varepsilon_2(\omega)}{(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2(\omega))^2} \quad (16)$$

siendo $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ la función dieléctrica del metal, ε_m la constante dieléctrica de la matriz y σ_0 una constante que depende del metal.

4.3.2 Modelo para la absorción de nanopartículas no esféricas.

Para una partícula metálica de forma elipsoidal dentro de una matriz dieléctrica, el vector de polarización \mathbf{P} , sólo será paralelo al campo eléctrico aplicado \mathbf{E}_{ext} , cuando éste último lleve la dirección de un eje principal. En este caso, la polarizabilidad de la partícula viene dada por un tensor, que en el sistema de ejes principales del elipsoide es diagonal y vale:

$$\alpha_i = \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + \beta_i (\varepsilon - \varepsilon_m)} \quad (17)$$

donde $R \equiv \sqrt{abc}$ es el radio medio de la partícula (siendo a , b , y c los semiejes de elipsoide), ε la función dieléctrica compleja del metal y ε_m la constante dieléctrica de la matriz (tomando $\varepsilon_0=1$) [61]. β_i es un parámetro que depende de la forma de la partícula. En el caso de partículas esféricas $\beta_i=1/3$ y la ecuación anterior se convierte en:

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{2\varepsilon_m + \varepsilon} \quad (18)$$

Si el campo externo aplicado no es paralelo a un eje principal o la partícula no tiene forma elipsoidal, el vector de polarización \mathbf{P} , no será en general paralelo a \mathbf{E}_{ext} .

Para un conjunto de pequeñas partículas metálicas (pequeñas partículas significa aquí que la aproximación dipolar es válida) dispersas y orientadas aleatoriamente en una matriz dieléctrica, podemos suponer que las componentes del vector polarización perpendiculares al campo eléctrico aplicado se hacen cero en promedio. Entonces macroscópicamente, \mathbf{E}_{ext} y \mathbf{P} sí serán paralelos y la polarizabilidad media de cada partícula vendrá dada por:

$$\alpha = \frac{4\pi R (\varepsilon - \varepsilon_m)}{3(1 + \beta(\varepsilon - \varepsilon_m))} \quad (19)$$

El campo eléctrico local que actúa sobre una nanopartícula, será la suma del campo eléctrico externo aplicado (\mathbf{E}_{ext}), más el producido por el resto de partículas (\mathbf{E}_{par}).

$$E_{loc} = E_{ext} + E_{par} \quad (20)$$

Para calcular el campo eléctrico procedemos como en el modelo de Lorentz [61,62], separando el material en dos partes mediante una esfera imaginaria (la esfera de Lorentz) con un radio lo suficientemente grande en comparación con la distancia media entre partículas de las partículas. El campo eléctrico sobre una partícula E_{par} viene entonces dado por:

$$E_{par} = \frac{P}{3\epsilon_m} + \sum_j \frac{1}{4\pi\epsilon_m} \left[\frac{3(p_j \cdot r_{ji})r_{ji}}{r_{ji}^5} - \frac{p_j}{r_{ji}^3} \right] \quad (21)$$

donde P es el vector de polarización debido a la presencia de nanopartículas en el material, $r_{ij} = r_i - r_j$ el vector desde el centro de la partícula j al centro de la partícula i , y p_j el momento dipolar de la partícula j . El sumatorio se extiende a todas las partículas dentro de la esfera de Lorentz y representa el campo eléctrico que crean las nanopartículas metálicas que se encuentran dentro de la misma sobre la partícula que está en el centro. El primer término representa en campo eléctrico creado por las partículas situadas fuera de la esfera y que no tienen que ser consideradas individualmente sino que pueden ser descritas como un medio continuo.

Si el campo externo aplicado tiene la dirección del eje x y los dipolos están orientados aleatoriamente, podemos considerar todos los campos macroscópicos dicha dirección. En ese caso, el módulo el vector E_{par} viene dado por:

$$E_{par} = \frac{P}{3\epsilon_m} + \sum_j \frac{1}{4\pi\epsilon_m} \left[\frac{3x_{ji}^2 \cdot p_j}{r_{ji}^5} - \frac{p_j}{r_{ji}^3} \right] \quad (22)$$

donde x_{ij} es la componente x del vector r_{ji} . Definiendo ahora los parámetros

$$\delta_j \equiv \frac{p_j}{P} \quad \text{y} \quad K \equiv \sum_j \left[\frac{3x_{ji}^2}{r_{ji}^5} - \frac{1}{r_{ji}^3} \right] \delta_j$$

la ecuación (22) puede reescribirse como:

$$E_{par} = \left(\frac{1}{3\bar{\epsilon}_m} + \frac{K}{4\pi\epsilon_m} \right) P \quad (23)$$

La polarización debida a las partículas metálicas viene relacionada con la polarizabilidad de las mismas según $P=N\alpha E_{loc}$, siendo N el número de partículas por unidad de volumen en la matriz dieléctrica. Sustituyendo ahora las expresiones para E_{par} y E_{loc} en la ecuación (23) y operando se obtiene:

$$P = \frac{N\alpha}{1 - N\alpha\gamma} E_{ext} \quad (24)$$

donde el parámetro γ ha sido definido como:

$$\gamma \equiv \frac{1}{3\epsilon_m} + \frac{K}{4\pi\epsilon_m} \quad (25)$$

El conjunto formado por las nanopartículas metálicas en el seno de la matriz dieléctrica puede ser descrito mediante una función dieléctrica efectiva $\epsilon_{ef}(\omega)$ que se polarizara igual que el material compuesto. La condición que debe cumplir esta función efectiva será: $P=(\epsilon_{ef}\epsilon_m)E_{ext}$ y sustituyendo esta expresión en la ecuación (24):

$$\epsilon_{ef} = \epsilon_m + \frac{N\alpha}{1 - N\alpha\gamma} \quad (26)$$

Utilizando la expresión para la polarizabilidad α , dada por (19) y separando las partes real e imaginaria de la función dieléctrica efectiva:

$$\text{Re}(\epsilon_{ef}) = \epsilon_{ef1} = \epsilon_m + \frac{AC + BD}{C^2 + D^2} \quad (27)$$

$$\text{Im}(\epsilon_{ef}) = \epsilon_{ef2} = \frac{BC - AD}{C^2 + D^2} \quad (28)$$

donde los parámetros A, B, C y D vienen dados por:

$$A=f(\varepsilon_1-\varepsilon_m)$$

$$B=f\varepsilon_2$$

$$C=\varepsilon_m+\beta(\varepsilon_1-\varepsilon_m)-\gamma f(\varepsilon_1-\varepsilon_m)$$

$$D=\beta\varepsilon_2-f\gamma\varepsilon_2$$

siendo f la fracción de volumen de metal en el material.

Para el caso de partículas esféricas, el parámetro β toma el valor $1/3$ y si las nanopartículas se encuentran perfectamente distribuidas formando una red, $K=0$ [62]. Sustituyendo estos valores en las expresiones anteriores se obtiene el modelo de MG, que es equivalente al de Genzel-Martin para el caso de partículas metálicas en una matriz dieléctrica [47,48].

A partir de la función dieléctrica efectiva, la absorción del material viene dada por [1,63]:

$$\sigma(\text{cm}^{-1})=7,16\cdot 10^4\cdot E(\text{eV})\sqrt{-\varepsilon_{ef1}+\sqrt{\varepsilon_{ef1}^2+\varepsilon_{ef2}^2}} \quad (29)$$

Los nuevos parámetros β y K introducidos en la teoría permitirán el estudio del efecto de las pequeñas desviaciones de esfericidad y distribución homogénea de las nanopartículas sobre la absorción óptica del material. Pese a que en este modelo, la constante dieléctrica efectiva no depende directamente del radio de las partículas ya hemos comentado que en este intervalo de radios el principal efecto del tamaño de las partículas sobre las propiedades ópticas del material es la variación de la función dieléctrica debido al efecto del recorrido libre medio.

Como se ha explicado en la sección 4.1.1, se ha propuesto recientemente una expresión para el cálculo la función dieléctrica de pequeñas nanopartículas metálicas considerando el efecto del recorrido libre medio y las desviaciones respecto del modelo de Drude-Sommerfeld [20]. Por tanto, al utilizar esta expresión para el cálculo de la constante dieléctrica, se incluye el efecto del tamaño de las nanopartículas en el modelo.

Utilizando el modelo descrito, se calcularon las curvas de absorción correspondientes a nanopartículas de Au en el seno de una matriz de dieléctrica, en función del radio de las partículas (R), la constante dieléctrica del medio (ϵ_m), la geometría de las nanopartículas (β) y la homogeneidad en su distribución (K). Para ello se obtuvieron las curvas de absorción variando uno de los parámetro, y manteniendo los demás fijos.

La figura 4.27 muestra los espectros de absorción correspondientes partículas de oro de distintos radios en el intervalo comprendido entre 3 a 20 nm, en una matriz de sílice ($\epsilon_m=2,16$; $\beta=1/3$, $K=0$). Al igual que en los cálculos

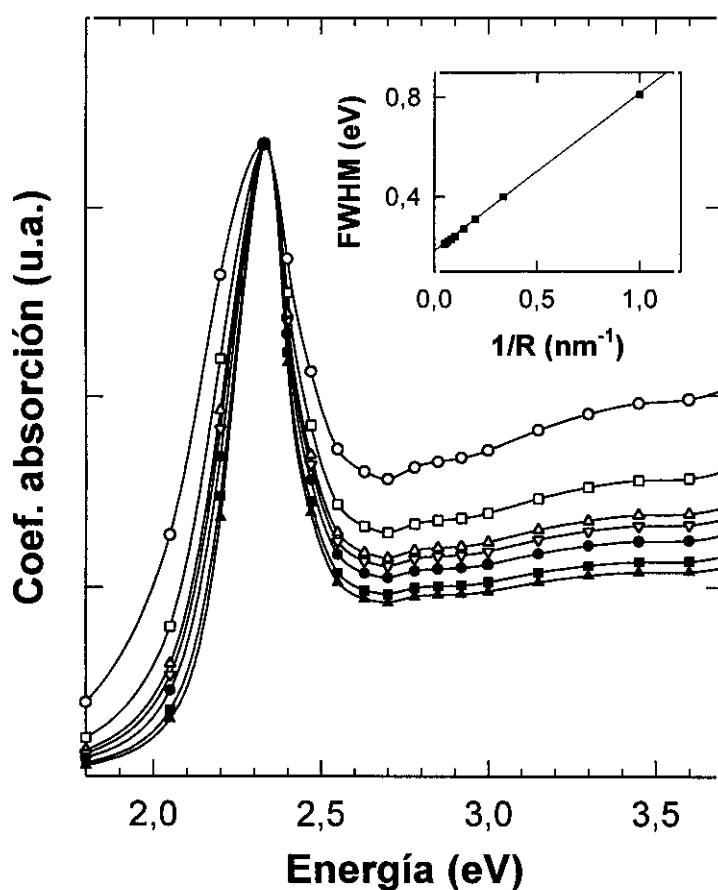


Figura 4.27 Espectros de absorción correspondientes a nanopartículas de oro (5% mol) en una matriz de sílice ($\epsilon_m=2.1609$) calculados según el modelo propuesto con los valores $\beta=1/3$ y $K=0$.

realizados utilizando la teoría de Mie, la FWHM de la banda de resonancia, Γ , disminuye a medida que aumenta el tamaño de las partículas. También en este caso, Γ se pudo ajustar a una relación lineal de la forma $\Gamma = a + b/R$. En esta ocasión los valores de los parámetros resultaron ser $a=0,18$ eV y $b=0,63$ eV. Estos valores son muy similares a los obtenidos mediante la teoría de Mie ($a=0,16$ eV y $b=0,60$ eV·nm) lo que confirma la equivalencia de ambas teorías en el intervalo de validez de la aproximación dipolar. Asimismo, al aumentar el tamaño de las partículas metálicas, se incrementa la absorción para energías superiores a 2,75 y que son debidas a las transiciones interbanda.

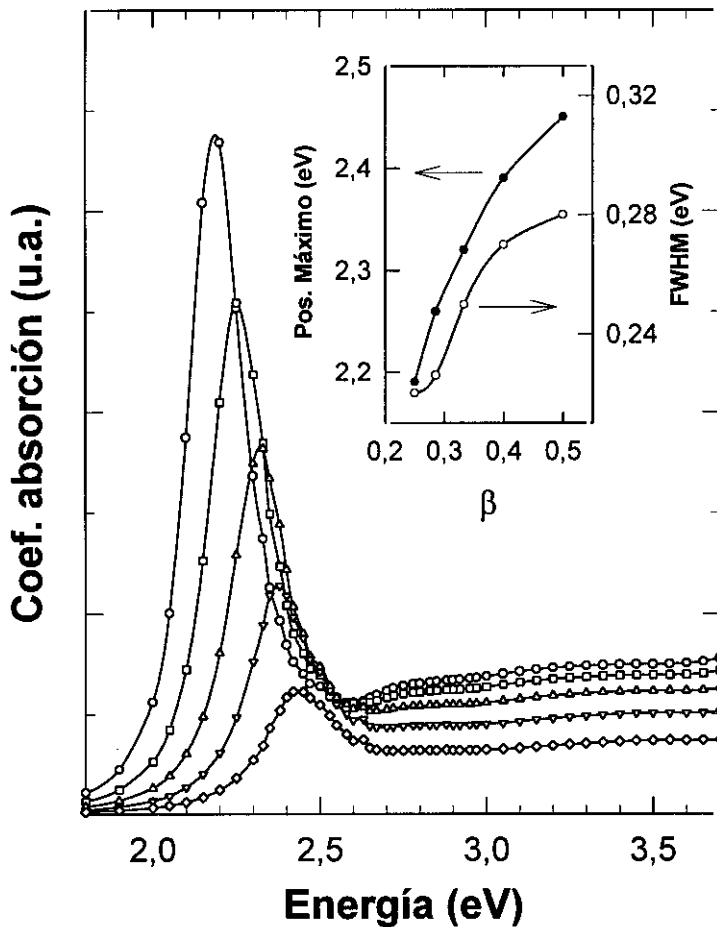


Figura 4.28 Espectros de absorción correspondientes a nanopartículas de oro (5% mol) de 10 nm de radio, en una matriz de sílice ($\epsilon_m=2.1609$) calculados según el modelo propuesto con $K=0$ y para distintos valores del parámetro β : (○) 1/4; (◻) 1/3,5; (△) 1/3; (∇) 1/2,5; (◇) 1/2.

La figura 4.28 muestra el espectro de absorción correspondiente a partículas de Au de 15 nm de radio en una matriz de sílice calculado para distintos valores del parámetro β entre $\frac{1}{4}$ y $\frac{1}{2}$ ($R=15$ nm ; $\epsilon_m=2,16$, $K=0$). Como se puede observar, la posición del máximo, el perfil de la curva de absorción y su intensidad, dependen claramente de dicho parámetro. El máximo de absorción se desplaza hacia mayores energía (de 2,19 eV a 2,41 eV) a medida que β aumenta. La anchura de la banda Γ , muestra una leve tendencia a disminuir con el parámetro β , pasando de 0,26 eV a 0,23 eV cuando β pasa de $\frac{1}{4}$ a $\frac{1}{2}$. La intensidad de la banda de absorción disminuye a medida que aumenta el valor de β . Esta disminución es más acusada para la absorción correspondiente a las transiciones interbanda (por encima de 2,5 eV).

Para evaluar el efecto que el parámetro K pudiera tener sobre los espectros se hicieron una serie de cálculos previos. Inicialmente y con objeto de determinar los valores de K esperados, realizamos la siguiente simulación: Se tomó un volumen esférico y se colocaron en el interior aleatoriamente 200 nanopartículas imponiendo únicamente la condición de que la distancia entre dos cualesquiera de ellas fuera siempre mayor de $2R$. El radio de las partículas se calculó para obtener una concentración de metal en el material del 5% mol. A continuación, a cada partícula se le asignó también de forma aleatoria un momento dipolar p_j entre 0 y $2P/N$ para tener en cuenta el hecho de que no todas las partículas tienen necesariamente el mismo momento dipolar, debido a su tamaño, geometría y orientación. El valor de K se calculó a continuación según la ecuación 24. Tras repetir la simulación 250 veces se obtuvo la distribución de valores de K que se muestra en el detalle de la figura 4.29a. Los valores esperados de K , para la concentración indicada de oro se encuentran entre -10 y 10. En la figura 4.29a, se presentan las curvas de absorción calculadas para nanopartículas esféricas ($\beta=1/3$, $R=15$ nm, $\epsilon_m=2,16$) para estos valores de K . Como se puede apreciar, el efecto de K en el espectro es insignificante, sobre todo si se compara con el efecto que produce el parámetro geométrico β .

La pequeña influencia del parámetro K en el espectro de absorción es debida a la baja concentración de metal en el material. En el caso de tener una

mayor concentración de metal, el histograma de valores esperados de K se ensancharía. En la figura 4.29b se muestran los espectros de absorción correspondientes a valores de K en el intervalo de -100 a 100 . Los valores positivos de K producen un espectro más intenso, que queda desplazado hacia menores energías, mientras que cuando K resulta negativo, la intensidad de la absorción disminuye y el máximo se desplaza

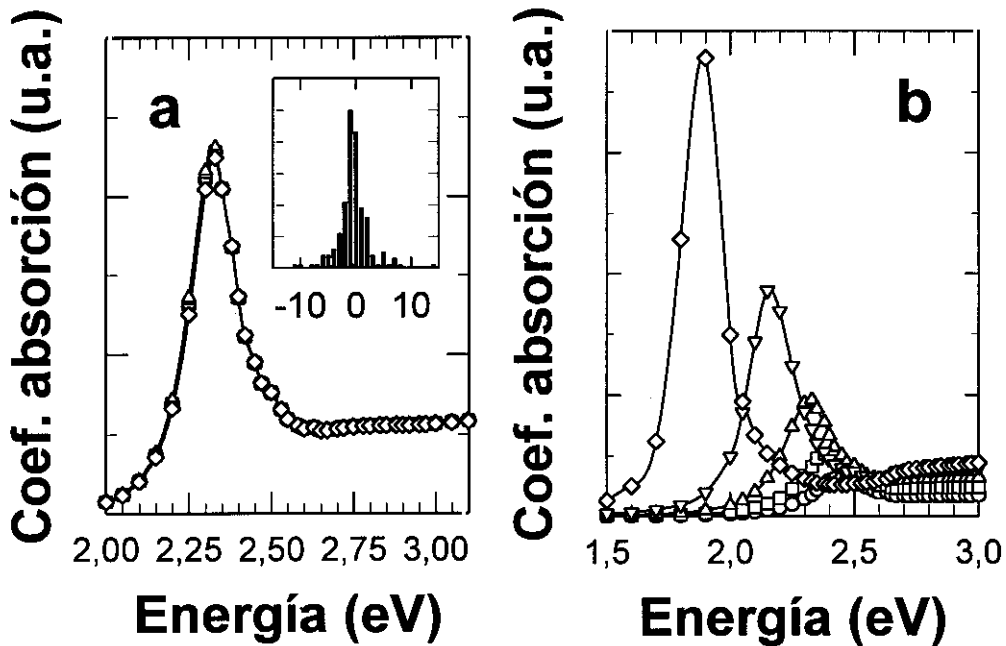


Figura 4.29 (a) Espectros de absorción correspondientes a nanopartículas de oro (5% mol) de 10 nm de radio, en una matriz de sílice ($\epsilon_m=2.1609$) calculados según el modelo propuesto con $b=1/3$ y para distintos valores del parámetro K : (\circ) -10 ; (\square) -5 ; (Δ) 0 ; (∇) 5 ; y (\diamond) 10 . En el detalle se dan los valores de K obtenidos según la simulación descrita en el texto. (b) El mismo tipo de espectro para otros valores de K : (\circ) -100 ; (\square) -50 ; (Δ) 0 ; (∇) 50 ; y (\diamond) 100

hacia mayores energías. Como ya hemos indicado, si las partículas se ordenaran perfectamente en una red tendríamos $K=0$, por lo que el valor absoluto de K se puede considerar como una medida del grado de ordenación de las partículas. Por tanto, al aumentar el desorden del material, tendríamos una mayor dispersión de

valores de K (el histograma se haría más ancho), lo que en promedio desplazaría la banda de absorción hacia menores energías. Este comportamiento es el mismo obtenido por Liebsch y Persson [49] utilizando un modelo de red gaseosa en el que suponen que las partículas se encuentran dentro de la matriz formando red con vacantes.

