

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Departamento de Física de Materiales



**Daño por excitación electrónica en SiO_2
mediante irradiaciones con iones pesados de alta energía**

Memoria presentada por

Javier Manzano Santamaría

Para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas



Directores de Tesis:

Dr. José Olivares Villegas

Instituto de Óptica, CSIC y Centro de Microanálisis de Materiales, UAM

Dr. Ángel Ibarra Sánchez

CIEMAT

Tutor:

Dra. Mercedes Carrascosa Rico

UAM

PREFACIO	3
MOTIVACIÓN	5
ESTRUCTURA DE LA TESIS	7
I. INTRODUCCIÓN	9
1. INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN CON IONES CON LA MATERIA	13
1.1. Modelos de daño	17
1.1.1. Modelo del pico térmico	18
1.1.2. Modelo de Szenes	21
1.1.3. Modelo excitónico	22
1.2. Cinéticas de amorfización	25
1.2.1. Modelo excitónico: Daño acumulativo	26
1.2.2. Cinéticas Avrami	29
2. MATERIAL DE ESTUDIO: SiO ₂	31
2.1. La Sílice	32
2.1.1. Efecto de la radiación en Sílice	32
2.1.2. Propiedades Físico-Químicas de la Sílice	34
2.1.3. Defectos puntuales en Sílice	36
2.2. El Cuarzo	47
2.2.1. Efecto de la radiación en Cuarzo	47
2.2.2. Propiedades Físico-Químicas del Cuarzo	48
2.2.3. Defectos puntuales en Cuarzo	49
II. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	63
1. INSTALACIONES EXPERIMENTALES	65
1.1. Acelerador lineal de iones	65
1.2. Instalación de irradiación gamma, (NAYADE)	71
1.3. Preparación de muestras	72
2. TÉCNICAS ÓPTICAS DE ANÁLISIS	73
2.1. Absorción óptica	73
2.1.1. Estados electrónicos de un defecto puntual	73
2.1.2. Espectros de absorción óptica	76
2.1.3. Medidas experimentales	77
2.1.4. Densidad de defectos y ecuación de Smakula	81
2.2. Técnica de acoplo con prisma	85

2.2.1.	Efecto de la radiación con iones en el índice de refracción	85
2.2.2.	Medida experimental.....	88
2.2.3.	Perfil de índice de índice de refracción.....	89
3.	TÉCNICAS DE ANÁLISIS CON HACES DE IONES (IBA).....	91
3.1.	<i>Espectroscopía mediante retrodispersión de Rutherford (RBS)</i>	91
3.1.1.	Configuración canalizada	94
3.1.2.	Medida Experimental.....	95
III.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	103
1.	MODIFICACIONES INDUCIDAS POR LA IRRADIACIÓN EN SÍLICE	107
1.1.	<i>Evolución de la absorción óptica</i>	108
1.1.1.	Espectros de densidad óptica	109
1.1.2.	Bandas de absorción	111
1.1.3.	Densidad de centros de color	116
1.1.4.	Borde de absorción	127
1.1.5.	Irradiación Gamma	131
1.2.	<i>Modificación del índice de refracción</i>	139
1.2.1.	Trazas de sílice compactada.....	143
2.	MODIFICACIONES INDUCIDAS POR LA IRRADIACIÓN EN CUARZO	149
2.1.	<i>Evolución de la absorción óptica</i>	151
2.1.1.	Descomposición de los espectros	153
2.1.2.	Densidad de centros de color	157
2.1.3.	Borde de absorción	166
2.1.4.	Irradiación gamma	169
2.2.	<i>Amorfización del cuarzo</i>	170
2.2.1.	Análisis mediante la cinética Avrami	175
2.2.2.	Análisis mediante el modelo de solapamiento de trazas.	180
2.3.	<i>Modificación del índice de refracción</i>	187
3.	CINÉTICA DE CENTROS DE COLOR: MODELO	191
3.1.	<i>Modelo</i>	192
4.	RESUMEN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN	199
IV.	CONCLUSIONES.....	205