Para completar este estudio se analizó también el efecto de la constante dieléctrica de la matriz sobre el espectro de absorción. La figura 4.30 muestra los espectros correspondientes a partículas de Au esféricas distribuidas homogéneamente por el material ($R=15$, $\beta=1/3$, $K=0$). A medida que ϵ_m aumenta, el máximo de absorción se desplaza hacia menores energías. Este es el mismo comportamiento que se obtuvo utilizando la teoría de Mie (sección 4.2.2.3) lo que corrobora una vez mas la equivalencia de ambas teorías en el intervalo de validez de la aproximación dipolar.

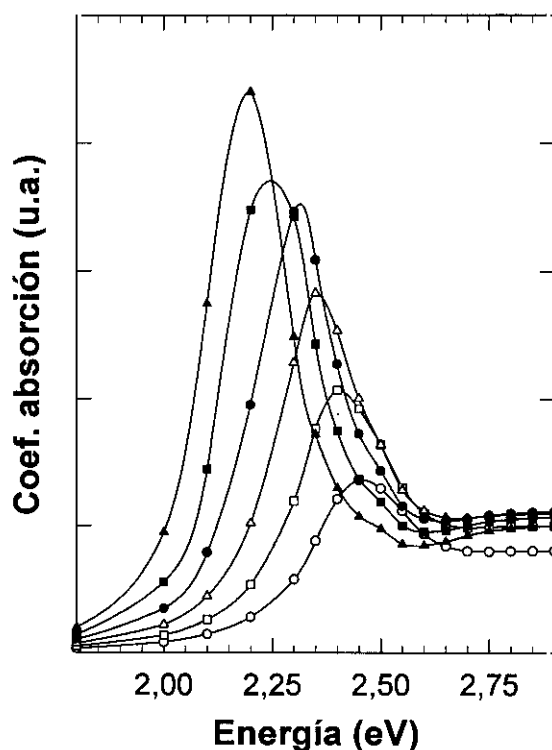


Figura 4.30 Espectros de absorción correspondientes a nanopartículas de oro (5% mol) de 10 nm de radio, calculados según el modelo propuesto con $K=0$ y para distintos $\beta=1/3$ para distintos valores de ϵ_m : (○) 1.5; (□) 2; (△) 2.5; (●) 3; (■) 3.5; (▲) 4.

A tenor de los resultados obtenidos podemos concluir que la geometría de las nanopartículas puede modificar notablemente la posición y el perfil de la banda de resonancia de Mie. Por tanto, al analizar el espectro de absorción con objeto de obtener información sobre las nanopartículas presentes en el material no sólo debemos considerar el efecto de las distribuciones de tamaño de las partículas sino también su geometría. Mas concretamente, cuando tengamos partículas con un radio superior a los 10 nm, en los que el efecto del recorrido libre medio apenas es perceptible, la geometría de las partículas sí puede determinar en mayor medida el perfil de la banda de absorción. Los resultados obtenidos con el modelo geométrico aquí propuesto, han sido comparados con medidas experimentales de nanopartículas de oro en diversos medios que se presentan a continuación.

4.3.3 Comparación con resultados experimentales

A) Nanopartículas de oro en recubrimientos de sílice preparados por sol-gel.

Como ya se ha indicado en el capítulo anterior (sección 3.4.2), las micrografías de los recubrimientos de sílice con 5% mol de Au confirman que la mayoría de las partículas tienen un radio superior a los 10 nm por lo que la función dieléctrica de estas partículas es prácticamente la del oro masivo. La figura 4.31 muestra el espectro de absorción experimental junto con el calculado según la teoría de Maxwell-Garnett. Como se puede observar, existen notables diferencias entre ambos espectros en la anchura de la banda y la intensidad de la absorción debida a las transiciones interbanda. Las micrografías de estos recubrimientos mostraron la existencia de dos tipos de partículas en el material: unas pequeñas con geometría esférica, junto con otras partículas más grandes que empezaban a poligonizarse. Teniendo en cuenta esta distribución bimodal de partículas, se puede obtener un buen ajuste entre los datos experimentales y el cálculo teórico asumiendo que en el material hay dos tipos de nanopartículas para

las cuales el parámetro geométrico β toma los valores $1/3$ (esféricas) y $1/2$, como se ve en la figura 4.31.

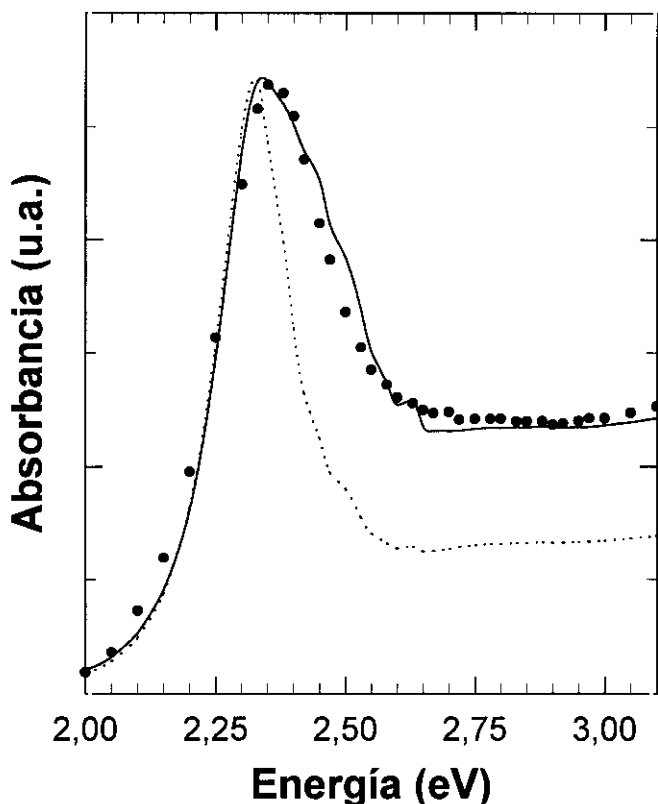


Figura 4.31: Espectro de absorción experimental (●) correspondiente a un recubrimiento de 5% Au. La línea a trazos corresponde al ajuste según la teoría de MG y la línea continua a un ajuste según el modelo propuesto como se explica en el texto.

B) Nanopartículas de oro en una película de alúmina preparada por sol-gel.

Hosoya y colaboradores, han publicado [64] medidas experimentales de las curvas de absorción para películas de alúmina con nanopartículas de oro preparadas por sol-gel. Las partículas obtenidas se encuentran distribuidas homogéneamente por la película como pudo confirmarse mediante MET. En las películas densificadas a 800 °C aparecen dos tipos de nanopartículas: unas

nanopartículas con un radio aproximado de 5 nm que son las mas frecuentes, junto con algunas otras partículas con un tamaño dos o tres veces superior. Como muestra la figura 4.32 el calculo de la absorción realizado con la teoría de

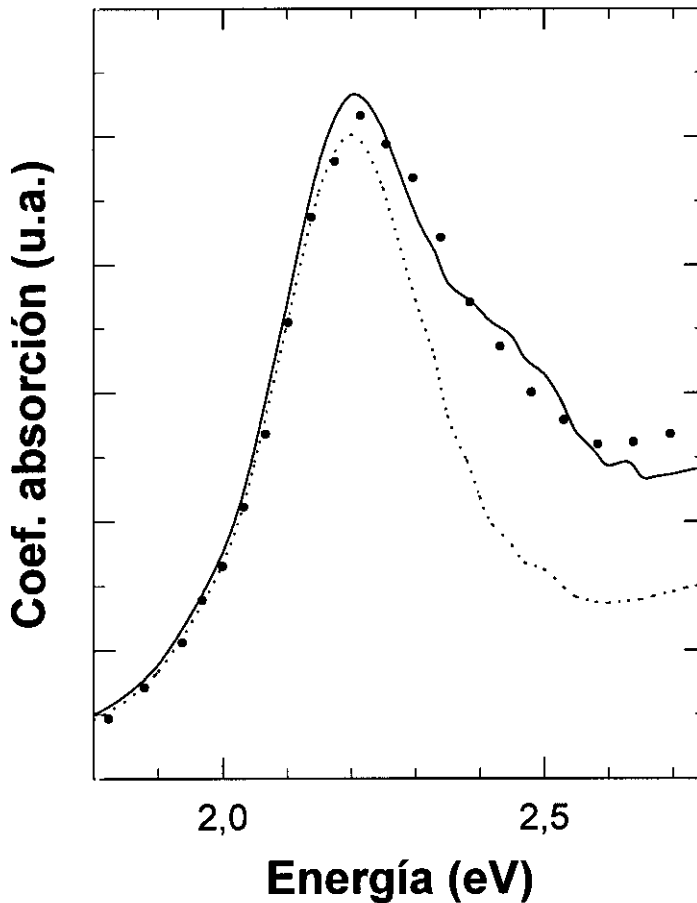


Figura 4.32: Espectro de absorción experimental (●) correspondiente a una película de Al_2O_3 con Au. La línea a trazos corresponde al ajuste según la teoría de MG y la línea continua a un ajuste según el modelo propuesto como se explica en el texto.

Maxwell-Garnett para nanopartículas de 5 nm, reproduce correctamente la posición del máximo de absorción pero no concuerda la anchura Γ , (que es mayor en el espectro experimental) ni la intensidad relativa de la absorción debida a las transiciones interbanda aunque se haya considerado el efecto del recorrido libre medio. De acuerdo con los datos de Hosoya [64] propusimos que el 95.6% de las

partículas fueran esféricas ($b=1/3$) con un radio de 5 nm, mientras que el 4.4% restantes tuvieran un radio de 25 nm y una forma claramente no esférica ($\beta=1/1,6$). Esta última suposición parece razonable ya que es bien conocido que las nanopartículas de oro, al crecer tienden a adquirir formas poligonales, desviándose de la forma esférica que tienen durante sus primeras etapas de crecimiento [65,67]. En este caso, la curva de absorción experimental sí puede ser ajustada satisfactoriamente a la calculada utilizando el modelo propuesto.

C) Nanopartículas de oro en un monolito sílice preparado por sol-gel.

Por último utilizamos los datos de Yawaza *et al* [65] para comprobar la validez del modelo. En este caso, se trata de un monolito de sílice con nanopartículas de oro (con una concentración entre el 1% y 5% en peso) preparados por sol-gel. A partir de micrografías de MET, observaron que el tamaño de las partículas estaba en torno a los 50 nm de diámetro. Por tanto, podemos utilizar la función dieléctrica del oro masivo para realizar nuestros cálculos. La figura 4.33 muestra el espectro experimental junto con el obtenido mediante la teoría de Maxwell-Garnett, que vuelve a infravalorar la anchura de la banda así como la absorción debida a las transiciones interbanda. Como se muestra en la misma figura, se obtiene un mejor ajuste utilizando el modelo aquí propuesto. En este caso, asumimos una distribución de geometrías para las nanopartículas que da lugar a valores del parámetro β en el intervalo de 1/5,5 a 1/1,5. Pese a que en esta ocasión hemos utilizado una mayor cantidad de valores de β , el ajuste no resulta tan bueno, como en los anteriores casos. Esta diferencia puede ser explicada en base al tamaño de las partículas, de 50 nm diámetro, lo que las sitúa en el límite de validez de la aproximación dipolar y por tanto, del modelo propuesto. Así, efectos no considerados en el modelo (efectos de retardo, o agregación de partículas) pueden adquirir relevancia, lo que daría lugar a un peor ajuste.

Estos resultados indican que las diferencias entre los resultados experimentales y la teoría de Maxwell-Garnett, pueden ser explicados en función de la geometría de las partículas (especialmente cuando la concentración de partículas es baja). Numerosos estudios sobre nanopartículas de oro en distintas matrices, han mostrado que cuando estas partículas crecen tienden a adquirir

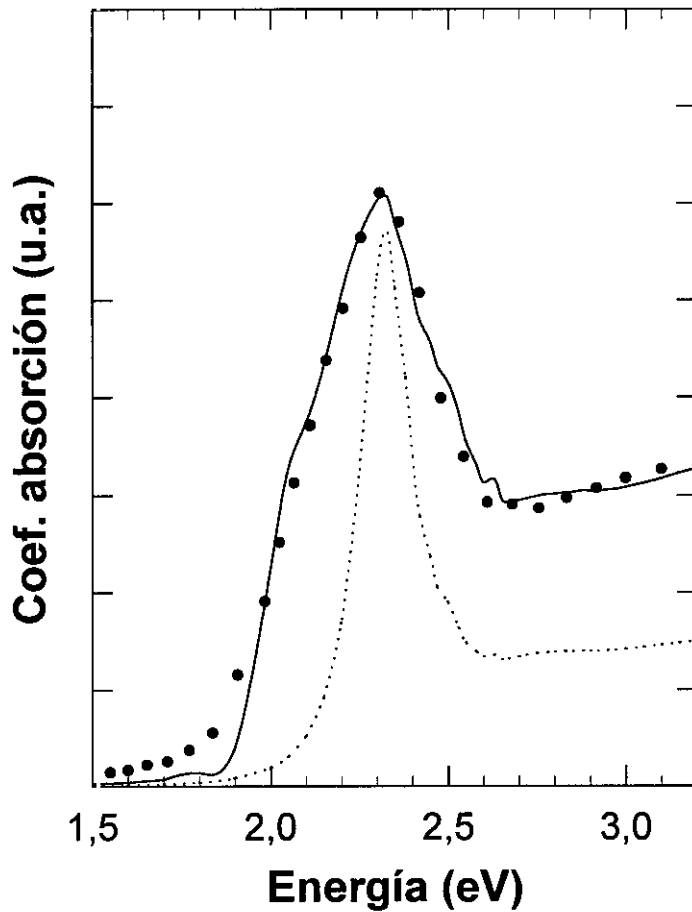


Figura 4.33: Espectro de absorción experimental (●) correspondiente a un monolito de SiO₂ con Au. La línea a trazos corresponde al ajuste según la teoría de MG y la línea continua a un ajuste según el modelo propuesto como se explica en el texto

formas poligonales [65,67]. Este comportamiento puede modificar el perfil de la banda de absorción haciéndola más ancha debido a las distintas geometrías que

adquieran las partículas. Para nanopartículas pequeñas, es el efecto del recorrido libre medio y por ende el tamaño de las nanopartículas, el que determina mayoritariamente Γ , mientras que para partículas más grandes, la geometría de las partículas puede tener una mayor influencia en el perfil de la banda de absorción debido a la poligonización. Así, el modelo propuesto puede resultar muy útil para estudiar hasta que punto la desviación de los cálculos realizados respecto a las medidas experimentales pueden deberse a la geometría de las partículas.

4.4 Conclusiones.

Los resultados obtenidos utilizando la teoría de Mie, confirman que existe una conexión muy directa entre las características de las nanopartículas metálicas y la curva de absorbancia del material. Se ha comprobado que además del tamaño de las nanopartículas existen otra serie de parámetros que tienen una influencia muy clara en las propiedades de absorción del material como son el índice de refracción de la matriz, el tipo de distribución de partículas que tengamos, la geometría de las partículas y la homogeneidad en su distribución dentro de la matriz. La curva de absorción del material es el resultado final de todos estos factores (y algunos más) por lo que no es posible determinar unívocamente el tamaño de las nanopartículas, a partir de las medidas de la posición del máximo de absorción, o la anchura de la banda únicamente.

Sin embargo, esto no quiere decir que no se pueda obtener cierta información a partir de la curva de absorción del material, sobre el tipo de nanopartículas que se encuentran en el interior. Así, considerando la posición del máximo, la anchura de la curva, la intensidad de las transiciones interbanda y el área de la curva, si se puede realizar una estimación sobre el tamaño de las nanopartículas (o al menos acotarlo). Este análisis resulta especialmente interesante al estudiar los cambios producidos por los tratamientos térmicos sobre la curva de absorción del material, ya que la tendencia a variar los citados parámetros es más fácilmente identificable, como se explica en las tablas 4.1 y 4.2.

El modelo propuesto para el cálculo de la absorción de nanopartículas no esféricas parece funcionar correctamente. Para el caso de partículas distribuidas de forma inhomogénea por el material, se obtienen los mismos resultados que otros estudios realizados siguiendo un camino totalmente distinto. Asimismo, al comparar las predicciones de dicho modelo con resultados experimentales se mejoran los ajustes obtenidos mediante la teoría de MG, siempre dentro de su límite de validez: partículas pequeñas en comparación con la longitud de onda de la luz (régimen de *aproximación dipolar*) y ausencia de aglomerados nanopartículas.

4.5 Referencias

- 1-. U. Kreibig y M Vollmer, “*Optical properties of metal clusters*” editado por Springer-Verlag en *Springer Series in Material Science* **25** (1995) Berlin.
- 2.H.C. V.d. Hulst “*Light scattering by small particles*” editado por Willey (1957) New York.
- 3-. G. Mie, *Ann. Phys.* **25** (1908) p.377
- 4-. P. Mazzoldi, G. W. Arnold, G. Battaglin, F. Gonella y R. F. Haglund, *J. Nonlin. Opt. Phys. and Mater.* **5** (1996) p. 285
- 5-.S. E. Paje, J. Llopis, M. A. Villegas y J. M. Fernandez Navarro, *Appl. Phys. A* **63** (1996) p.431
- 6-. M. A. Villegas, J. M. Fernandez Navarro, S. E. Paje y J. Llopis, *Phys. Chem. Glasses* **37** (1996) p.248
- 7-. J. P. Marton y J.R. Lemon, *J. Appl. Phys* **44**, p.3953 (1973)
- 8-. A. Chatterjee y D. Chakravorty, *J. Mat. Sci.* **27** (1992) p.4115
- 9-.U. Kreibig, *J. Phys. F: Metal Phys.* **4** (1974) p.999
- 10-. A. Liebsch y B.N. J. Persson, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16** (1983) p. 5375
- 11-. F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis y U. Kreibig, *Appl. Phys. A* **47**, (1988) p.347
- 12-. E. A. Bondar, *Opt. and Spect.* **80** (1996) p.78
- 13-. K. Kadono, T. Sakaguchi, M. Miya, J. Matsuoka, T. Fukumi y H. Tanaka , *J. Appl. Phys.* (1993) p.61
- 14-. J. Turkevich, *Gold Bull.* **18** (1985) p.86 y p.125
- 15-. N.G. Khlesbtsov, V. A. Bogatyrev, L. A. Dykman y A. G. Melnikov
- 16-. S. K. Ma y J. T. Lue, *Solid State Comm.* **97** (1996) p.979
- 17-.D. Faccio, P. Di trapani, E. Borsella, F. Gonella, P. Mazzoldi y A. M. Malvezzi, *Europhys. Lett.* **43** (1998) p.213
- 18-. G. De Marchi, F. Gonella, P. Mazzoldi, G. Battaglin, E. J. Knystautas, C. Meneghini, *J. Non-Cryst. Solids* **196** (1996) p.83

- 19-. S. M. Scholz, R. Vacassy, J. Dutta y H. Hoffman, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) p.7860
- 20-. H. Hövel, S. Fritz, A. Holger, U. Kreibig y M. Vollmer, *Phys. Rev. B* **21** (1993) p. 18178
- 21-. U. Kreibig, B. Schmitz y H. D. Breuer, *Phys. Rev. B* **36** (1987) p. 5027
- 22-. J. L. Martins, J. Buttet, R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) p. 655
- 23-.B. K. Rao, P. Jena, *Phys. Rev. B* **32**, (1985) p. 2058
- 24-.N. W. Ashcroft, N. D. Mermin "*Solid State Physics*" editado por Saunders College (1976), Philadelphia USA, capítulos 1, 2 y 3.
- 25-. K. J. Berg, A. Berger, y H. Hofmeister, *Z. Phys. D* **20** (1991) p. 309
- 26-.A. Berger, K. J. Berg y H. Hofmeister, *Z. Phys. D* **20** (1991) p. 313
- 27-. T. Kahlau, M. Quinten y U. Kreibig, *Appl. Phys. A* **62**, (1996) p. 19
- 28-. M. A. Villegas y J. M. Fernandez Navarro, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **26** (1987) p. 99
- 29-. M. A. Villegas, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **34** (1995) p. 7
- 30-. L. L. Hench, y J. K. West, *Chem. Rev.* **90** (1988) p. 33
- 31-.G. De, *J. of Sol-gel Sci. and Techn.* **11** (1998) p. 289
- 32-R. Ruppin, *Phys. Rev. B* **11** (1975) p. 2871
- 33-.J. Sinzig, M. Quinten, *Appl. Phys. A* **58** (1994) p.175
- 34-.R. Ruppin, *Phys. Rev. B* **45** (1992) p.11209
- 35-. M. R. Spiegel, "*Formulas y tablas de matemática aplicada*" editado por McGraw-Hill (1984) Madrid.
- 36-.J. E. Lösch "*Tables of Higher Functions*" editado por McGraw-Hill (1960) Madrid.
- 37-.R. Fusch, *Phys. Rev. B* **11** (1975) p. 1732
- 38-. S. Asano, *Appl. Opt.* **18** (1979) p. 712
- 39-. S. Asano, M. Sato, *Appl. Opt.* **19** (1980) p. 962
- 40 U. Kreibig, P. Zacharias, *Z. Physik* **231** (1970) p. 128
- 41-.F. Bassani y G. P. Parravicini, "*Electronic States and Optical Transitions in Solids*" editado por Pergamon (1975) New York.
- 42-. P. Chýlek, *J. Opt. Soc. Amer.* **63** (1973) p. 699

- 43-.G. H. Frischat “*Ionic Diffussion in Oxide Glasses*” editado por Trans Tech Publications (1975) Alemania.
- 44-. J. M. Fernández Navarro “*El Vidrio*”, ed. CSIC (1995) Madrid
- 45-. E. Borsella, F. Gonella, P. Mazzoldi, A. Quaranta, G. Battaglin y R. Polloni, *Chem. Phys. Lett.* **284** (1998) p. 429.
- 46-. U. Kreibig “*Growth and Properties of metal clusters*” editado por Elsevier (1980) New York p. 371
- 47-. L. Genzel y T. P. Martin, *Phys. Stat. Sol. (b)* **51** (1972) p. 91
- 48-.L. Genzel y T. P. Martin, *Surf. Sci.* **34** (1973) p. 33
- 49-. A. Liebsch y B. N. J. Persson, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16** (1983) p. 5375
- 50-. C. G. Granquist y O. Hunderi, *Phys. Rev. B* **18** (1978) p. 1554
- 51-. P. Apell y D. R. Penn, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) p. 1316
- 52-.J. W. Haus, R. Inguva, y C. M. Bowden, *Phys. Rev. A* **40** (1989) p. 5729
- 53-. R. Y. Cukier, S. Y. Sheu y J. Tobochnik, *Phys. Rev. B* **42** (1990) p. 5342
- 54-.J. M. Gerardy y M. Ausloos, *Phys. Rev. B* **26** (1982) p. 4703
- 55-.P. Sheng, *Phys. Rev. B* **22** (1980) p. 6364
- 56-.P. Sheng, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) p. 60
- 57-.S. Y. Sheu, S. Kumar y R. Y. Cukier, *Phys. Rev. B* **42** (1990) p. 1431
- 58-.C. Liu y H. Wu, *J. Appl. Phys.* **82** (1997) p. 345
- 59-.G. Niklasson, C. G. Granqvist y O. Hunderi, *Appl. Opt.* **20** (1981) p.26
- 60-. G. W. Milton, *Appl. Phys. Lett.* **37** (1980) p. 300
- 61-.C. J. F. Böttcher, “*Theory of electric polarization*” editado por Elsevier (1973), Amsterdam, cap. 5.
- 62-. J. M. Albella, J. M. Martínez Duart, “*Física de dieléctricos*” editado por Boixareu (1984) Barcelona
- 63-.D. Mendoza, *J. of Non-Cryst. Solids* **103** (1988) p. 151
- 64-. Y. Hosoya, T. Suga, T. Yanagawa, Y. Kurokawa, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) p. 1475.

- 65-. T. Yawaza, K. Kadono, H. Tanaka, T. Sagakuchi, S. Tsuboka, K. Kuraoka y K.M.Miya, *J. Non-cryst. Solids* **170** (1994) p. 105
- 66-.J. M. Fernández Navarro y M. A. Villegas, *Glastech. Ber.* **65** (1992) p. 32
- 67-. En referencia 1, capítulo 4.

Capítulo 5

Estudio de la luminiscencia en cerámicas ZTA

5.1 Luminiscencia de las cerámicas ZTA

En este capítulo se estudian las propiedades de luminiscencia de las cerámicas de tipo ZTA, tomando los espectros de excitación y emisión junto con las caídas temporales. Como se explica en las siguientes secciones, la luminiscencia de este material tiene varias componentes con distinta evolución temporal. Por tanto hemos utilizado los espectros en resolución temporal para analizarlas por separado como se explica en el capítulo 2. Para estudiar las propiedades luminiscentes de la ZTA se analizan dos series de muestras con distinto contenido de circonita. Las muestras fueron cortadas y pulidas hasta que no se observaron irregularidades en su superficie con el microscopio óptico. Las muestras fueron analizadas en el espectrofluorímetro Perkin-Elmer LS5 y también se tomaron algunos espectros con el dispositivo experimental desarrollado que se describe en el capítulo 2. Una vez caracterizadas ópticamente, las muestras fueron tratadas mecánicamente para determinar la sensibilidad de las propiedades ópticas a los cambios microestructurales inducidos en el material mecánicamente.

5.1.1 Espectros de Fluorescencia

Todas las muestras de ZTA examinadas en el espectrofluorímetro y excitadas con luz ultravioleta, presentan una banda de emisión luminiscente en la zona verde del espectro centrada en torno a 2,43 eV (510 nm) y con una anchura a mitad del máximo (FWHM) en torno a 0,6 eV al ser excitados con luz ultravioleta. La figura 5.1 muestra dos espectros de emisión típicos, correspondientes a muestras de las dos series estudiadas. Estos espectros de emisión se pueden descomponer en la suma de tres bandas de perfil gaussiano (ver figura 5.1) con los máximos en 2,07 eV, 2,43 eV y 2,75 eV y FWHM de 0,35 eV, 0,5 eV y 0,5 eV respectivamente. En todos los casos la banda centrada en 2,43 eV es la más intensa. Sin embargo, para las muestras de la serie C, la componente de 2,75 eV tiene mayor peso en el espectro que en para las muestras de tipo D, mientras que para la componente centrada en 2,07 eV apenas aparecen diferencias en función del tipo de muestra. Tampoco se observaron diferencias

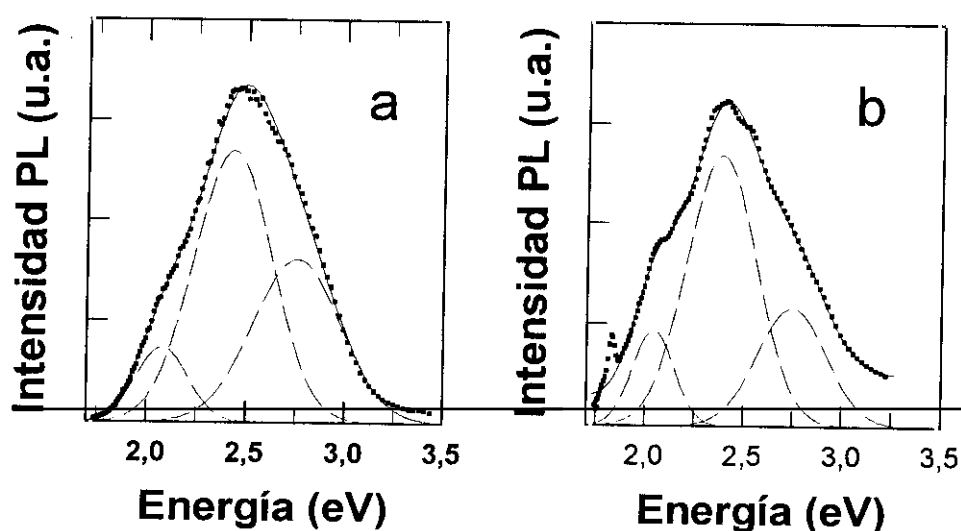


Figura 5.1 Espectros de emisión correspondientes a las muestras C14 (a) y D15 (b) excitando con luz de 4,24 eV. Las líneas discontinuas corresponden a la descomposición en tres bandas gaussianas centradas en en 2,07 eV, 2,43 eV, y 2,75 eV.

significativas en el perfil de los espectros de emisión correspondientes a muestras de la misma serie con distinto contenido de circona salvo en la intensidad de la emisión.

Los espectros de excitación para esta emisión verde, tienen una banda en la zona ultravioleta cuyo máximo se encuentra en 4,24 eV (292 nm) para las muestras de la serie C y en 4,37 eV (284 nm) para las muestras de la serie D, como se muestra en la figura 5.2. No obstante, la baja intensidad de la señal luminiscente proveniente de las muestras de la serie D, hace que esta última posición no se pueda dar con tanta precisión como para las muestras de tipo C y que haya por tanto más incertidumbre en su posición exacta. A diferencia de la emisión, el origen de esta banda de excitación no parece ser compuesto. Ya se sabe por estudios precisos [1-14] que la circona tiene una luminiscencia en la zona verde-azul del espectro, si bien la posición exacta varía con la pureza, la

fase de la circona (monoclínica, tetragonal o cúbica), y con los óxidos estabilizantes que hayan sido añadidos [1-14]. La banda de excitación para esta

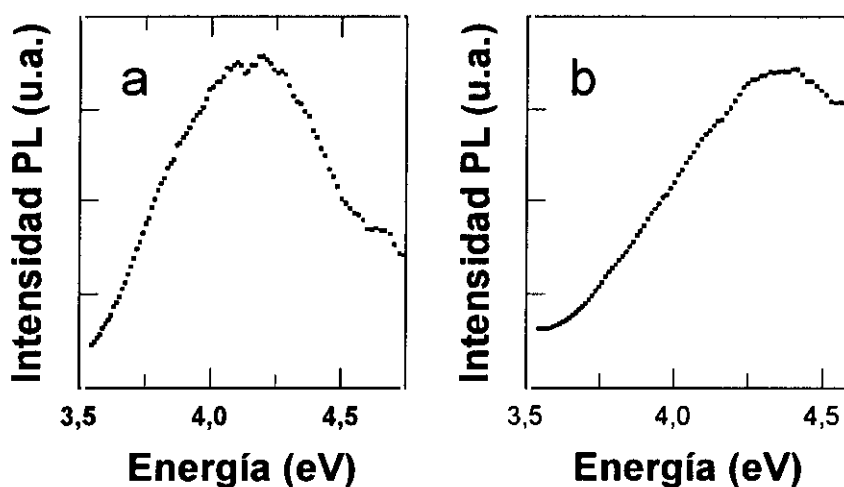


Figura 5.2 Espectros de excitación correspondientes a las muestras C14 (a) y D15 (b) para la emisión de 2,43 eV.

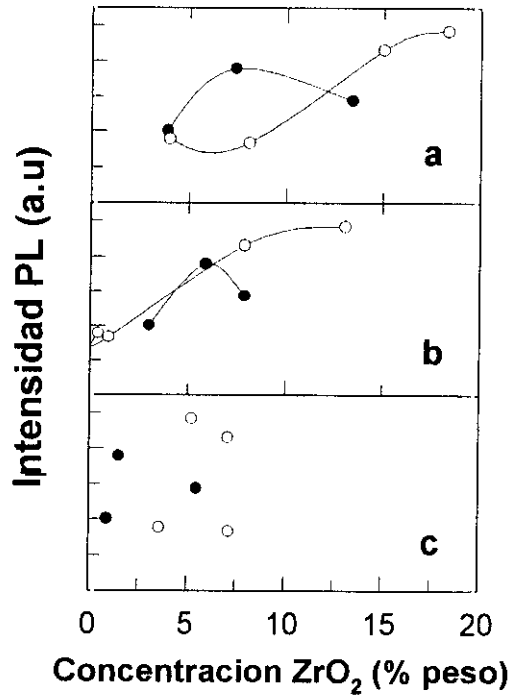


Figura 5.3 Intensidad en el máximo de la luminiscencia para las muestras de ZTA en función del contenido de circona: (a) total; (b) monoclinica y (c) tetragonal. Las intensidades correspondientes a la serie C (●) y D (○) corresponden a distintas escalas.

emisión se encuentra normalmente en el intervalo de energías comprendido entre 3,80 eV (325 nm) y 4,75 eV (260 nm). Por tanto, podemos asociar esta emisión verde a la fase de circona del material.

Pese a la similitud en la forma del espectro, la intensidad de la emisión es aproximadamente 50 veces mayor para las muestras de la serie C, que para las muestras de la serie D. Además, observamos que la intensidad depende de la composición de la muestra. En la figura 5.3, se muestra la intensidad de la emisión en el máximo en función de la cantidad de circona presente en el material, tanto en total como en las distintas fases. Observando la figura, comprobamos que existe una tendencia a aumentar la intensidad de la emisión con el contenido total de circona y con la fracción de circona en fase monoclinica. Por contra, no se observa ninguna evolución clara en función de la

cantidad de circonita tetragonal presente en la muestra. La luminiscencia de la circonita, se asocia a las fases monoclinica y cúbica, aunque esta última no está presente en las cerámicas ZTA, ya que es necesario añadir algún óxido (MgO, CaO, CeO, Y₂O₃) para estabilizarla. Por tanto, el comportamiento observado para la intensidad de la emisión corrobora que el origen de la misma esté adscrito a la circonita.

En el espectro de emisión correspondiente a la muestra D18 (figura 5.1b) aparece una emisión muy estrecha en la zona roja del espectro, en torno a 1,8 eV. Analizando esta emisión mas en detalle, se comprueba que se trata de dos picos de emisión con los máximos en 1,79 eV y 1,83 eV respectivamente. Esta emisión también está presente en las muestras de tipo C, aunque en éstas es menos intensa (aproximadamente un factor 10). Esta diferencia de intensidad, junto con el hecho de que en las muestras de tipo C la emisión de la circonita es mucho más intensa, hace que la emisión roja apenas sea perceptible cuando se excita con luz de 4,24 eV, como se comprueba en la figura 5.1a.

Los espectros de excitación para estas emisiones rojas se muestran en la figura 5.4, donde comprobamos que, para una misma muestra los espectros correspondientes a las dos emisiones son similares, lo que sugiere un origen común a ambas. Para la muestra D4, la excitación de la emisión de 1,83 eV presenta dos bandas con los máximos en 2,58 eV(480 nm) eV y 3,88 eV (320 nm) respectivamente (ver figura 5.4a). En el espectro de excitación correspondiente a la emisión de 1,79 eV, (figura 5.4b), además de las dos indicadas, aparecen otras dos nuevas bandas, menos intensas, centradas en 2,22 eV y 3,1 eV.