Prefacio

En este trabajo de tesis se presenta un estudio comparativo sistemático de los efectos originados mediante irradiaciones con iones de alta energía en muestras de sílice y cuarzo en el régimen electrónico, donde el poder de frenado electrónico es dominante frente al nuclear. El estudio intenta identificar los mecanismos electrónicos responsables del daño observado en el SiO₂ y para ello se divide en dos partes:

- **Modificaciones estructurales:** Donde se estudian los procesos de compactación de la sílice y el aumento de volumen y amorfización del cuarzo a través de los cambios en el índice de refracción de las zonas irradiadas y de las cinéticas de amorfización obtenidas por RBS-C.
- **Cinéticas de coloración:** Donde se estudia la generación de centros de color inducida por la irradiación con iones en sílice y cuarzo comparando los resultados obtenidos con irradiaciones puramente ionizantes (rayos gamma).

Motivación

El trabajo desarrollado a lo largo de estos años y que da lugar a esta tesis está motivado por el deseo de ampliar los conocimientos sobre los procesos de daño de origen electrónico que la radiación produce en los materiales aislantes. Se ha escogido como material de estudio el dióxido de silicio, SiO₂, por múltiples motivos: Su interés tecnológico, perfeccionamiento en su fabricación que deriva en una elevada reproducibilidad de sus propiedades, la posibilidad de estudiar una fase cristalina y otra amorfa de forma que puedan derivarse efectos de la cristalinidad sobre la interacción de la radiación con la materia, etc...

La investigación desarrollada ha sido financiada por el Laboratorio Nacional de Fusión como parte del trabajo desarrollado en materiales aislantes destinados a futuros reactores de fusión donde las condiciones de elevada temperatura y presencia de distintos tipos de radiación producirán la degradación de dichos materiales. Un conocimiento de los mecanismos de degradación pueden concluir en técnicas de fabricación que alarguen su vida útil, no sólo en tecnologías de fusión sino en multitud de dispositivos sometidos a los efectos de la radiación.

Los experimentos fueron realizados en su mayor parte en las instalaciones del Centro de Microanálisis de Materiales (CMAM) situado en la Universidad Autónoma de Madrid, que cuenta con un acelerador lineal de iones con el que es posible producir una elevada excitación electrónica en un corto periodo de tiempo con lo que es posible alcanzar dosis que con otros sistemas experimentales requerirían una gran cantidad de tiempo. Además el acelerador puede alcanzar energías que abarcan desde los 500 keV hasta los 45 MeV con lo que se puede obtener una gran cantidad de datos para estudiar la dependencia de las modificaciones sufridas por los materiales en función de la energía de la irradiación, en función de la energía electrónica depositada por los iones, etc...

Estructura de la tesis

La tesis se ha dividido en tres partes: **I. Introducción, II. Técnicas experimentales y III. Resultados y discusión.**

La primera parte, *Introducción*, consta de 2 capítulos.: **1. Interacción de la irradiación con iones con la materia**, donde se describe, de forma general, cómo interactúan los iones al colisionar con la materia revisando los modelos de generación de daño más aceptados. A continuación se presentan dos cinéticas utilizadas para describir el proceso de amorfización de los materiales cristalinos al ser irradiados y, por último, se describe la aproximación de campo medio que permite relacionar cambios en el índice de refracción superficial de un material con un radio de traza generado por el impacto de un ion. **2. Material de estudio**, donde se describen las propiedades físico-químicas de la sílice y del cuarzo así como los defectos puntuales que pueden encontrarse en ambos materiales. También se hace una revisión de los estudios previos realizados en ambos materiales relacionados con la radiación.

La segunda parte, *Técnicas experimentales*, consta de 3 capítulos: **1. Instalaciones experimentales**, donde se describen las principales características de las instalaciones utilizadas en los experimentos de irradiación así como en las técnicas de análisis con haces de iones. Al final del capítulo se resume la metodología usada en la preparación de las muestras. **3. Técnicas ópticas de análisis**, donde se hace un resumen de los sistemas y técnicas utilizados para medir la absorción óptica y el índice de refracción de las muestras. **4. Técnicas con haces de iones**, donde se describe la espectroscopía por retrodispersión de Rutherford (RBS-C) que permite estudiar la fracción amorfa en muestras cristalinas.