Los espectros de excitación de la muestra C14 muestran ciertas diferencias respecto a los correspondientes a la muestra D4. Así, para la emisión de 1,83 eV, se observan dos bandas de excitación con el máximo en torno a 2,65 eV (470 nm) y 4,48 eV (275 nm) como se muestra en la figura 5.4c. Analizando los espectros en resolución temporal (ver sección 5.1.3) se comprueba que esta última banda esta formada por una componente centrada en 3,88 eV (320 nm) debida realmente a la emisión roja y la banda de excitación de la emisión verde que la

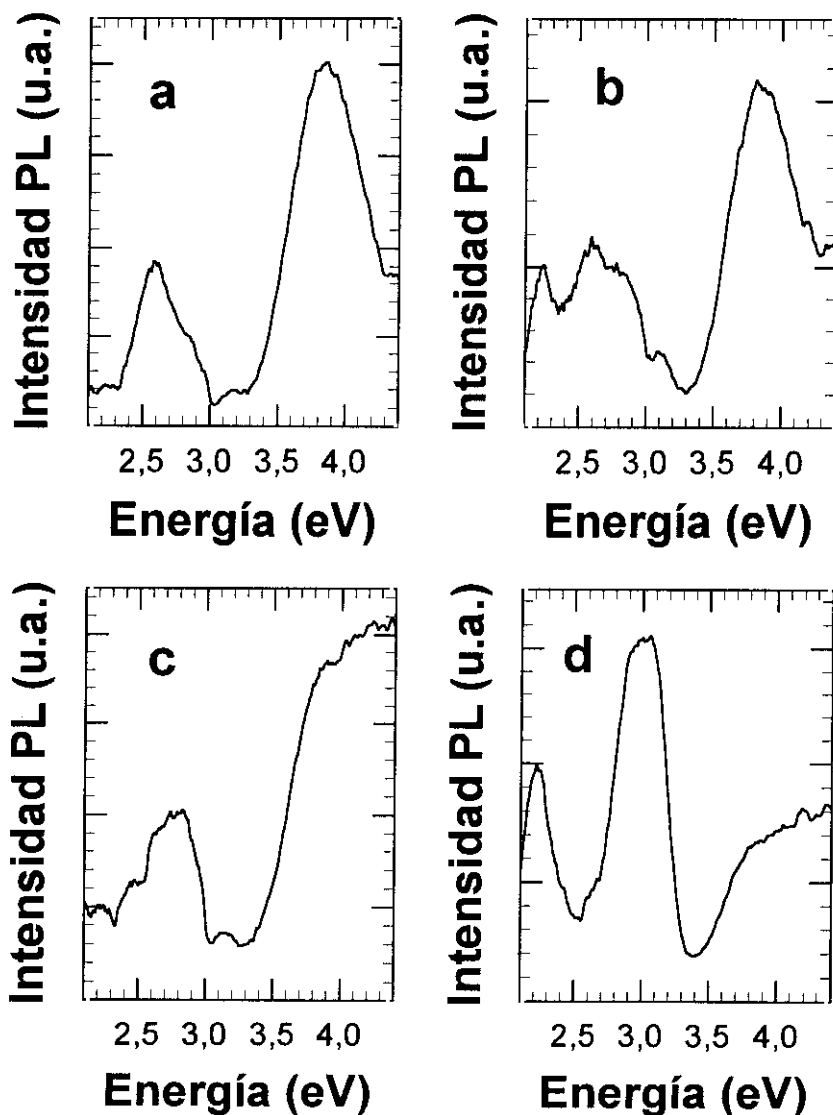


Figura 5.4 Espectros de excitación correspondientes a la muestra D4 recogiendo la emisión de (a) 1,83 eV y (b) 1,79 eV y para la muestra C14 recogiendo la emisión de (c) 1,83 eV y (d) 1,79 eV.

solapa parcialmente, ya que en las muestras de la serie C esta última emisión es mucho más intensa. En el espectro de excitación de la emisión de 1,79 eV, (figura 5.4d) aparecen dos bandas dominantes centradas en 2,22 eV (558 nm) y 3,10 eV (400 nm), mientras que las bandas de 2,58 eV (480 nm) eV y 3,88 eV (320 nm) aparecen con menor intensidad.

Los espectros de emisión resultan diferentes en función de la energía de la

excitación como se puede comprobar en la figura 5.5. Así, para la muestra D4, al excitar con 3,88 eV o 2,58 eV, se maximiza la emisión de 1,83 eV, mientras que la banda de 1,79 eV aparece como un hombro. Por el contrario la emisión de 1,79 eV domina el espectro cuando se excita con 3,10 eV ó 2,22 eV. Para la muestra C14 los espectros de emisión no muestran en ningún caso la emisión de 1,83 eV. Utilizando como energía de excitación 3,1 eV o 2,22 eV se obtiene la emisión de 1,79 eV con mayor claridad. A partir de estos resultados, las bandas de 3,88 eV y 2,58 eV parecen estar asociados con la emisión de 1,83 eV, mientras que la emisión de 1,79 eV estaría adscrita a las excitaciones de 2,22 eV y 3,1 eV. La emisión de 1,79 eV tiene una anchura a mitad del máximo (FWHM) de 0,24 eV,

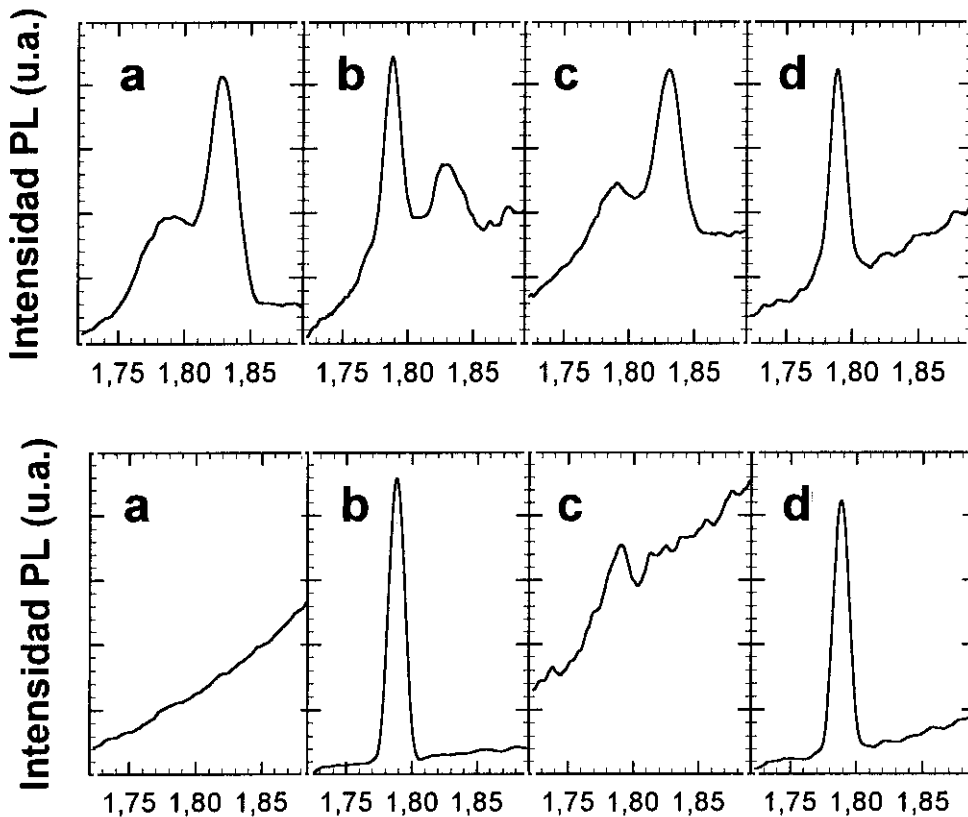


Figura 5.5 Espectros de emisión correspondientes a las muestras D4 (superior) y C14 (inferior) excitando con luz de (a) 3,88 eV; (b) 3,10 eV; (c) 2,58 eV; (d) 2,22 eV.

mientras que para la emisión de 1,83 eV la FWHM es de 0,15 eV.

Con objeto de clarificar el origen de esta emisión, se analizó en el espectrofluorímetro una muestra de alúmina (Al_2O_3). En la figura 5.6 se muestran algunos espectros obtenidos en esta muestra, donde se observan las emisiones de 1,79 eV y 1,83 eV utilizando las mismas energías de excitación que en las muestras de ZTA. La emisión de 1,83 eV, aparece en este caso más claramente en el espectro, y con mayor peso que la emisión de 1,79 eV, excepto al excitar con 2,22 eV. Los espectros de excitación resultan similares a los obtenidos en las muestras de ZTA, apareciendo las mismas cuatro bandas de excitación (2,22 eV, 2,58 eV, 3,10 eV y 3,88 eV), si bien la banda de 3,89 eV tiene una intensidad relativa mayor que en los espectros correspondientes a muestras de ZTA. Estos resultados confirman que dichas emisiones son debidas efectivamente a la fase de alúmina del material compuesto

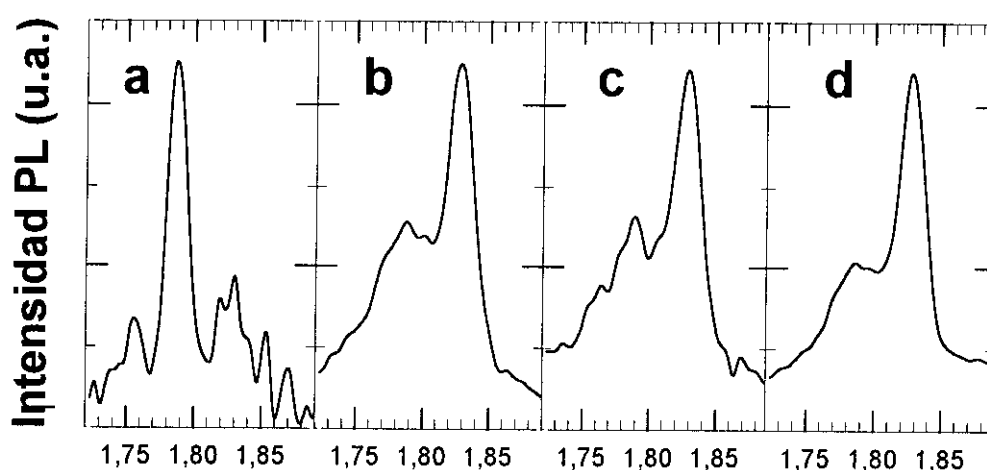


Figura 5.6 Espectros de emisión correspondientes a una muestra de alúmina excitando con luz de (a) 3,88 eV; (b) 3,10 eV; (c) 2,58 eV; (d) 2,22 eV.

La posición de estas emisiones rojas coincide con la de ciertas emisiones asociadas al ion de Cr^{3+} en matriz de alúmina. Las emisiones del ion Cr^{3+} dentro de la matriz de alúmina han sido ampliamente estudiadas [13-18]. La figura 5.7 muestra un esquema que resume el desdoblamiento de los niveles energéticos del

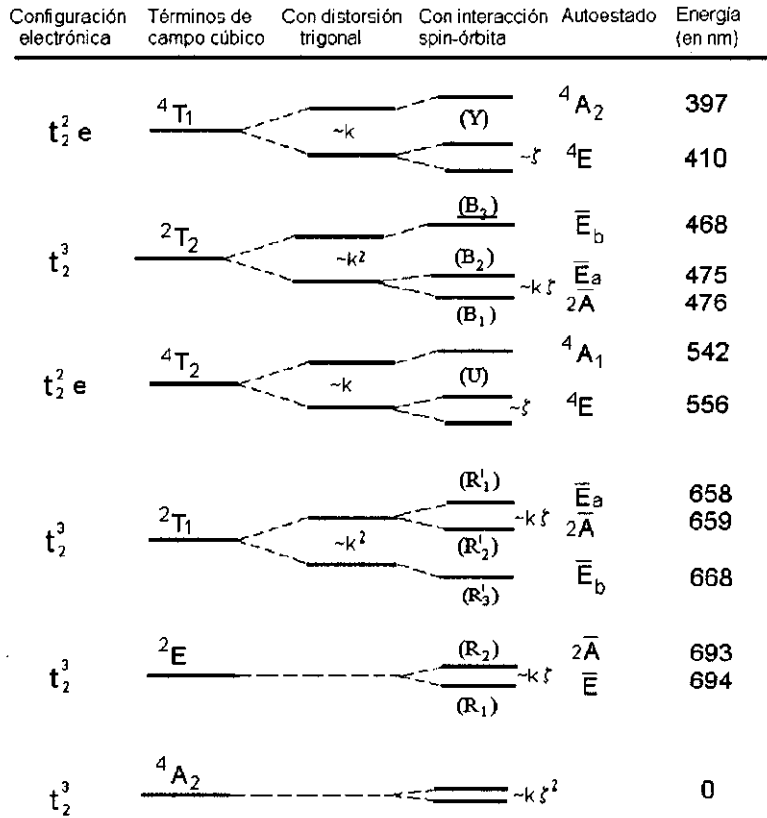


Figura 5.7 Esquema de niveles energéticos del ión Cr³⁺ para las transiciones electrónicas en el intervalo visible del espectro. Tomada de [18].

ion y las posibles transiciones entre ellas. En concreto, la posición de la emisión centrada en 1,79 eV (692 nm) coincide con la denominada línea R y la de 1,83 eV (676 nm) tiene un valor muy próximo a la llamada línea R'. Estas líneas de emisión están asociadas a las transiciones internas del ion Cr³⁺ $4A_2(4F) \leftrightarrow 2E(2G)$ y $4A_2(4F) \leftrightarrow 2T_1(2G)$ respectivamente. El cromo se encuentra siempre en la alúmina, al menos a nivel de traza. Además, la emisión del Cr³⁺, es muy eficiente por lo que basta tener una concentración del orden de partes por millón para detectarla. El hecho de que la emisión roja más intensa corresponda a la serie de muestras obtenidas a partir de una alúmina de menor pureza (ver capítulo 2) corrobora el origen de la emisión debida al Cr³⁺. La posición de los máximos de excitación en

2,22 eV, 2,58 eV y 3,10 eV coinciden con los valores ya conocidos para la absorción del Cr^{3+} : la banda “U” correspondiente a la transición ${}^4A_2 \leftrightarrow {}^4T_2({}^4F)$, la banda “B” correspondiente a ${}^4A_2 \leftrightarrow {}^2T_2({}^2G)$ y la banda “Y” correspondiente a ${}^4A_2 \leftrightarrow {}^4T_1({}^4F)$. Respecto a la banda centrada en 3,88 eV (320 nm) no parece muy probable que se trate de una transición interna del ion Cr^{3+} , ya que las transiciones mas comunes para este ion en el ultravioleta, son ${}^4A_2 \leftrightarrow {}^2A_1({}^2G)$ que es normalmente muy debil y la transición ${}^4T_1({}^4G) \leftrightarrow {}^2A_1({}^2G)$ que se encuentra a mayores energías. Por contra, esta banda de excitación podría deberse a transiciones del cromo perturbadas por ligandos u otro tipo de defectos, muy dependientes de la concentración [19,20]. La posibilidad de que parte de esta emisión pudiera ser debida a la presencia del Cr^{3+} en la matriz de circona puede desecharse debido fundamentalmente a que el bajo valor del campo cristalino en este material, da lugar a que la emisión principal del cromo se desplace hacia el infrarrojo próximo, donde tiene lugar la transición ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2$ permitida por spin [21,22].

5.1.2 Caída temporal de la luminiscencia

La caída temporal de la luminiscencia adscrita a la circona sólo pudo ser medida para las muestras de la serie C. La baja intensidad de la señal luminiscente de las muestras de tipo D, impidió obtener las curvas de caída de las mismas. La figura 5.8 muestra las curvas de caída normalizadas, obtenidas excitando con luz de 4,24 eV para las muestras de la serie C. Las curvas son muy similares para las muestras con distinta concentración, si bien se puede observar como en la parte final de las mismas, la caída es más rápida para las muestras con mayor concentración de circona.

El perfil de las caídas es claramente no exponencial. Se intentaron ajustar las curvas mediante una función biexponencial (suma de dos exponenciales), pero tampoco se obtuvieron buenos resultados. Sin embargo, se obtiene un buen ajuste utilizando una función de la forma

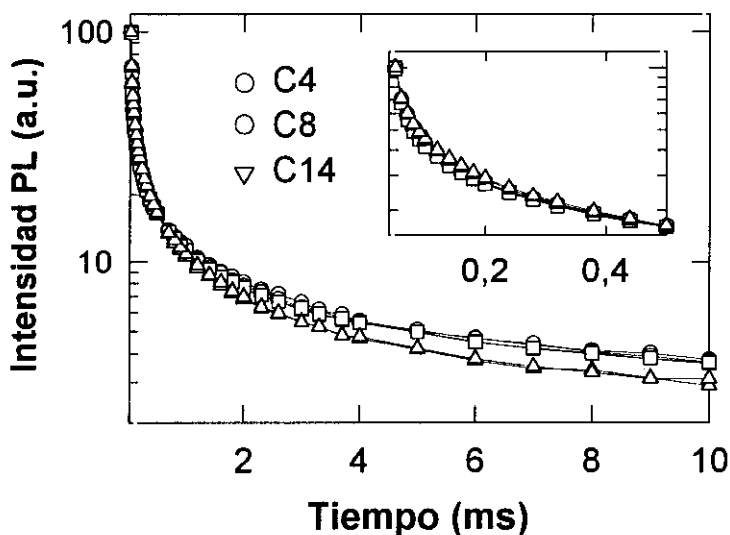


Figura 5.8 Curvas de caída de la luminiscencia recogiendo la emisión de 2,43 eV correspondientes a las muestras de ZTA de la serie C.

$$I(t) = I_0 t^{-\beta}$$

donde el parámetro β toma los valores, 0,552 0,554 y 0,613 para las muestras C4, C8 y C14 respectivamente. Esta función, se utiliza para describir procesos de relajación (ópticos, mecánicos ó electrónicos) en los que los centros involucrados en el proceso se encuentran distribuidos de forma desordenada [23,24].

Para la muestra C8 se midieron las curvas de caída de la luminiscencia correspondientes a distintas energías de emisión (siempre dentro de la banda de emisión adscrita a la circona). En la figura 5.9 se muestran las curvas de caída para las emisiones de 2,05 eV, 2,43 eV y 2,95 eV, excitando siempre con luz de 4,24 eV. Las curvas de caída para las dos últimas emisiones resultan idénticas entre sí, pero notablemente diferentes a la curva correspondiente a la emisión de 2,05 eV que tiene una caída más rápida.

Con objeto de estudiar la existencia de componentes mas cortas (del orden de los microsegundos) las caídas de la luminiscencia de las muestras de la serie C correspondientes a la emisión verde, fueron también medidas utilizando como fuente de excitación un laser de Nd:YAG cuadruplicando la frecuencia del

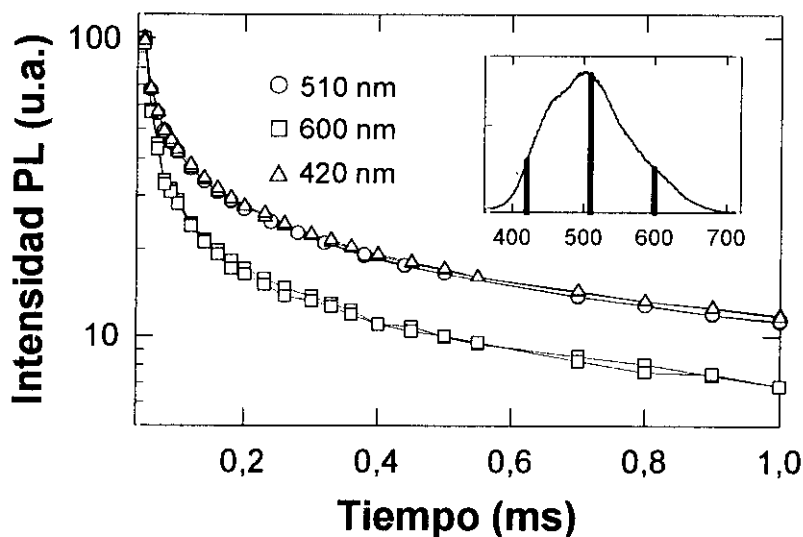


Figura 5.9 Curvas de caída de la luminiscencia para la muestra C8 recogiendo la emisión de distintas energías.

mismo. Así, la energía utilizada para la excitación fue de 4,66 eV. Pese a que esta energía no coincide con el máximo de la banda de excitación (4,24 eV) se encuentra dentro de dicha banda (ver figura 5.1). Una vez normalizadas, las curvas correspondientes a las muestras C4 y C8 resultan coincidentes, mientras que se observa que la caída de la luminiscencia para la muestra C14 es más rápida como muestra en la figura 5.10. Todas las caídas pudieron ser ajustadas a una función exponencial con constantes de tiempo $\tau_1=1,72$ ms, $\tau_2=1,68$ ms, $\tau_3=1,46$ ms para las muestras C4, C8 y C14 respectivamente.

Las curvas de caída de la luminiscencia correspondientes a las emisiones rojas de 1,79 eV y 1,83 eV pudieron medirse para todas las muestras disponibles. Las caídas tienen un perfil exponencial, independientemente del tipo de muestra y de la energía utilizada de la en la excitación. La figura 5.11 muestra dos curvas de caída típica correspondiente a una de las muestras. Los valores de las constantes de tiempo en función de la energía de excitación y de la muestra analizada se dan en la tabla 5.1

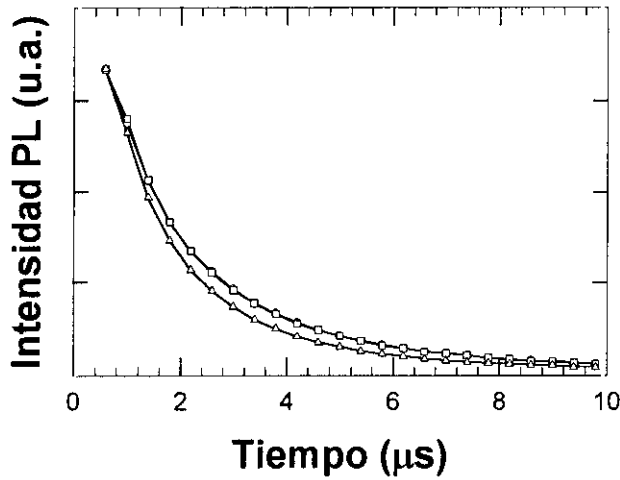


Figura 5.10 Curvas de caída de la luminiscencia de la emisión de 2,43 eV para las muestras (O) C4; (\square) C8; (Δ) C14.

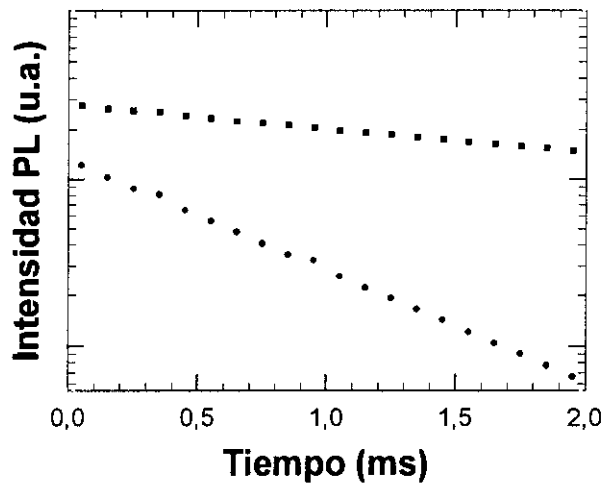


Figura 5.11 Curvas de caída de la luminiscencia típicas correspondientes a la emisión de (\bullet) 1,79 eV y (\blacksquare) 1,83 eV.

Como se puede observar, las constantes de tiempo correspondientes a la emisión de 1,83 eV se encuentran en torno a 0,7 ms en todos los casos. Por contra, para la emisión de 1,79 eV, al excitar con luz de 3,10 eV ó 2,22 eV la constante de tiempo está en torno a 3,5 ms, mientras que excitando con luz de 3,88 eV ó 2,58 eV, la constante de tiempo es también del orden de 0,7 ms.

Constantes de tiempo para la emisión de 1,79 eV (ms)							
<i>Energía de Exc.</i>	D4	D6	D15	D18	C4	C8	C14
2,22 eV	3,40	3,29	3,24	3,23	3,40	3,27	3,22
2,58 eV	0,72	0,70	0,70	0,71	-	-	-
3,10 eV	3,46	3,51	3,20	3,19	3,40	3,33	3,35
3,89 eV	0,71	0,66	0,70	0,68	0,84	0,72	0,71

Tabla 5.1. Constantes de tiempo para la caída de la luminiscencia correspondientes a la emisión de 1,79 eV para las distintas muestras en función de la energía de excitación

Constantes de tiempo para la emisión de 1,83 eV (ms)							
<i>Energía de Exc.</i>	D4	D6	D15	D18	C4	C8	C14
2,58 eV	0,69	0,67	0,64	0,66	-	-	-
3,10 eV	0,75	0,74	0,75	0,70	-	-	-
3,89 eV	0,72	0,69	0,70	0,70	0,57	0,56	0,53

Tabla 5.2. Constantes de tiempo para la caída de la luminiscencia correspondientes a la emisión de 1,83 eV para las distintas muestras en función de la energía de excitación

Estas dos últimas energías de excitación son las que maximizan la emisión de 1,83 eV, cuya constante de tiempo característica es de 0,7 ms.

5.1.3 Espectros en resolución temporal

Como hemos visto en la sección anterior, la luminiscencia verde originada en la fase de circonita y las emisiones rojas debidas a la presencia de Cr^{3+} en la alúmina tienen caídas temporales muy diferentes. Por ello, los espectros de resolución temporal, van a permitir separar ambas componentes de forma mucho más clara que la fluorescencia. En concreto, la banda de emisión de la circonita

explicados mediante la teoría del campo cristalino y con el modelo cuántico de coordenada configuracional [19,25,45-48]. Tanto la posición de las bandas de excitación “R” y “R'” como las de excitación “U”, “B” y “Y” coinciden, dentro del error experimental con la posición dada en la literatura para las mismas. Como ya indicamos en la anterior sección, la banda de 3,88 eV no parece estar relacionada con las transiciones internas del Cr^{3+} . Existen una serie de procesos en los metales de transición dentro de la alúmina que involucran transferencia de carga [20]. En estos procesos, un electrón es transferido desde un orbital antienlazante (normalmente localizado en un ligando O^-), a otro orbital antienlazante del ion metálico. La posición de la banda de absorción (o excitación) se encuentra generalmente en el ultravioleta, pero su situación exacta depende en gran medida de la concentración del metal en el material. En concreto, para una concentración de 0,01% molar, el máximo de excitación estaría en torno a 6~7 eV. Al disminuir la concentración de cromo, esta banda se desplaza hacia menores energías y podría pasar a estar en 3,88 eV. El hecho de que los dos tipos de muestras de ZTA analizadas presenten la banda de 3,88 eV en la misma posición pese a tener distinta concentración de cromo, sería un argumento a favor de la anterior explicación. Cuando la concentración de cromo sea muy baja, como ocurre en las muestras ZTA (ver capítulo 2) la posición de la banda apenas dependerá de esta, ya que el entorno de los iones Cr^{3+} apenas variará en función de la concentración de Cr^{+3} .

Por otro lado, las vidas medias de la emisión de 1,79 eV concuerdan perfectamente con el valor de 3,5 ms dado en la bibliografía para cristales de rubí a temperatura ambiente [19,50]. Al analizar los resultados correspondientes a las caídas temporales de la luminiscencia roja, se observa que las constantes de tiempo se agrupan en torno a dos valores bien diferenciados: 0,7 ms y 3,2 ms.

El primero de estos valores parece estar asociado con la emisión de 1,83 eV, ya que para esta energía todas las caídas tienen constantes de tiempo cercanas a este valor. Por el contrario, la emisión de 1,79 eV (línea R) parece estaría mas relacionada con la caída de constante 3,2 ms. Numerosos estudios han publicado valores de la constante de tiempo de la línea R en torno a 3 ms, lo

aumenta, la intensidad de la emisión de 1,79 eV aumenta en comparación con la correspondiente a 1,83 eV (cuando ésta última aparece en el espectro). Este comportamiento es coherente con las medidas de caída de la luminiscencia, ya que para esta muestra, la vida media de la emisión de 1,79 eV es mayor que la vida media de la emisión de 1,83 eV (ver tabla 5.1).

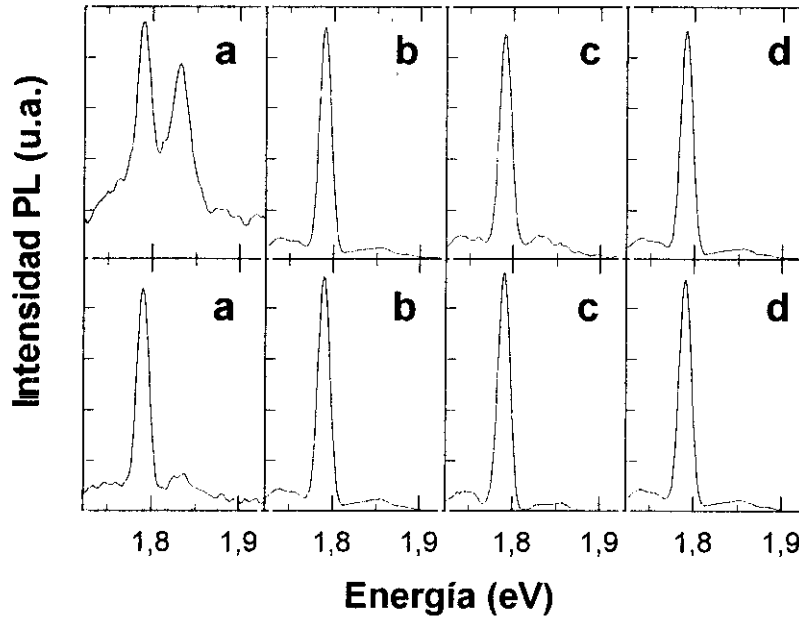


Figura 5.12 Espectros en resolución temporal de la muestra C14 excitando con (a) 3,88 eV; (b) 3,10 eV; (c) 2,58 eV y (d) 2,22 eV para tiempos de retraso de 0,05 m (superior) y 0,15 ms (inferior).

Los espectros obtenidos en las mismas condiciones para la muestra D18 se muestran en la figura 5.14. Para las muestras de la serie D, la emisión de 1,83 eV es mucho más intensa y se observa en la mayoría de los espectros. Cuando se excita con luz de 3,88 eV, no se observan variaciones en el espectro de emisión con el retraso (ver figura 5.13a). Para el resto de energías de excitación, por el contrario, se observa que la intensidad relativa de la emisión de 1,79 eV aumenta, cuando se incrementa el tiempo de retraso. Todos estos comportamientos están en concordancia con los resultados obtenidos de curvas de caída de la luminiscencia (ver tablas 5.1 y 5.2).

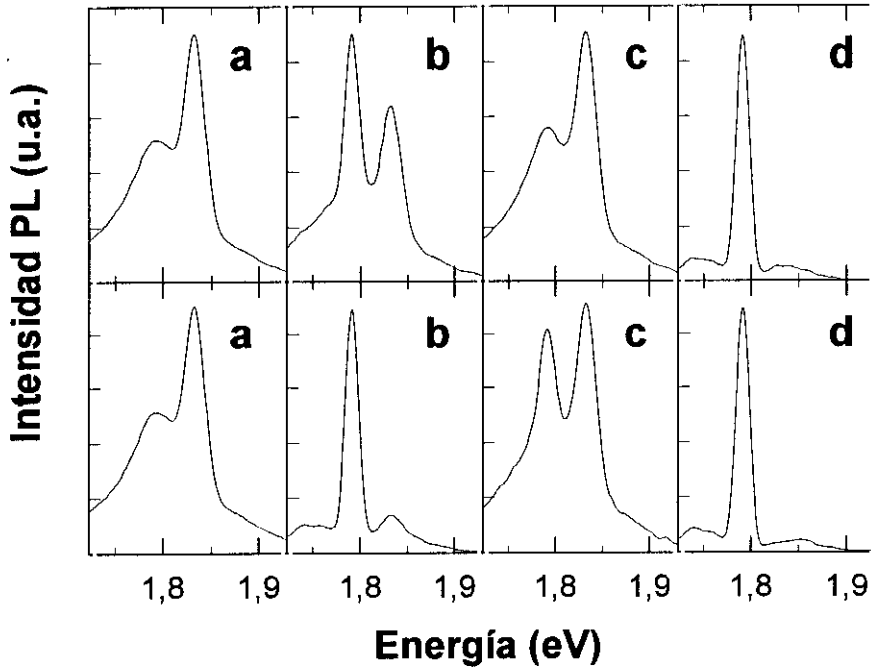


Figura 5.14 Espectros en resolución temporal de la muestra D18 excitando con (a) 3,88 eV; (b) 3,10 eV; (c) 2,58 eV y (d) 2,22 eV para tiempos de retraso de 0,05 m (superior) y 0,15 ms (inferior).

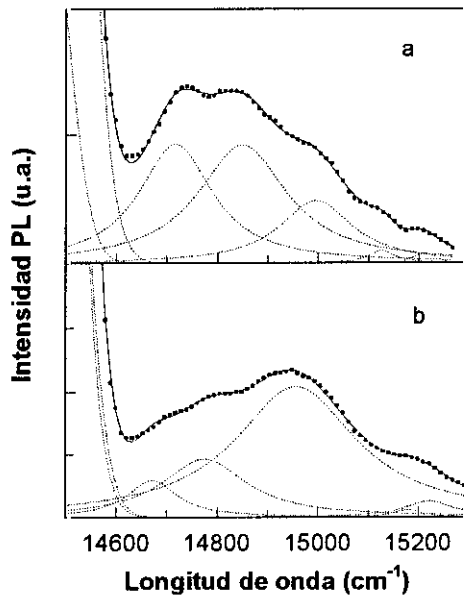


Figura 5.15 Detalle correspondiente al espectro en resolución temporal de la muestra D18 para tiempos de retraso de (a) 0,5 ms y (b) 1,5 ms. La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales (■) por cinco curvas lorentzianas como se explica en el texto.

Para tiempos de retraso por encima de 1 ms, los espectros de las muestras de la serie C aparecen dominados por la banda de emisión R, junto a la cual se observan las llamadas bandas vibracionales [19,25-27] y otra emisión secundaria en la posición de la banda R'. Con objeto de estudiar mas en profundidad estas emisiones, los espectros en resolución temporal fueron analizados mas en detalle en el intervalo de energías de 1,78 eV a 1,90 eV. Los espectros se pueden descomponer en dos curvas gaussianas correspondientes a la emisión R y otras cinco curvas de perfil lorentziano, como se muestra en la figura 5.15. Los resultados del ajuste muestran que las dos componentes gaussianas de la línea R, R₁ y R₂, aparecen con los máximos en 14440 cm⁻¹ (1,789 eV) y 14475 cm⁻¹ (1,791 eV), tres componentes lorentzianas asociadas a la línea a R', que denominaremos R'₁, R'₂ y R'₃, centradas en 14960 cm⁻¹, 15130 cm⁻¹ y 15210 cm⁻¹ (1,856 eV, 1,879 eV y 1,887 eV) respectivamente. La posición de estas líneas concuerda con los resultados publicados por otros autores [19,28,29]. Finalmente, las dos curvas lorentzianas, con centros en 14680 cm⁻¹ y 14800 cm⁻¹ (1,825 eV y 1,834 eV) estarían asociadas a la emisión de 1,83 eV. Hay que destacar que este ajuste se realizó, para espectros con distintos tiempos de retraso, sin variar más que la intensidad relativa de las distintas bandas, como se muestra en la figura 5.15.

5.1.4. Discusión

El origen de la emisión visible de la circona ha sido objeto de debate durante mucho tiempo [30-32]. Los trabajos mas recientes apunta hacia un centro emisor de tipo complejo, formado por una vacante aniónica en una posición con índice de coordinación siete con oxígeno y alguna impureza, posiblemente titanio [1-9]. Este tipo de defecto son más fáciles de crear en la fase monoclinica o cúbica de la circona, que en la fase tetragonal, en la cual la luminiscencia es mucho menos intensa. Por tanto, el análisis de la intensidad de la emisión luminicente en las distintas muestras puede realizarse en función de la

concentración y el tipo de centros emisores presentes en el material, que según lo anteriormente expuesto, está relacionado con la concentración de circonita y la fase (monoclínica o tetragonal en nuestro caso) en que se encuentre.

Durante el proceso de preparación de la cerámica, la transformación tetragonal-monoclínica que se puede producir en la fase de enfriado final, viene acompañada de un cambio de volumen que genera una serie de microgrietas en el material, y que son las responsables, parcialmente, del aumento de la tenacidad del material [34-41 y capítulo 1]. Este daño mecánico va a favorecer la aparición de procesos no radiativos en el material y por tanto una disminución de la señal luminiscente.

Así tenemos dos factores contrapuestos que determinan la intensidad de la emisión. Por un lado, un aumento de la fase de circonita monoclínica aumentará el número de centros emisores (y por ende la intensidad de la emisión), pero también favorecerá los procesos no radiativos, lo que disminuirá la intensidad de la emisión al tratarse de procesos competitivos.

Observando la figura 5.3 se comprueba como inicialmente, la intensidad de la emisión aumenta con el contenido de circonita monoclínica, hasta que la concentración total de circonita, es del orden de 10-20% en volumen, a partir del cual, la tendencia empieza a cambiar. Este comportamiento puede interpretarse asumiendo que inicialmente, un mayor cantidad de circonita monoclínica implica un mayor número de centros emisores. Cuando el contenido total de circonita llega a un cierto valor crítico, el daño mecánico empieza a ser importante y los procesos no radiativos adquieren una mayor relevancia, lo que da origen a una disminución de la intensidad de la luminiscencia. En el estudio de las propiedades mecánicas de estos materiales, se observa una importante degradación de las mismas cuando la cantidad de circonita es del orden de 15% [34,39], lo que corrobora que para esta concentración el daño mecánico debido a la transformación de fase resulta importante. El valor crítico de la concentración de circonita dependerá entonces de la microestructura del material y de las características de su preparación. Por tanto, para las muestras C14 y D18 los procesos no radiativos empiezan a adquirir importancia. La diferencia

intensidades entre las muestras correspondientes a los dos tipos de muestras analizadas, puede ser interpretada de acuerdo con la anterior explicación. Así, para las muestras de tipo D, el daño mecánico sería mayor que en las muestras de tipo C.

Parte de las diferencias observadas entre la luminiscencia de la circona pura y la correspondiente a la ZTA puede ser debida a la presencia de las fronteras de grano. En concreto, es posible que algunas impurezas como la sílice pudieran segregarse hacia las fronteras de grano. Este fenómeno ya ha sido observado en otras cerámicas de circona [42]. En este sentido, esta sílice podría ser la responsable de la componente violeta del espectro de emisión (centrada en 2,75 eV), puesto que se han observado frecuentemente emisiones debidas a la sílice (vitrea y cristalina) en el intervalo de 2,6 eV a 2,8 eV. Además, esta componente de 2,75 eV, aparece con mayor peso en los espectros de las muestras de la serie C, en las que la sílice es la impureza dominante (ver figura 5.1), lo que corrobora en parte esta hipótesis. No obstante, no pueden descartarse a priori un origen de esta componente debido a impurezas de bismuto o plomo que pueden producir emisiones en esta zona del espectro [43,44].