La tercera parte, *Resultados y discusión*, consta de 4 capítulos: **1. Modificaciones inducidas por la irradiación en Sílice**, donde se presentan los resultados obtenidos al estudiar la coloración y la compactación de las muestras de sílice al ser irradiadas con diferentes iones y con múltiples energías. **2. Modificaciones inducidas por la irradiación en Cuarzo**, donde se muestran los resultados obtenidos sobre la coloración del cuarzo así como los cambios en la estructura cristalina analizados mediante RBS-C y el aumento del volumen de las zonas irradiadas. **3. Cinética de centros de color: Modelo**, donde se presenta un modelo excitónico

para explicar las cinéticas de coloración obtenidas tanto en sílice como en cuarzo. 4. **Resumen de resultados y discusión**, donde se resumen y se comparan los diferentes resultados obtenidos tratando de relacionar los efectos macroscópicos y microscópicos inducidos por la irradiación con iones.

Cuarta parte, **Conclusiones y trabajos pendientes**, donde se resumen las conclusiones más importantes obtenidas de los trabajos realizados.

I. Introducción

La sílice y el cuarzo son dos materiales muy abundantes en la naturaleza y que tienen multitud de aplicaciones como materiales funcionales y estructurales. La industria es capaz de fabricar ambas fases del SiO_2 con una gran reproducibilidad en sus propiedades y con un elevado grado de pureza. Por estos motivos el SiO_2 ha sido un material óptimo desde el principio para su uso en estudios de los efectos de la radiación en materiales aislantes teniendo la ventaja de poder estudiar la fase cristalina y amorfa del mismo material, lo que permite analizar las diferencias debidas a la estructura cristalina.

Desde los años 1960 se utilizaba la implantación con iones ligeros de baja energía en muestras de sílice para inducir cambios en el índice de refracción del material asociados a la compactación de la sílice y generar guías de onda [1]. En la Fig. 1 se ve un esquema del perfil de implantación (a) y una imagen de los canales de guiado de la luz medido en una muestra de sílice implantada con H^+ y H_2^+ (b).

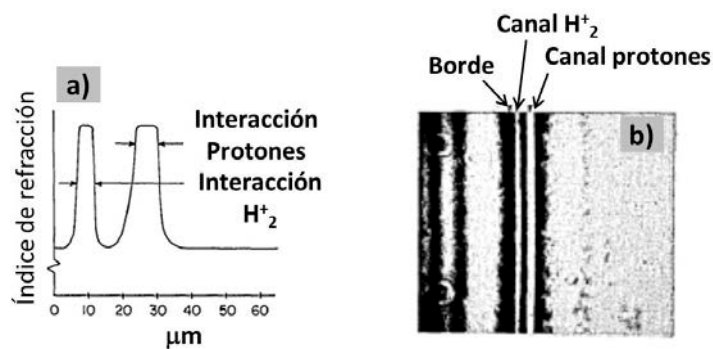


Fig. 1 Esquema del perfil de implantación de iones H^+ y H_2^+ (a) y una imagen de los diferentes canales de guiado de la luz que se miden.

Otros estudios han estudiado la amorfización del cuarzo al ser irradiado con iones. Para ello se han realizado irradiaciones con iones de alta energía y con fluencias muy bajas, en las que los iones generan trazas aisladas. Se ha analizado el tamaño de las trazas en función de diferentes parámetros como puede ser la energía del ion o su masa, el poder de frenado electrónico, etc... [2-4].

Mediante la implantación de iones se pueden introducir dopantes de forma que se alteren las propiedades eléctricas de los materiales permitiendo obtener semiconductores con gaps específicos. En este caso las fluencias de irradiación suelen ser muy elevadas, de alrededor de 10^{19} iones / cm^2 .

Otro de los efectos de la radiación en los materiales es la generación de defectos puntuales que inducen cambios en las propiedades ópticas de los materiales y modifican también el borde de absorción de los mismos. Esto tiene un gran impacto en la industria puesto que muchas aplicaciones del SiO_2 son de carácter óptico y muchos de los equipos se encuentran sometidos a entornos donde hay presente una gran cantidad de radiación, como pueden ser los componentes de satélites o diferentes sistemas de análisis y recolección de datos en centrales nucleares.