La curva de caída de la luminiscencia para todas las muestras de ZTA analizadas siguió una ley potencial $I(t)=I_0t^{-\beta}$. Este tipo de curvas aparece con frecuencia en procesos de relajación en los que el desorden topológico de los centros involucrados en el proceso puede afectar a las caídas [23,24]. Además, de acuerdo con los modelos propuestos el valor del parámetro β a temperatura ambiente suele ser cercano a 0,5 (en nuestro caso varía entre 0,55 y 0,61). Ya existen estudios sobre la luminiscencia de la circona que relacionan las curvas de caída de las luminiscencia de la circona con el desorden estructural [8], por lo que los resultados aquí obtenidos parecen confirmar este hecho. No obstante, sería necesario un estudio de la evolución de la curva de caída de la luminiscencia en función de la temperatura para poder analizar mas en detalle la forma de la caída y relacionarla con la microestructura del material.

A diferencia de la emisión de la circona, las propiedades ópticas del ion Cr^{3+} has sido muy estudiadas y los espectros de excitación y emisión pueden ser

explicados mediante la teoría del campo cristalino y con el modelo cuántico de coordenada configuracional [19,25,45-48]. Tanto la posición de las bandas de excitación “R” y “R'” como las de excitación “U”, “B” y “Y” coinciden, dentro del error experimental con la posición dada en la literatura para las mismas. Como ya indicamos en la anterior sección, la banda de 3,88 eV no parece estar relacionada con las transiciones internas del Cr^{3+} . Existen una serie de procesos en los metales de transición dentro de la alúmina que involucran transferencia de carga [20]. En estos procesos, un electrón es transferido desde un orbital antienlazante (normalmente localizado en un ligando O^-), a otro orbital antienlazante del ion metálico. La posición de la banda de absorción (o excitación) se encuentra generalmente en el ultravioleta, pero su situación exacta depende en gran medida de la concentración del metal en el material. En concreto, para una concentración de 0,01% molar, el máximo de excitación estaría en torno a 6~7 eV. Al disminuir la concentración de cromo, esta banda se desplaza hacia menores energías y podría pasar a estar en 3,88 eV. El hecho de que los dos tipos de muestras de ZTA analizadas presenten la banda de 3,88 eV en la misma posición pese a tener distinta concentración de cromo, sería un argumento a favor de la anterior explicación. Cuando la concentración de cromo sea muy baja, como ocurre en las muestras ZTA (ver capítulo 2) la posición de la banda apenas dependerá de esta, ya que el entorno de los iones Cr^{3+} apenas variará en función de la concentración de Cr^{+3} .

Por otro lado, las vidas medias de la emisión de 1,79 eV concuerdan perfectamente con el valor de 3,5 ms dado en la bibliografía para cristales de rubí a temperatura ambiente [19,50]. Al analizar los resultados correspondientes a las caídas temporales de la luminiscencia roja, se observa que las constantes de tiempo se agrupan en torno a dos valores bien diferenciados: 0,7 ms y 3,2 ms.

El primero de estos valores parece estar asociado con la emisión de 1,83 eV, ya que para esta energía todas las caídas tienen constantes de tiempo cercanas a este valor. Por el contrario, la emisión de 1,79 eV (línea R) parece estaría mas relacionada con la caída de constante 3,2 ms. Numerosos estudios han publicado valores de la constante de tiempo de la línea R en torno a 3 ms, lo

que confirma parcialmente esta idea. Sin embargo, observamos que al excitar con energía de 2,58 eV ó 3,88 eV, las muestras de la serie D presentan una caída con constante de tiempo alrededor de 0,7 ms. Precisamente estas dos energías de excitación son las que maximizan la emisión de 1,83 eV por lo que este comportamiento podría sugerir un proceso de transferencia de energía en la que estuvieran implicados los niveles energéticos responsables de ambas emisiones.

Pese a que los perfiles de las caídas obtenidas excitando con laser difieren notablemente de las obtenidas con el fluorímetro de lampara de Xe, la evolución de la curva con la concentración del material es muy parecida en ambos casos, obteniéndose curvas coincidentes para las dos muestras de menor concentración de circona, y una caída mas rápida para la muestra con mayor contenido de ZrO_2 . Este comportamiento puede explicarse con los mismos argumentos utilizados para interpretar la evolución de la intensidad de la luminiscencia con la concentración de circona (esto es, en función de los procesos de transformación de fase que tiene lugar en el material). Como ya hemos indicado la transformación de la circona tetragonal \rightarrow monoclinica conlleva un aumento de volumen de entorno al 6%. Este aumento de volumen genera una serie de microgrietas por todo el material [34-41]. Al aumentar la densidad de microgrietas, se favorecen los procesos de recombinación no radiativos, que compiten con los radiativos, de forma que la constante de tiempo del proceso será $= (\tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1})^{-1}$. Puesto que los procesos no radiativos son más rápidos que las caídas con emisión de luz, la caída de la luminiscencia será más rápida. Para la muestra C14, la cantidad de circona monoclinica es mayor y por lo tanto, es de esperar que el número de procesos radiativos en la misma sea mayor, lo que explicaría que la luminiscencia decaiga más rápidamente en esta muestra. Asimismo, observando las curvas de caída de la luminiscencia obtenidas excitando con un láser y con la lampara de Xe, concluimos que la principal diferencia entre las muestra C14 y las de menor contenido de circona se produce en los instantes iniciales de la caída. Este hecho sugiere que la diferencia se deba a algún tipo de proceso rápido, como lo son los procesos no radiativos.

5.2 Efecto del daño mecánico en la luminiscencia

Como hemos visto en la anterior sección, las propiedades luminiscentes de las cerámicas de ZTA se encuentran íntimamente ligadas con la microestructura del material. Por tanto es razonable pensar que los cambios sufridos por el material puedan verse reflejados en la luminiscencia del mismo. De esta forma tendríamos un método para seguir los procesos de transformación del material que presenta además la ventaja de ser una técnica no destructiva y muy sensible a pequeñas variaciones dentro del mismo. Además el hecho de contar con emisiones luminiscentes provenientes de los dos componentes del material (alúmina y circonita) permitiría obtener información sobre los procesos de ambas fases por separado.

Como ejemplo de esta aplicación, hemos estudiado el efecto que el daño mecánico produce sobre las cerámicas ZTA. Para ello, las muestras de la serie C fueron sometidas a un rayado intenso con papel de lija de tipo grid 180 durante cinco horas, tras el cual se tomaron los espectros de luminiscencia y las curvas de caída temporales más significativas. Posteriormente, las muestras fueron pulidas con un papel de lija más fino, (grid 500) para eliminar parte del daño mecánico introducido. A continuación mostramos los resultados de los tratamientos mecánicos sobre las propiedades luminiscentes de los sólidos.

A) Efecto sobre la intensidad de de las emisiones

Una vez rayadas las muestras se observó que la luminiscencia disminuía en torno al 20% respecto a las muestras pulidas. El posterior lijado con papel de grid 500, hace aumentar de nuevo la intensidad de las emisiones si bien no llegaba a recuperarse el valor anterior al daño mecánico. No se pudieron observar diferencias entre distintas muestras más allá del error experimental del método.

La intensidad de la luminiscencia es muy sensible a ciertos parámetros como la posición exacta de la muestra (especialmente cerca del foco), el área

iluminada, la orientación de la muestra respecto al haz incidente y la superficie del sólido. Por ello presentamos los resultados de emisión de la luminiscencia normalizados, a efectos de permitir la comparación cuantitativa de los resultados de distintas muestras con exactitud. La tabla 5.3 muestra las intensidades de las emisiones rojas normalizadas por la intensidad de la emisión de la circona.

Muestra	Tratamiento	$I(1,79 \text{ eV})/I(2,43 \text{ eV})$	$I(1,83 \text{ eV})/I(2,43 \text{ eV})$
D4	<i>Pulida</i>	0,165	0,629
D4	<i>Grid 180</i>	0,111	0,542
D4	<i>Grid 500</i>	0,123	0,570
D6	<i>Pulida</i>	0,142	0,714
D6	<i>Grid 180</i>	0,120	0,716
D6	<i>Grid 500</i>	0,124	0,634
D14	<i>Pulida</i>	0,061	0,257
D14	<i>Grid 180</i>	0,052	0,252
D14	<i>Grid 500</i>	0,065	0,293
D18	<i>Pulida</i>	0,055	0,301
D18	<i>Grid 180</i>	0,054	0,311
D18	<i>Grid 500</i>	0,065	0,291

Tabla 5.3 Intensidad de las emisiones rojas normalizadas por la intensidad de la emisión verde la circona para las muestras de la serie D en función del tratamiento mecánico.

Los resultados indican que el tratamiento inicial de rayado de las muestras disminuye la intensidad relativa de las emisiones rojas. Tanto para la fase de alúmina como para la fase de circona, el daño mecánico incrementará los procesos no radiativos, produciendo una disminución de la intensidad de la luminiscencia. Sine embargo para la circona existe un segundo efecto: El daño, activará la transformación tetragonal→monoclínica, lo que dará lugar a un aumento de la luminiscencia, que puede contrarrestar el efecto de los procesos no

radiativos y por tanto la emisión de la circonita se verá menos afectada por el daño mecánico. Este comportamiento está en perfecta concordancia con los resultados obtenidos, donde observamos que el cociente entre la intensidad de las emisiones rojas y la emisión verde de la circonita disminuye con el rayado inicial. Asimismo, se comprueba que esta disminución es menos acusada cuanto mayor es el contenido de circonita del material. Existen dos explicaciones para este fenómeno. La primera, que en las muestras con más circonita, la fracción de fase tetragonal es mayor y por tanto, el mecanismo de transformación es menos eficiente. La segunda que al tener más circonita, la tenacidad del material es mayor y el daño mecánico sufrido es menor. Los resultados indican que en las muestras D14 y D18 la emisión del Cr^{3+} es menos intensa (aproximadamente la mitad) que en las muestras D4 y D6. Puesto que la concentración de Cr^{3+} en ambas muestras es similar, esto indicaría que la fase de alúmina de las muestras D14 y D18 está más dañada que en las otras dos muestras con menor concentración de circonita.

B) Efecto sobre los espectros de emisión

La figura 5.16a muestra los espectros de emisión normalizados para la muestra D4 tras los distintos tratamientos mecánicos, excitando con luz de 3,88 eV. Como podemos comprobar no existen diferencias significativas en el perfil del espectro. En particular, la intensidad relativa de las emisiones de 1,79 eV y 1,83 eV no parece verse afectada por la mecanización. Este resultado, indicaría que el origen de la emisión de 1,83 eV pueda estar en las fronteras de grano del material, ya que de ser así, el daño mecánico le afectaría más que a la emisión de 1,79 eV, la cual se origina en todo el volumen.

Los espectros de emisión obtenidos excitando con luz de 2,22 eV (558 nm) muestran únicamente la banda de emisión R en torno a 1,79 eV. En todas las muestras, se observa que el rayado inicial produce un desplazamiento de la banda hacia mayores longitudes de onda, y el pulido posterior produce un desplazamiento menor, en sentido contrario, si bien no llega a recuperarse la posición inicial. La figura 5.16.b muestra los espectros correspondientes a la muestra D4 donde se observa este desplazamiento. Se sabe que la posición de la

línea R en el espectro de emisión del Cr^{3+} dentro de la matriz de alúmina, puede desplazarse hacia mayores energías al someter al material a una presión. Así, el desplazamiento observado en las muestras de ZTA tras el daño mecánico, podría deberse a un aumento de las tensiones intensa, debida a las tensiones que produce la transformación tetragonal→monoclínica que se produce por el daño mecánico. En concreto, sabemos que el módulo de Young de la ZTA esta en torno a 400 Gpa [50], y podemos suponer que durante el mecanizado, la fracción

de circonia transformada es un 1% del volumen total de la muestra. Entonces el desplazamiento de la línea R que se produciría por el aumento de volumen de la muestra ($\sim 6 \cdot 10^{-4}$) concuerda, en orden de magnitud, con el observado experimentalmente [51,52].

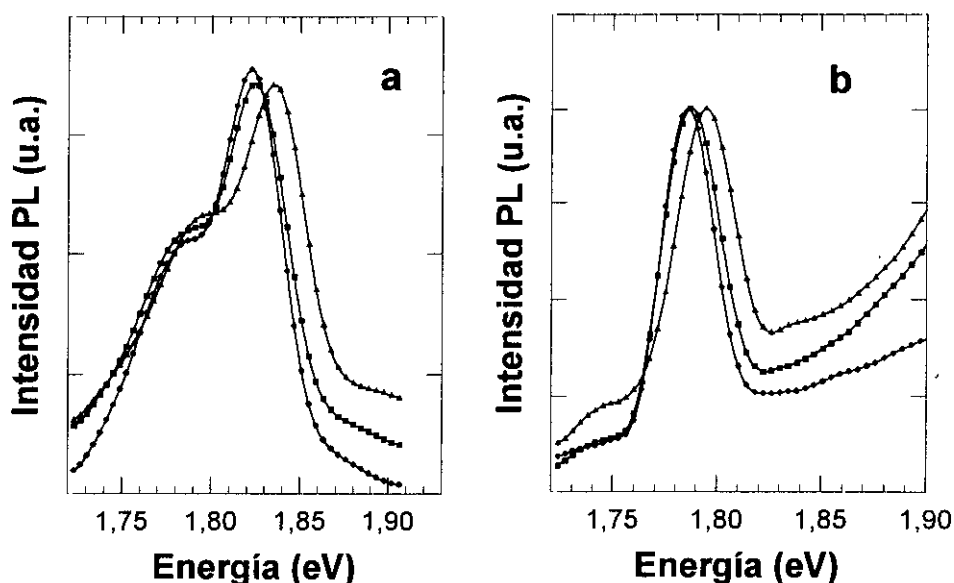


Figura 5.16 Espectros de emisión de la muestra D4 excitando con luz de (a) 3,88 eV y (b) 2,22 eV sometida a distintos tratamientos mecánicos; (●) pulida; (■) lijada con papel grid 500; (▲) rayada

C) Caída de la luminiscencia.

Las curvas de caída de la luminiscencia asociada a la fase de circona del material no pudieron ser medidas debido a la baja intensidad de la señal en las muestra de tipo D.

La tabla 5.4 muestra los tiempos de caída de la luminiscencia correspondientes a las dos emisiones del Cr^{+3} . Como se puede observar, tras el rayado inicial las constante de tiempo de la emisión de 1,79 eV disminuye para todas las muestras, pasando a estar en torno a 3 ms, esto es, una reducción aproximada del 10%. Comprobamos además que la reducción más significativa corresponde a las muestras de menor contenido en circona, lo cual puede ser explicado ya que en las muestras con menos circona la mayor parte de esta se encuentra en fase tetragonal y por tanto, puede pasa a monoclinica introduciendo nuevas microgrietas que favorezcan los procesos no radiativos y disminuyendo la constante de tiempo. Además, estas muestras son las que presentan una menor tenacidad y por tanto es razonable pensar que en estas muestras el daño mecánico introducido por el rayado sea mayor.

El posterior pulido con papel de grid 500 para la muestra D4 aumenta el valor de la constante de tiempo, aunque no recupera el valor inicial anterior al daño mecánico. Por contra para el resto de muestras de la serie analizada, el tratamiento con papel de grid 500, disminuye aún más la constante de tiempo de las emisiones rojas.

Muestra	D4		D8		D14		D18	
	3,88-1,83	2,22-1,79	3,88-1,83	2,22-1,79	3,88-1,83	2,22-1,79	3,88-1,83	2,22-1,79
Exc-Em (eV)	3,88-1,83	2,22-1,79	3,88-1,83	2,22-1,79	3,88-1,83	2,22-1,79	3,88-1,83	2,22-1,79
Pulida	0,72	3,40	0,69	3,29	0,70	3,24	0,70	3,23
Rayada	0,61	,3,10	0,63	3,01	0,61	3,21	0,62	2,98
Grid 500	0,65	3,14	0,61	3,08	0,60	3,02	0,60	2,94

Tabla 5.4 Vida media de la luminiscencia debida al Cr^{+3} en las muestras de la serie D para distintos tratamientos térmicos.

A la vista de estos primeros resultados, podemos decir que la luminiscencia, es muy sensible al daño mecánico sufrido por el material. Por ello, el estudio conjunto de la evolución de los espectros de luminiscencia, así como las curvas de caída temporal y las variaciones en intensidad, pueden constituir un método de análisis de estos materiales muy útil, es especial cuando se haga necesaria una técnica no destructiva. En este sentido, actualmente estamos llevando a cabo un estudio más sistemático del efecto del daño mecánico sobre la luminiscencia de cerámicas ZTA.

5.3 Conclusiones

Los resultados han demostrado la utilidad de las espectroscopías ópticas en el estudio de las cerámicas tenaces. Las muestras ZTA presentan una luminiscencia formada por dos componentes.

Una de las contribuciones proviene de la fase de circona del material, y consiste en una banda ancha en la zona visible del espectro. El origen de la emisión se adscribe a la presencia de un defecto complejo característico de la circona. Esta luminiscencia está asociada a la fase monoclinica de la circona por lo que puede ser de gran utilidad en el estudio de los procesos de transformación de fase. La caída temporal de esta emisión es de tipo no exponencial y su perfil parece asociado al efecto del desorden en la distribución de los centros luminiscentes dentro del material.

La otra contribución consiste en dos picos de emisión en la zona roja del espectro muy próximos entre sí. Estos picos se deben a transiciones electrónicas del ion Cr^{+3} que siempre se encuentra presente en la alúmina al menos en forma de traza. La eficiencia de esta emisión permite detectarle incluso para concentraciones de Cr^{+3} del orden de partes por millón.

Las características de estas emisiones (intensidad y curva de caída temporal fundamentalmente) son sensibles al daño mecánico por lo que podrían utilizarse como un buen método de diagnóstico para el análisis de este tipo de materiales mediante una técnica no destructiva.

5.4 Referencias

- 1-. S.E. Paje, "Estudio de la fotoluminiscencia del óxido de circonio" Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, (1995) Madrid.
- 2-. J. Llopis, *Phys. Status solidi (a)* **119** (1990) p. 661
- 3-. S.E. Paje y J. Llopis, *Appl. Phys. A*, **55** (1992) p. 523
- 4-. S.E. Paje y J. Llopis, *Appl. Phys. A*, **57** (1993) p. 225
- 5-. S.E. Paje y J. Llopis, *J. of Phys. and Chem. of Solids*, **55** (1994) p. 671
- 6-. S.E. Paje y J. Llopis, *Appl. Phys. A*, **59** (1994) p. 569
- 7-. S.E. Paje, M.A.García, J. Llopis, M.J. Saavedra y C. Parada, *Phys. Status solidi (a)* **148** (1995) p. K45
- 8-. S.E. Paje, J. Llopis, *J. of Phys. D: Appl. Phys.* **29** (1996) p. 523
- 9-. D.I. Torres, S. E. Paje, J. Llopis, G. Morell y R.S. Katiyar, *J. of Lumin.* **72-74** (1997) p.724
- 10-. P.A. Arsenev, K. S. Bagdasarov, A. Niklas y A. D. Ryazantsev, *Phys. Status solidi (a)* **62** (1980) p. 395
- 11-. J. M. Rincón, P. Fernandez y J. Llopis, *Appl. Phys. A*, **44** (1987) p. 299
- 12-. V.Y. Aleksandrov, M.A: Vishnayova, V. P. Viotsitskii, Y.K. Voronko, A. A. Danilov, E. E: Lomonova, V.A: Myzina, S.N. Ushakov, V.B. Tsetkov y L.I. Tsymbal, *Opt. Spektrosk.* **66** (1989) p.935
- 13-. C. Leach y C. E. Norman, *J. Mat. Sci.* **30** (1995) p. 2799
- 14-. N.G. Petrik, D. P. Taylor y T.M. Orlando, *J. of Appl.Phys.* **85** (1999) p. 6770
- 15-. D.S. McClure, *J. Chem. Phys.* **36** (1962) p. 2757
- 16-. D.L. Wood, J. Ferguson, J. Knox y J.F. Jr Dillon, *J. Chem. Phys.* **39** (1963) p. 890
- 17-. R.M. Macfarlane, *J. Chem Phys.* **39** (1963) p. 3118
- 18-. J. H. Eggert, K. A. Goettel y I. F. Silvera, *Phys. Rev. B* **40** (1989) p.5724
- 19-. B. Henderson y G.F. Imbusch, "Optical Spectroscopy of Inorganic Solids", Oxford Sci. Pub. (1989) Oxford, UK.
- 20-. H. H. Tippins, *Phys. Rev. B* **1** (1970) p.126

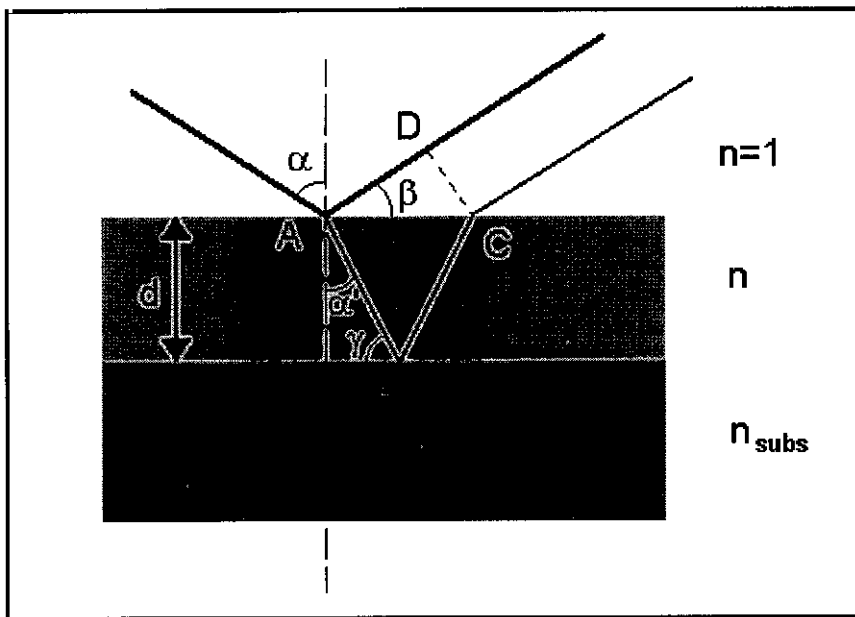
- 21-. Blasse, G. *Mater. Chem. Phys.* **190** (1990) p. 393
- 22-. P.J. Alonso, R. Alcalá, J. Casas-González, R. Cases y V. M. Orera, *J. Phys. Chem. of Solids* **50** (1989) p. 1185
- 23-. H. Scher, M.F. Shlesinger y J. T. Bendler, *Phys. Today* **41** (1991) p. 26
- 24-. R. Silbey, in “*Disordered Solids. Structures and Processes*” de. B. Di Bartolo Plenum Press (New York) p.31
- 25-. B. Henderson, A. Marshall, M. Yamaga, K. P. O’Donnell y B. Cockayne, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** (1988) p. 6187
- 26-. H. Engstrom y L. F. Mollenauer, *Phys. Rev. B* **7** (1973) p. 1616
- 27-. D. Lapraz, P. Iacconi, D. Daviller y B. Guilhot, *Phys. status solidi (a)* **126** (1991) p. 521
- 28-. S. Minomura y H. G. Drickamer, *J. of Chem. Phys.* **35** (1961) p.903
- 29-. J. H. Eggert, K. A. Goettel y I. Silvera, *Phys. Rev. B* **40** (1989) p. 5724
- 30-. C. B. Azzoni y A. Paleari, *Phys. Rev. B* **40** (1989) p. 6518
- 31-. C. B. Azzoni y A. Paleari, *Phys. Rev. B* **40** (1989) p. 9333
- 32-. A. Dwivedi y A. N. Cormack, *Philos. Mag.* **61** (1990) p.1
- 33-. R. I. Merino y V. Orera, *Phys. Rev. B* **52** (1995) p. 6150
- 34-. D. J. Green, R. H. J. Hannink, M. V. Swain, “*Transformation Toughening of Ceramics*”, ed. CRC Press (1989) Boca Raton, Florida USA.
- 35-. J. Wang y R. Stevens, *J. Mater. Sci.* **24** (1989) p. 3421
- 36-. F. F. Lange, *J. Mater. Sci.* **17** (1982) p. 225
- 37-. D. B. Marshall, *J. Am. Cer. Soc.* **69** (1986) p. 173
- 38-. M. Rühle, N. Claussen y A. H. Heuer, *J. Am. Cer. Soc.* **69** (1986) p. 195
- 39-. N. Claussen, *J. Am. Cer. Soc.* **59** (1976) p. 49
- 40-. D. B. Marshall, *J. Am. Cer. Soc.* **69** (1986) p. 173
- 41-. B. L. Karihaloo, *J. Am. Cer. Soc.* **74** (1991) p. 49
- 42-. E. M. Moser, M. Metzger, L. J. Gauckler, *Fresenius J. Anal. Chem* **353** (1995) p. 684
- 43-. H. Witzman, H. Anderson y D. Walther, *Z. Phys. Chem.* **239** (1973) p. 243
- 44-. H. Anderson y D. Hartmann, *Z. Phys. Chem.* **254** (1973) p. 251
- 45-. M. Grinberg, *J. of Lumin.* **54** (1993) p. 369

- 46-. S. J. Duclos, Y. K. Vohra y A. L Ruoff, *Phys. Rev. B* **41** (1990) p. 5372
- 47-. W. H. Fonger y C. W. Struck, *Phys. Rev. B* **11** (1975) p. 3251
- 48-. D. L. Wood, J. Ferguson, K. Knox y J. F. Dillon, *J. Chem. Phys.* **39** (1963) p. 890.
- 49-. P. Kisliuk y C. A. Moore, *Phys. Rev.* **160** (1960) p. 307
- 50-. J. Llopis, R. Vila, y A. Ibarra, *J. Phys. Chem. Solids* **52** (1991) p. 903
- 51-. D. R. Stephens y H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **53** (1961) p. 427
- 52-. D. Ma, J. Chen, Z. Wang y Z. Zhang, *Phys. Lett. A*, **126** (1988) p. 377

Apéndice 1

Medida del espesor de los recubrimientos a partir del espectro de reflexión

Cuando el haz del espectrofotómetro incide sobre un recubrimiento, una parte del mismo es reflejada por la superficie como se muestra en la figura A1. El haz transmitido llega a la intercara recubrimiento-substrato, donde es parcialmente reflejado de nuevo.



El haz reflejado sobre la superficie del recubrimiento recorre el camino AD, mientras que el haz reflejado en la intercara recorre el camino ABC, lo que provoca un desfase entre ambos.

La distancia AD se puede calcular como

$$AD = AC \cos \beta = AC \sin \alpha$$

La distancia AC se puede escribir como

$$AC = 2AB \cos \alpha' = \frac{2d \cos \alpha'}{\cos \alpha'}$$

y de acuerdo con la ley de Snell

$$\cos \alpha' = \frac{\cos \alpha}{n}; \quad \sin \alpha' = \sqrt{1 - \left(\frac{\cos \alpha}{n}\right)^2} = \frac{1}{n} \sqrt{n^2 - (\cos \alpha)^2}$$

sustituyendo estos valores tenemos:

$$AD = \frac{2d(\cos \alpha)^2}{\sqrt{n^2 - (\cos \alpha)^2}}$$

La distancia recorrida por el haz reflejado en la intercara recubrimiento-substrato, es dos veces la distancia AB.

$$2AB = \frac{2d}{\cos \alpha'} = \frac{2dn}{\sqrt{n^2 - (\cos \alpha)^2}}$$

la diferencia de camino óptico recorrido por ambos haces será:

$$\Delta = 2AB \cdot n - AD \cdot 1 = \frac{2dn^2 - 2d(\cos \alpha)^2}{\sqrt{n^2 - (\cos \alpha)^2}} = 2d \sqrt{n^2 - (\cos \alpha)^2}$$

La condición para tener una interferencia constructiva entre los dos haces reflejados es que su diferencia de camino óptico sea un numero entero de veces la longitud de onda de la luz incidente. Por el contrario, si esta diferencia de camino óptico es un número semientero de longitudes de onda la interferencia será destructiva.

Así para dos máximos o mínimos del espectro de reflexión tendremos:

$$m_1 \lambda_1 = 2d \sqrt{n^2 - (\text{sen } \alpha)^2}$$

$$m_2 \lambda_2 = 2d \sqrt{n^2 - (\text{sen } \alpha)^2}$$

donde los números m_1 y m_2 serán enteros para los máximos de reflexión y semienteros para los mínimos. Restando estas dos ecuaciones y despejando llegamos a:

$$d = \frac{m_2 - m_1}{\sqrt{n^2 - (\text{sen } \alpha)^2}} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}$$

que es la expresión que se da en el capítulo 2 para evaluar el espesor de los recubrimientos.

Al calcular esta expresión no hemos considerado el cambio de fase que sufre la luz reflejada cuando incide desde un medio con menor índice de refracción sobre otro con mayor n . Sin embargo este desfase lo sufren por igual los dos haces, ya que ambas reflexiones se producen en estas condiciones por lo que el desfase no afecta. Además si sólo uno de los haces sufre el desfase de $\pi/2$, los máximos se intercambiarían con los mínimos. No obstante la expresión dada para el cálculo del espesor solo depende de la diferencia entre los números m que permanecería inalterada.

Apéndice 2

Programa de caída de la luminiscencia

El programa realizado para la simulación de las curvas de caída de la luminiscencia se desarrollo en BASIC. Este programa fue desarrollado durante la estancia en la Universidad de Padua en Italia, por lo que ha sido escrito en italiano.

Inicialmente se dan las probabilidades de transición (líneas 100-200). El programa considera intervalos de tiempo muy cortos en comparación con las vidas medias de ls niveles y calcula las transiciones en cada uno de estos intervalos de acuerdo con las ecuaciones 9 a 11 del capítulo 3 (líneas 300-500). Durante el cálculo se muestra en pantalla un supervisor de progreso para saber el tiempo de cálculo restante. Una vez calculada la curva de caída teórica, el programa carga un archivo con los datos experimentales a los que se desea ajustar la simulación (líneas 570-590). La curva teórica y la experimental se normalizan en el valor máximo (líneas 500-700) y se muestran en pantalla. Finalmente se da la posibilidad de salvar los datos en un archivo (líneas 700-800).

Listado del programa

```
10 REM
*****DecadimentoTemporale*****
20 REM Queste programa calcola il decadimento de la luminiscenza
30 REM temporale per un sistema di tre livelli. Il livello 1 e il
stato
35 REM fondamentale e i altri livelli sonno eccitati. Il parametro Pij
38 REM e la probabilita de transicione del livello i al j per unita di
tempo
40 REM -----MiguelAngelGarcia@1998-----
---
50 REM
*****
100 REM ----- Definizione dei variabili-----
105 T = 80
110 en = .02
115 N2i = 100000
120 N3i = 0
```

```

130 P23 = 290000: tpv = P32
140 P32 = P23 * EXP(-en * 100000 / (8.6 * T)): IF tpv < P32 THEN tpv =
P32
150 A31 = 19500: F31 = 0: P31 = A31 + F31: IF tpv < P31 THEN tpv = P31
160 A21 = 35000: F21 = 0: P21 = A21 + F21: IF tpv < P21 THEN tpv = P21
170 tfin = .0002
180 inte = 1 / (50 * tpv): IF tfin / inte > 1000 THEN inte = tfin /
1000
190 NP = INT(tfin / inte)
195 DIM NP1(1000), NP2(1000), NP3(1000), IPL(1000)
198 NP1(0) = 0: NP2(0) = N2i: NP3(0) = N3i

200 REM -----Schermo di presentazione-----
205 COLOR 15, 1: CLS
207 LOCATE 2, 12: COLOR 4, 4: PRINT "
"
210 LOCATE 4, 12: COLOR 4, 4: PRINT "
"; : COLOR 0, 0: PRINT " "
212 LOCATE 3, 12: COLOR 14, 4: PRINT " SIMULAZIONE DE EVOLUZIONE
TEMPORALE DELLA LUMINESCENZA "; : COLOR 0, 0: PRINT " "
214 LOCATE 5, 13: COLOR 0, 0: PRINT "
"
216 COLOR 15, 1
220 LOCATE 7, 5: PRINT "2----- "; " N2="; NP2(0)
230 LOCATE 9, 5: PRINT "3----- "; " N3="; NP3(0)
240 LOCATE 15, 5: PRINT "1----- "; " N3="; N1(0)
250 LOCATE 17, 30: COLOR 14, 1: PRINT "Simulazione in corso....."
260 LOCATE 18, 35: COLOR 0, 0: PRINT " "

300 REM ----- Rutina -----
310 FOR n = 1 TO NP
320 NP2(n) = NP2(n - 1) - NP2(n - 1) * (P23 + P21) * inte + NP3(n - 1)
* P32 * inte
330 NP3(n) = NP3(n - 1) - NP3(n - 1) * (P32 + P31) * inte + NP2(n - 1)
* P23 * inte
340 NP1(n) = NP1(n - 1) + NP2(n - 1) * P21 * inte + NP3(n - 1) * P31 *
inte
350 T = T + inte
360 COLOR 15, 1: LOCATE 7, 23: PRINT "N2="; NP2(n); " "
370 LOCATE 9, 23: PRINT "N3="; NP3(n); " "
380 LOCATE 15, 23: PRINT "N1="; NP1(n); " "
385 IPL(n) = NP2(n - 1) * A21 * inte + NP3(n - 1) * A31 * inte
390 LOCATE 12, 50: PRINT "Inten. PL="; IPL(n); " "
395 LOCATE 18, 35: COLOR 6, 6
396 FOR kk = 1 TO INT(20 * n / NP)
397 PRINT " ";
398 NEXT kk
399 COLOR 15, 1: LOCATE 19, 40: PRINT INT(100 * n / NP); "%"
400 NEXT n

500 REM ----- Risultati -----
-
510 SCREEN 2: CLS
515 LOCATE 1, 15: PRINT "RESULTATI"
520 LINE (50, 15)-(50, 140): LINE (50, 140)-(550, 140)
530 LINE (50, 15)-(550, 15): LINE (550, 15)-(550, 140)
535 FOR l = 100 TO 500 STEP 50: LINE (l, 140)-(l, 135): NEXT l
537 FOR l = 15 TO 140 STEP 13.5: LINE (50, l)-(55, l): NEXT l
540 LOCATE 10, 1: PRINT "Int.PL"

```

```

550 LOCATE 20, 35: PRINT "Time (s)"
560 LOCATE 19, 6: PRINT "0": LOCATE 19, 67: PRINT tfin
570 REM -----Dati sperimentali-----
571 ymax = 0
572 OPEN "5cu80k.txt" FOR INPUT AS #1:
573 FOR n = 1 TO 400
574 INPUT #1, k$: a = VAL(LEFT$(k$, 20)): b = ABS(VAL(MID$(k$, 22)))
577 IF b > ymax THEN ymax = b
578 PSET (50 + 500 * a / tfin, (140 - 120 * b / ymax))
580 NEXT n
590 CLOSE

620 REM -----Resultati teorici-----
650 FOR n = 1 TO NP
660 PSET (50 + n * inte * 500 / tfin, (140 - 120 * IPL(n) / IPL(1)))
670 NEXT n
680 LOCATE 21, 3: PRINT "Temp="; T; "K"; "      Dif. En.="; en; "eV ";
"      f21="; F21; "      f31 ="; F31
690 LOCATE 22, 1: PRINT "A21="; A21; "      A31="; A31; "      P23="; P23;
"      P32="; P32

700 REM -----Salvare i dati -----
710 LOCATE 24, 6: INPUT "Salvare i dati (s/n)"; d$
720 IF d$ = "s" OR d$ = "S" THEN GOTO 750
730 IF d$ = "n" OR d$ = "N" THEN GOTO 800
740 LOCATE 23, 25: PRINT "      ": GOTO 710
750 SCREEN 0: COLOR 15, 1: CLS
760 LOCATE 2, 5: INPUT "Nome e indirizzo del file "; file$
770 OPEN file$ FOR OUTPUT AS #1
775 WRITE #1, "Tempo", "IPL", "NP1", "NP2 ", "NP3"
780 FOR n = 1 TO NP
785 WRITE #1, n * inte, IPL(n), NP1(n), NP2(n), NP3(n)
790 NEXT n
795 CLOSE
800 END

```

Apéndice 3

Programa MIE.BAS

El programa MIE.BAS permite calcular el coeficiente de absorción de un material de acuerdo con la teoría de Mie. Se trata de un programa desarrollado en BASIC. La figura A3.1 muestra un organigrama del funcionamiento del programa. También se incluye el listado del código.

Inicialmente (líneas 15-85) el programa pide los parámetros que se pueden variar en el cálculo: número de términos del desarrollo multipolar a considerar, radio de las partículas, índice de refracción de la matriz, y cantidad de metal dentro del material. El programa también pide el nombre del archivo con la función dieléctrica del metal en forma masiva. Este archivo debe tener formato ASCII y estar formado por tres columnas que contengan el valor de la energía, la parte real de la función dieléctrica y la parte imaginaria de la misma. El archivo debe incluir además en la primera línea la frecuencia de plasma del metal, la constante de amortiguamiento de las oscilaciones plasmónicas y la velocidad de Fermi (por este orden).