La radiación con iones puede dividirse en dos grandes ramas, dependiendo de la energía de irradiación de los iones. A continuación se hará una descripción de los diferentes tipos de interacción de los iones con la materia así como de los principales modelos de daño que pueden encontrarse en la literatura. Por último se describirán las principales propiedades fisicoquímicas de la sílice y cuarzo, revisando los principales defectos puntuales que pueden encontrarse en ambos materiales.

1. Interacción de la radiación con iones con la materia

La radiación interactúa con los materiales cediendo parte o toda su energía a los mismos. Existen dos formas de interacción posibles: **Nuclear**, en la que se producen colisiones inelásticas entre los átomos de la red y partículas, como los neutrones e iones, que pueden dar lugar a desplazamientos atómicos con la consiguiente formación de defectos puntuales. **Electrónica**, donde la radiación puramente ionizante, como por ejemplo gamma y electrones, induce la excitación del sistema electrónico de la red atómica que puede dar lugar a fenómenos de luminiscencia, rotaciones en los ángulos de los enlaces atómicos e incluso la ruptura de los mismos. Uno de los parámetros más importantes de la interacción radiación-materia es el *Poder de frenado*, S , que cuantifica la cantidad de energía cedida por la radiación al material según penetra en el material, ecuación (1.1). En [5,6] puede encontrarse una descripción teórica profunda; aquí se hará un breve repaso a los conceptos más importantes.

$$S \left[\frac{keV}{nm} \right] = \frac{dE}{dx} \quad (1.1)$$

En este trabajo se han irradiado muestras de SiO₂, tanto amorfas como cristalinas, con iones a diferentes energías. Este tipo de radiación presenta los dos procesos posibles de deposición de energía en el medio: Procesos *elásticos* e *inelásticos*. El primero se caracteriza mediante el poder de frenado electrónico (S_e) y el segundo con el poder de frenado nuclear (S_n). En la Fig. 1.1 se representa una simulación de la evolución del poder de frenado electrónico (líneas continuas) y nuclear (líneas discontinuas) en la superficie de una muestra de sílice irradiada con los diferentes iones utilizados, realizada con el código SRIM 2008 [5], en función de la energía de irradiación. Se observa que por encima de los 5 MeV la contribución nuclear es mucho menor que la electrónica.

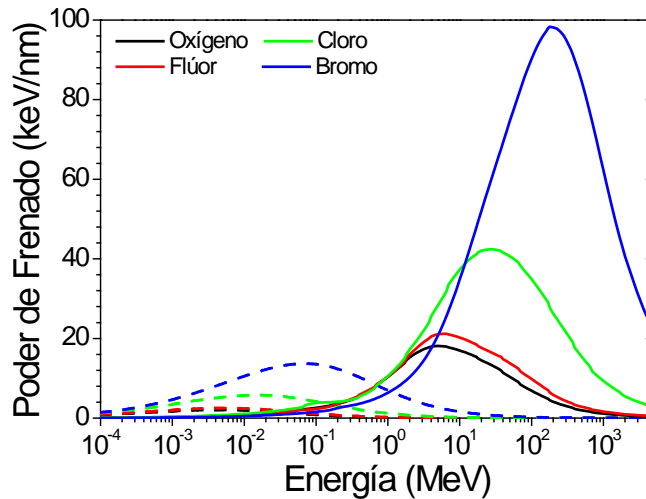


Fig. 1.1 Simulación, con SRIM 2008, de la evolución del poder de frenado electrónico (líneas continuas) y nuclear (líneas discontinuas) en función de la energía de los iones para irradiaciones con Oxígeno, Flúor, Cloro y Bromo.

Una simulación realizada con SRIM 2008 [5] de la evolución del poder de frenado conforme el ion penetra en el volumen se ve en la Fig. 1.2 donde se ha representado S_e (negro) y S_n (rojo) en función de la profundidad, correspondiendo el cero con la superficie de la muestra. Esta gráfica corresponde con una irradiación con iones de Flúor a una energía de 30 MeV de una muestra de sílice y se observa como el poder de frenado electrónico es mucho mayor que el nuclear, presentando su máximo enterrado en el volumen a una profundidad de 13 μm aproximadamente. Por otro lado el poder de frenado nuclear tiene su máximo en las 16 μm donde la interacción entre los iones y los átomos es máxima, existiendo colisiones inelásticas a lo largo de toda la trayectoria de los iones pero siendo mucho menos numerosas.

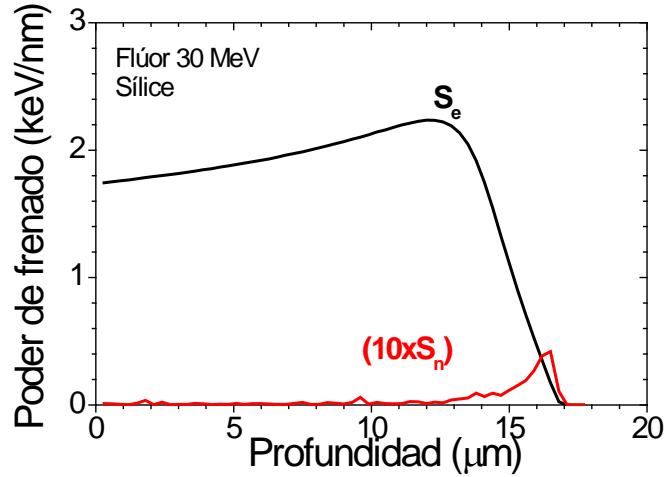


Fig. 1.2 Simulación del poder de frenado electrónico (S_e) y nuclear (S_n) realizado con el código SRIM 2008 [5] de una irradiación con iones de Flúor a 30 MeV sobre un blanco de sílice.

Dependiendo de la energía, y por tanto de la velocidad, de los iones, se pueden diferenciar distintas fases por las que el ion pasa y pierde su energía:

Para velocidades elevadas, $v \gg v_0$, el estado de carga del ion incidente aumenta, llegando a perder todos sus electrones. En esta situación el poder de frenado electrónico es proporcional al cuadrado de la carga del ion y, según el modelo de Bethe-Bloch [7], podemos describir el poder de frenado total como sigue:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi N \cdot Z_2 \cdot (e^2 \cdot Z_1)^2}{m_e \cdot v^2} \cdot f(v) \quad (1.2)$$

siendo e y m_e la carga y la masa del electrón respectivamente, Z_1 y Z_2 son el número atómico del ion incidente y del átomo blanco respectivamente y por último, $f(v)$ es una función que depende de la energía del ion incidente.

Conforme el ion penetra en el material, su velocidad disminuye y se hace comparable a la velocidad de los electrones de los átomos del blanco. En esta situación la idea de un ion despojado de sus electrones ya no es válida y hay que modificar la ecuación (1.2) insertando una *carga efectiva*, Z_1^* [8]:

$$Z_1 = Z_1^* \left[1 - \exp\left(-\frac{v}{v_0 \cdot Z_1^{2/3}}\right) \right] \quad (1.3)$$

donde se ha considerado que el ion ha perdido todos los electrones cuya velocidad es menor que la del propio ion. En esta situación, el efecto del poder de frenado nuclear comienza a ser importante y ya no puede despreciarse.

Finalmente, a bajas velocidades, $E \leq 1$ keV/uma, predominan las interacciones elásticas, siendo el poder de frenado nuclear el dominante tal y como se ve en la Fig. 1.1.

1.1. Modelos de daño

Cuando un ion impacta sobre un blanco con una energía superior a 0.1 MeV/uma, prácticamente toda la interacción inicial se produce con los electrones de la red. Conforme el ion penetra y se halla cerca del final de su trayectoria, las interacciones con los núcleos atómicos se hacen dominantes. Este trabajo estudia las interacciones electrónicas que ocurren entre los iones y los átomos de las muestras irradiadas.