Una vez confirmados los datos el programa entra en el bucle principal de cálculo. Primero calcula la función dieléctrica de las nanopartículas a partir de los datos del metal masivo (líneas 190-198). A continuación el programa calcula las funciones de Bessel-Ricaatti, Hankel y Neumann que aparecen los coeficientes de Mie. Para ello, el programa calcula primero las funciones de orden cero y uno y sus derivadas, cuyas expresiones analíticas han sido introducidas en el programa (líneas 210-385). El resto de funciones de orden superior se calculan utilizando las leyes de recurrencia que se dan en el apéndice 2 (líneas 390-620). De esta forma se puede extender el cálculo hasta un número de términos arbitrario. No obstante las limitaciones de los ordenadores personales hacen que no sea posible calcular mas de 15 términos sin problemas de memoria. Durante el cálculo el

programa muestra un indicador de progreso que indica el tiempo restante para terminar el cálculo.

Una vez obtenidas esas funciones, se calculan los coeficientes de Mie a_L y b_L (líneas 625-735) y a partir de estos, las secciones eficaces de absorción, extinción y dispersión (líneas 750-785).

EL programa muestra a continuación una gráfica con el resultado del cálculo del coeficiente de absorción (líneas 800-855) y pregunta si se desean salvar los resultados en un archivo. Si se quieren salvar los datos se indica el nombre del archivo y estos son almacenados en un fichero de tipo ASCII con dos columnas que contienen los valores de energía y el coeficiente de absorción respectivamente (líneas 900-999).

Uno de los inconvenientes del lenguaje de programación BASIC es que no admite números complejos. Por ello se incluyen al final del programa dos subrutinas (líneas 1000-1160) que definen el producto y el cociente de números complejos.

Listado del programa

```
10 REM ++++++ Teoria de Mie+++++
□
11 REM + Este programa calcula la absorcion optica de una material formado +
□
12 REM + por nanoparticulas metalicas en una matriz dielectrica. Tambien +
13 REM + puede calcularse los coeficientes de extincion y scatering +
14 REM ++++++@Miguel Angel Garcia 1997+++++

15 REM ++++++ Pantalla de presentacion ++++++
30 SCREEN 0: COLOR 15, 1: CLS : LOCATE 1, 52: PRINT "EL PECADOR DE LA
PRADERA@1997"
35 COLOR 14, 4: LOCATE 4, 25: PRINT "      TEORIA DE MIE      "
40 LOCATE 5, 26: COLOR 0, 0: PRINT "                          ": COLOR 15, 1
45 LOCATE 7, 10: INPUT "Indice de refracción real de la matriz"; nm
50 LOCATE 9, 10: INPUT "Archivo con la constante dielectrica del metal"; em$
60 LOCATE 11, 10: INPUT "M ximo orden del desarrollo multipolar a considerar
"; LMAX
65 LOCATE 13, 10: INPUT "Radio de los coloides (en nm)"; R
70 LOCATE 15, 10: INPUT "Fracción de volumen de los coloides"; fr
75 LOCATE 20, 15: COLOR 14, 1: PRINT ""Datos correctos? (s/n)"
80 kk$ = INKEY$
85 IF kk$ = "s" OR kk$ = "S" THEN GOTO 100
90 IF kk$ = "n" OR kk$ = "N" THEN GOTO 10
95 GOTO 80
```

```

□
100 REM -----Inicio del Calculo-----
□
105 CLS
□
108 LOCATE 1, 76: COLOR 15, 3: PRINT LEFT$(TIMES$, 5)
□
110 LOCATE 3, 20: COLOR 15, 1: PRINT " Grijander esta calculandoooooor....."
□
115 LOCATE 7, 25: COLOR 8, 8: PRINT " " " : COLOR 15, 1

125 REM ----- Definicion de variables -----
130 REDIM Fi(-LMAX - 1 TO LMAX), DFi(-LMAX - 1 TO LMAX)
135 REDIM ReNu(LMAX), ImNu(LMAX), ReDnu(LMAX), ImDnu(LMAX)
140 REDIM ReFimx(LMAX), ImFimx(LMAX), ReDFimx(LMAX), ImDFimx(LMAX)
145 REDIM ReA(LMAX), ImA(LMAX), ReB(LMAX), ImB(LMAX)
148 REDIM en(100), e1(100), e2(100)

150 REM ----- Lectura de la constate dielectrica del metal -----
155 OPEN em$ FOR INPUT AS #1
156 INPUT #1, wph, g0h, vfh
158 FOR j = 1 TO 74
160 INPUT #1, en(j), e1(j), e2(j)
165 IF EOF(1) <> 0 THEN GOTO 170
168 NEXT j
170 np = j - 1
175 CLOSE
180 REDIM sigmaabs(np), sigmasca(np), sigmaext(np)
185 dencol = 3 * fr / (4 * 3.1415926# * (R ^ 3))

190 REM ----- Bucle Principal -----
193 FOR i = 1 TO np
195 A = wph ^ 2: B = 0: C = en(i) ^ 2: D = en(i) * g0h: GOSUB 1100
196 e1(i) = e1(i) + E: e2(i) = e2(i) + F
197 A = wph ^ 2: B = 0: C = en(i) ^ 2: D = en(i) * g0h: GOSUB 1100
198 e1(i) = e1(i) - E: e2(i) = e2(i) - F

202 calcul = 20 * i / np: LOCATE 7, 25: FOR z = 1 TO INT(calcul): COLOR 15, 6:
PRINT " "; : NEXT z
204 LOCATE 6, 25: COLOR 15, 1: PRINT "Calculado "; INT(100 * i / np); " %"
"

205 ldo = 1240 / en(i)
206 x = 2 * 3.1415926# * R / ldo
207 m1 = SQR((SQR(e1(i) ^ 2 + e2(i) ^ 2) + e1(i)) / 2) / nm
208 m2 = -SQR((SQR(e1(i) ^ 2 + e2(i) ^ 2) - e1(i)) / 2) / nm
209 x1 = m1 * x: x2 = m2 * x

210 REM ----- Calculo de las funciones Fil(x) y Nul(x) -----
214 Fi(1) = (SIN(x) / x) - COS(x)
218 DFi(1) = SIN(x) * (1 - (1 / (x ^ 2))) + (COS(x) / x)
220 ReNu(1) = (SIN(x) / x) - COS(x)
225 ImNu(1) = (COS(x) / x) + SIN(x)
230 ReDnu(1) = (COS(x) / x) - (SIN(x) / (x ^ 2)) + SIN(x)
235 ImDnu(1) = -(SIN(x) / x) - (COS(x) / (x ^ 2)) + COS(x)

240 REM ----- Calculo de las funcion Fil(mx) -----
245 resin = .5 * (SIN(x1) * (EXP(-x2) + EXP(x2)))
250 Imsin = -.5 * (COS(x1) * (EXP(-x2) - EXP(x2)))
255 Recos = .5 * (COS(x1) * (EXP(-x2) + EXP(x2)))
260 Imcos = .5 * (SIN(x1) * (EXP(-x2) - EXP(x2)))
265 A = resin: B = Imsin: C = x1: D = x2: GOSUB 1100
270 ReFimx(1) = E - Recos
275 ImFimx(1) = F - Imcos

280 REM -----Calculo de la derivada de las funciones Fil(mx)-----
285 ReDFimx(1) = resin

```

Apéndice 3

```
290 ImDFimx(1) = Imsin
295 A = resin: B = Imsin: C = (x1 ^ 2 - x2 ^ 2): D = 2 * x1 * x2: GOSUB 1100
300 ReDFimx(1) = ReDFimx(1) - E
305 ImDFimx(1) = ImDFimx(1) - F
310 A = Recos: B = Imcos: C = x1: D = x2: GOSUB 1100
315 ReDFimx(1) = ReDFimx(1) + E
320 ImDFimx(1) = ImDFimx(1) + F

330 REM ----- Calculo de Fi0(x) y Nu0(x) -----
335 Fi(0) = SIN(x)
340 DFi(0) = COS(x)
345 ReNu(0) = SIN(x)
350 ImNu(0) = COS(x)
355 ReDnu(0) = COS(x)
360 ImDnu(0) = -SIN(x)

365 REM -----Calculo de Fi0(mx) y DFi0(mx)-----
370 ReFimx(0) = resin
375 ImFimx(0) = Imsin
380 ReDFimx(0) = Recos
385 ImDFimx(0) = Imcos

390 REM -----Calculo de FiL(x) por recurrencia-----
395 FOR L = 1 TO LMAX - 1
400 Fi(L + 1) = ((2 * L + 1) * Fi(L)) / x - Fi(L - 1)
405 NEXT L
410 FOR L = 0 TO -LMAX STEP -1
412 Fi(L - 1) = ((2 * L + 1) * Fi(L)) / x - Fi(L + 1)
416 NEXT L

420 REM -----Calculo de DFiL(x) por recurrencia -----
421 FOR L = 1 TO LMAX - 1
422 DFi(L + 1) = (2 * L + 1) * ((DFi(L) / x) - (Fi(L) / (x ^ 2))) - DFi(L - 1)
423 NEXT L
424 FOR L = 0 TO -LMAX STEP -1
425 DFi(L - 1) = (2 * L + 1) * ((DFi(L) / x) - (Fi(L) / (x ^ 2))) - DFi(L + 1)
426 NEXT L

427 REM -----Calculo de NuL(x) y DnuL(x) -----
----
429 FOR L = 2 TO LMAX
431 ReNu(L) = Fi(L): ImNu(L) = ((-1) ^ (L)) * Fi(-L - 1)
433 ReDnu(L) = DFi(L): ImDnu(L) = ((-1) ^ (L)) * DFi(-L - 1)
440 NEXT L

465 REM -----Calculo de FiL(mx) por recurrencia-----
470 FOR L = 1 TO LMAX - 1
475 A = ReFimx(L): B = ImFimx(L): C = x1: D = x2: GOSUB 1100
480 ReFimx(L + 1) = (2 * L + 1) * E - ReFimx(L - 1)
485 ImFimx(L + 1) = (2 * L + 1) * F - ImFimx(L - 1)
490 NEXT L

495 REM ----- Calculo de DFiL(mx) por recurrencia -----
500 FOR L = 1 TO LMAX - 1
505 A = ReDFimx(L): B = ImDFimx(L): C = x1: D = x2: GOSUB 1100
510 ReDFimx(L + 1) = E: ImDFimx(L + 1) = F
515 A = ReFimx(L): B = ImFimx(L): C = x1 ^ 2 - x2 ^ 2: D = 2 * x1 * x2: GOSUB
1100
520 ReDFimx(L + 1) = (ReDFimx(L + 1) - E) * (2 * L + 1) - ReDFimx(L - 1)
522 ImDFimx(L + 1) = (ImDFimx(L + 1) - F) * (2 * L + 1) - ImDFimx(L - 1)
525 NEXT L

620 FOR L = 1 TO LMAX

625 REM -----Calculo de los coeficientes A(L)-----
----
630 RN1 = DFi(L) * (m1 * ReFimx(L) - m2 * ImFimx(L))
635 IN1 = DFi(L) * (m1 * ImFimx(L) + m2 * ReFimx(L))
```

```

640 RN2 = ReDFimx(L) * Fi(L): IN2 = ImDFimx(L) * Fi(L)
645 A = m1: B = m2: C = ReFimx(L): D = ImFimx(L): GOSUB 1000
650 A = E: B = F: C = ReDNu(L): D = ImDNu(L): GOSUB 1000
655 RD1 = E: ID1 = F
660 A = ReDFimx(L): B = ImDFimx(L): C = ReNu(L): D = ImNu(L): GOSUB 1000
665 RD2 = E: ID2 = F
670 A = RN1 - RN2: B = IN1 - IN2: C = RD1 - RD2: D = ID1 - ID2: GOSUB 1100
675 ReA(L) = E: ImA(L) = F

680 REM -----Calculo del coeficiente B(L)-----
-
685 RN1 = ReFimx(L) * DFi(L): IN1 = ImFimx(L) * DFi(L)
690 A = m1: B = m2: C = ReDFimx(L): D = ImDFimx(L): GOSUB 1000
695 RN2 = Fi(L) * E: IN2 = Fi(L) * F
700 A = ReFimx(L): B = ImFimx(L): C = ReDNu(L): D = ImDNu(L): GOSUB 1000
705 RD1 = E: ID1 = F
710 A = m1: B = m2: C = ReDFimx(L): D = ImDFimx(L): GOSUB 1000
715 A = E: B = F: C = ReNu(L): D = ImNu(L): GOSUB 1000
720 RD2 = E: ID2 = F
725 A = RN1 - RN2: B = IN1 - IN2: C = RD1 - RD2: D = ID1 - ID2: GOSUB 1100
730 ReB(L) = E: ImB(L) = F
735 NEXT L

750 REM ----- Calculo de las secciones eficaces -----
755 sigmaabs(i) = 0: sigmaext(i) = 0: sigmasca(i) = 0
760 FOR L = 1 TO LMAX
765 sigmaext(i) = sigmaext(i) + ((ldo ^ 2) / (2 * 3.1415926#)) * (2 * L + 1) *
(ReA(L) + ReB(L))
770 sigmasca(i) = sigmasca(i) + ((ldo ^ 2) / (2 * 3.1415926#)) * (2 * L + 1) *
(ReA(L) ^ 2 + ImA(L) ^ 2 + ReB(L) ^ 2 + ImB(L) ^ 2)
775 NEXT L
780 sigmaabs(i) = sigmaext(i) - sigmasca(i)
785 NEXT i

800 REM ----- Grafico de resultados -----
801 ymin = 0: ymax = 0
802 FOR i = 1 TO np
803 IF sigmaabs(i) > ymax THEN ymax = sigmaabs(i)
804 NEXT i
805 SCREEN 2: CLS
806 LINE (90, 160)-(590, 30), , B
807 XMIN = en(1): XMAX = en(np): ymax = ymax * 1.2
808 FOR q = 90 TO 590 STEP 62.5: LINE (q, 160)-(q, 155): NEXT q
810 FOR i = 1 TO np

815 x = en(i): y = sigmaabs(i)
817 IF i > 1 THEN LINE (90 + 500 * (xo - XMIN) / (XMAX - XMIN), 160 - 130 *
(yo - ymin) / (ymax - ymin))-(90 + 500 * (x - XMIN) / (XMAX - XMIN), 160 - 130
* (y - ymin) / (ymax - ymin))
820 IF i = 1 THEN PSET (90 + 500 * (x - XMIN) / (XMAX - XMIN), 160 - 130 * (y
- ymin) / (ymax - ymin))

822 yo = y: xo = x
825 NEXT i
827 LOCATE 22, 10: PRINT USING "#.##"; XMIN: LOCATE 22, 18: PRINT USING
"#.##"; XMIN + (XMAX - XMIN) / 8
829 LOCATE 22, 26: PRINT USING "#.##"; XMIN + (XMAX - XMIN) / 4: LOCATE 22,
34: PRINT USING "#.##"; XMIN + 3 * (XMAX - XMIN) / 8
831 LOCATE 22, 42: PRINT USING "#.##"; XMIN + (XMAX - XMIN) / 2: LOCATE 22,
50: PRINT USING "#.##"; XMIN + 5 * (XMAX - XMIN) / 8
832 LOCATE 22, 58: PRINT USING "#.##"; XMIN + 6 * (XMAX - XMIN) / 8: LOCATE
22, 66: PRINT USING "#.##"; XMIN + 7 * (XMAX - XMIN) / 8
833 LOCATE 22, 74: PRINT USING "#.##"; XMAX; : PRINT " ev"

835 h$ = "Absorcion": FOR h = 1 TO 9: LOCATE 8 + h, 1: PRINT MID$(h$, h, 1):
NEXT h
836 LOCATE 20, 3: PRINT 0: LOCATE 5, 1: PRINT ymax

```

Apéndice 3

```
837 LOCATE 1, 1: PRINT "Indice de ref. de la matriz "; nm, "Orden Desarr.
Multipolar "; LMAX
840 PRINT "Radio de los coloides"; R; "nm", "Fraccion en volumen de metal ";
fr
845 LOCATE 24, 25: INPUT "Grabar el resultado (s/n)"; p$
850 IF p$ = "S" OR p$ = "s" THEN GOTO 900
855 GOTO 10

900 REM ----- Grabacion de resultados -----
905 SCREEN 0: COLOR 15, 1: CLS
910 LOCATE 4, 2: INPUT "Nombre del archivo con los resultados "; re$

915 REM Se salvan en un archivo de dos columnas:Energia,Coef.Absorcion,
920 REM
925 OPEN re$ FOR OUTPUT AS #1
930 WRITE #1, "Energia", "Absorcion"
935 FOR i = 1 TO np
940 abso = sigmaabs(i) * dencol: ext = sigmaext(i) * dencol: sca = sigmasca(i)
* dencol
955 WRITE #1, en(i), abso
960 NEXT i
965 CLOSE

999 GOTO 10

1000 REM ***** Subrutina de multiplicacion de numeros complejos*****
1010 REM esta funcion multiplica los numeros (A+iB)*(C+iD) y separa la parte
1020 REM real (E) e imaginaria (F)
1030 E = A * C - B * D
1040 F = A * D + B * C
1050 RETURN

1100 REM *****Subrutina de Fracciones*****
1120 REM Esta subrutina separa las partes real e imaginaria de una fraccion
1130 REM de la forma (A+iB)/(C+iD) y las llama E y F respectivamente.
1140 E = (A * C + B * D) / (C ^ 2 + D ^ 2)
1150 F = (B * C - A * D) / (C ^ 2 + D ^ 2)
1160 RETURN
```

Apéndice 4

Funciones de Bessel-Ricatti

Las funciones de Bessel-Ricatti que aparecen en los coeficientes de Mie vienen dadas por la siguiente expresión:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{\pi x}{2}} J_{n+\frac{1}{2}}(x)$$

$$\eta_n(x) = \sqrt{\frac{\pi x}{2}} H_{n+\frac{1}{2}}^{(2)}(x)$$

donde las funciones $J_n(x)$ son las funciones de Bessel y $H_n^{(2)}(x)$ son las funciones de Hankel de segunda especie. Estas funciones de Hankel se pueden escribir como:

$$H_n^{(2)}(x) = J_{(n)}(x) - iN_n(x)$$

$N_n(x)$ son las funciones de Neuman que se definen como

$$N_n(x) = \frac{J_n(x) \cos n\pi - J_{-n}(x)}{\sin n\pi} \quad \text{si } n \text{ no es entero (que es nuestro caso)}$$

Entonces los coeficientes de Mie se pueden escribir en términos de las funciones de Bessel de orden semientero. Estas funciones pueden calcularse mediante las siguientes leyes de recurrencia:

$$J_{n+1}(x) = \frac{2n}{x} J_n(x) - J_{n-1}(x)$$

$$J_n'(x) = \frac{1}{2}(J_{n-1}(x) - J_{n+1}(x))$$

Utilizando estas leyes de recurrencia, se pueden obtener todos los coeficientes de Mie a partir de las funciones de orden $\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$ como hace el programa MIE.BAS