El daño producido por la irradiación con iones materiales dieléctricos es un proceso acumulativo en el que cuanto más dure la irradiación más daño se produce. En aceleradores y otras instalaciones se utilizan flujos de iones tales que el intervalo de tiempo entre dos impactos consecutivos de iones es mucho mayor que el tiempo típico necesario para que se produzcan las modificaciones de la red, alrededor de 10 ps. Cuando el ion impacta sobre la muestra, inicialmente se crea una gran densidad de pares *electrón-hueco* (*e-h*) debido a interacciones Coulombianas entre el ion incidente y los electrones de la red [9]. Después del impacto y la generación de los pares *e-h*, los electrones *delta*, aquellos con una energía superior a la del potencial de ionización, tienden a moverse perpendicularmente a la trayectoria del ion y rápidamente interaccionan entre ellos mismos y los electrones de la red, alcanzando un equilibrio térmico en los primeros 10 fs aproximadamente. Una vez termalizados los electrones, se produce la interacción con los fonones de la red, produciéndose un trasvase de energía de los electrones a la red atómica que tiene lugar alrededor de los 10^1 - 10^2 fs. En este punto coexiste una gran excitación electrónica debida a una elevada densidad de pares *e-h* junto con un incremento térmico del sistema. En la Fig. 1.3 se muestra un esquema de los procesos que suceden desde el impacto del ion así como una estimación de los intervalos de tiempo.

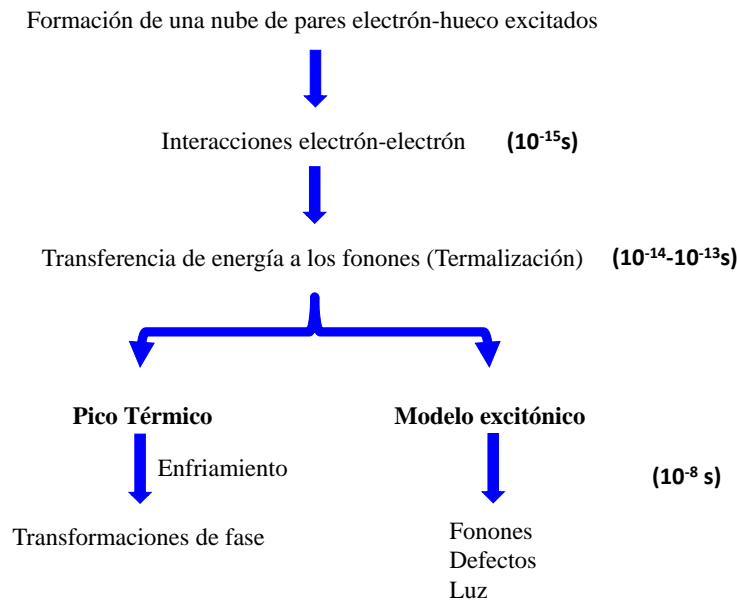


Fig. 1.3 Escalas de tiempo típicas e interacciones que ocurren al impactar un ión sobre un dieléctrico como el SiO_2 .

Existen diferentes modelos que tratan de explicar el daño generado por la irradiación con iones y se basan bien en procesos térmicos o en procesos en los que la excitación electrónica es la responsable de las modificaciones observadas. A continuación se presenta una breve descripción de los modelos más importantes existentes en la actualidad: El *Modelo Térmico* [2, 3], el *Modelo de Szenes* [4] y el *Modelo Excitónico* [10, 11].

1.1.1. Modelo del pico térmico

Este modelo, conocido también “*Thermal Spike*” en inglés, considera que, cuando un ion impacta sobre una muestra y la atraviesa, se genera una traza de material dañado debida a un incremento local de la temperatura que conlleva la fusión del material y un rápido enfriamiento posterior.

El proceso puede describirse de la siguiente forma: La energía del ion incidente es transferida a sistema de electrones de los átomos de la muestra que posteriormente la ceden a la propia red, a través de interacciones electrón-fonón, alcanzándose el equilibrio térmico alrededor de los ps. El proceso viene descrito por dos ecuaciones de difusión calor, ecuaciones

(1.4) y (1.5), en las que los electrones y la red de átomos forman dos subsistemas acoplados donde el término de intercambio de energía viene dado por el término $g(T_e - T_a)$, que depende de la diferencia de temperatura entre los dos subsistemas.

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r K_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial r} \right] - g(T_e - T_a) + A(r, t) \quad (1.4)$$

$$C_a(T_a) \frac{\partial T_a}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r K_a(T_a) \frac{\partial T_a}{\partial r} \right] - g(T_e - T_a) \quad (1.5)$$

donde T , C y K son la temperatura, el coeficiente de calor específico y la conductividad térmica respectivamente. El subíndice “e” se refiere el sistema de electrones y el subíndice “a” la red atómica. Por último, $A(r, t)$ describe la deposición de energía por parte del ion en función del tiempo y la posición.

$$A(r, t) = b \cdot S_e \cdot \exp\left(\frac{-(t - t_0)^2}{2 \cdot s^2}\right) \cdot F(r) \quad (1.6)$$

Donde S_e es el poder de frenado electrónico, $F(r)$ es una distribución radial de la energía depositada en el subsistema electrónico [12], “b” es una constante de normalización, “ t_0 ” es el tiempo de vuelo medio de los electrones excitados ($\sim 10^{-15}$ s) y “s” es la anchura media de la distribución gaussiana.

Los parámetros termodinámicos de la red que se utilizan son los medidos en condiciones de equilibrio, que son conocidos y se extraen de la literatura [13]. Sin embargo, los correspondientes al subsistema electrónico no son tan evidentes, puesto que en un aislante no existen electrones libres con lo que, en principio, son desconocidos. A pesar de ello, se puede considerar que los electrones excitados tras el paso del ion, que se encuentran en la banda de conducción y se comportan como los electrones libres en un metal [14]. Asumiendo esta

aproximación, se podrían utilizar las expresiones del modelo del gas de electrones libres para describir las constantes termodinámicas electrónicas [15]:

$$C_e = \frac{3}{2} N_e k_b \sim 1 [J \cdot cm^{-3} \cdot K^{-1}] \quad (1.7)$$

$$K_e = C_e \cdot D_e = C_e \cdot \frac{1}{3} v_f l \sim 2 [J \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}] \quad (1.8)$$

donde “ k_B ” es la constante de Boltzmann, $N_e \sim 5 \cdot 10^{22} cm^{-3}$ sería la densidad de electrones excitados, $v_f \approx 10^8 cm/s$ es la velocidad de Fermi y “ l ” el recorrido libre medio relativo a la interacción electrón-electrón.

La constante de acoplo electrón-fonón “ g ” que representa el intercambio de energía entre el sistema electrónico y la red no se conoce en el caso de aislantes, pero está relacionada con el tiempo de interacción medio electrón-fonón, “ τ_a ”, y con el recorrido libre medio de dicha interacción, “ λ ”, de la siguiente forma:

$$\lambda^2 = D_e \tau_a = \frac{D_e C_e}{g} = \frac{K_e}{g} \quad (1.9)$$

donde “ D_e ” es la difusividad de los electrones y “ λ ” es el parámetro libre a ajustar en el modelo.

Como todos los términos en la ecuación (1.5) son dependientes de la temperatura, y dado que se produce un cambio de fase de sólido a líquido en el material, dicha ecuación sólo puede resolverse numéricamente. Sin embargo, la ecuación (1.6) puede ser resuelta analíticamente, dado que estamos considerando los valores medios de las magnitudes termodinámicas (ecuaciones (1.7), (1.8) y (1.9)) sobre un amplio rango de temperaturas electrónicas. Esta aproximación es válida dado que el tiempo de interacción electrón-electrón al menos un orden de magnitud menor que el tiempo de interacción electrón-fonón [16].

La solución de las ecuaciones (1.4) y (1.5) [15] proporciona el perfil de temperaturas alrededor de la trayectoria del ion. Debido al pequeño volumen en el que se deposita la energía, la tasa de enfriamiento puede alcanzar los 10^{14} K/s, con lo que el material fusionado se enfría rápidamente de forma que llega a solidificarse en 10^{-11} s provocando la amorfización del material cristalino. Puede definirse un radio de traza, siendo el radio de un cilindro, cuyo eje coincide con la trayectoria del ion, y donde la temperatura máxima alcanzada por la red es igual o mayor a la temperatura de fusión del material.

1.1.2. Modelo de Szenes

Este modelo fue desarrollado por G. Szenes [4] como una alternativa al modelo del pico térmico. Se basa en la idea de que se genera una distribución gaussiana de temperatura alrededor del punto de impacto de un ion con una anchura inicial $a^2(\mathbf{0})$ y una eficiencia g , siendo $g \cdot S_e$ la fracción de energía depositada que contribuye al incremento de temperatura. Cuando la temperatura supera el punto de fusión del material cristalino estese funde y dado el pequeño diámetro de la zona de impacto y el rápido enfriamiento de la misma se produce la amorfización del material. La temperatura del material a una distancia \mathbf{r} en función del tiempo, \mathbf{t} , viene dada en este modelo por $T(\mathbf{r},\mathbf{t}) = \Delta T(\mathbf{r},\mathbf{t}) + T_b$ donde T_b es la temperatura del blanco y $\Delta T(\mathbf{r},\mathbf{t})$ es el incremento de temperatura debido al impacto del ion. Como se ha dicho al comienzo, el modelo asume una distribución gaussiana para el incremento de temperatura de forma que $\Delta T(\mathbf{r},\mathbf{t})$ se escribe como:

$$\Delta T(r, t) = \frac{Q}{\pi a^2(T, t)} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{a^2(T, t)}\right) \quad (1.10)$$

donde $a^2(\mathbf{T},\mathbf{t})$ depende solo de la difusividad del material con la característica de que $a(\mathbf{T},\mathbf{0}) = a(\mathbf{0}) = \text{cte}$ y Q se obtiene de un balance de energías:

$$Q = \frac{g \cdot S_e - L\rho\pi R^2}{\rho c} \quad (1.11)$$

donde $g \cdot S_e$ es la fracción de energía depositada que da lugar al incremento de temperatura, c es el calor específico, L es el calor latente de transición de fase, ρ es la densidad del material y R es el radio de la zona fundida o traza. El modelo asume que $g \cdot S_e \gg \gg L\rho\pi R^2$ y para que se produzca la fusión del material en la zona de impacto la temperatura debe incrementarse en $T_0 = (T_f - T_{irr})$ que es la diferencia entre la temperatura de fusión, T_f , y la temperatura de la irradiación, T_{irr} . De este modo para que se produzca una traza amorfa la ecuación (1.10) se transforma en:

$$T_0 = \frac{g \cdot S_e - L\rho\pi R^2}{\rho c a_0^2} \cdot \exp\left(-\frac{R_c^2}{a_0^2}\right) \quad (1.12)$$

donde asumiendo $g \cdot S_e \gg \gg L\rho\pi R^2$ se obtiene la ecuación (1.13) para el radio de traza amorfa:

$$R_c^2 = a_0^2 \cdot \ln\left(\frac{S_e}{S_{th}}\right) \quad (1.13)$$

con $S_{th} = \pi \cdot \rho \cdot a_0^2 \cdot c \cdot T_0 / g$ que se conoce como valor umbral puesto que si $S_e \leq S_{th}$ se obtiene un radio de traza igual a cero, $R_c = 0$.

1.1.3. Modelo excitónico

Este modelo [17, 18] considera que cuando un ion incide sobre un blanco, deposita su energía en forma de excitación electrónica generándose una gran cantidad de portadores libres: electrones y huecos, pares electrón-hueco y excitones. En materiales aislantes, en los que la energía de enlace de los excitones es mucho mayor que la energía térmica del sistema, podemos considerar que no se produce un par electrón-hueco debido a la ionización del excitón, es más,

los pares electrón-hueco se convierten en excitones mediante un proceso que viene dado por la expresión (1.14) y cuya constante de tiempo es “ τ_0 ” [19]:

$$\tau_0 = \frac{\kappa}{8 \cdot \pi \cdot e \cdot \mu \cdot n} \quad (1.14)$$

donde “ κ ” es la constante dieléctrica, “ μ ” es la movilidad de los electrones o huecos, la que sea más alta de los dos (siendo de $1 \text{ cm}^2/\text{V}$ para los huecos en el SiO_2 [20]), “ n ” corresponde con la concentración de pares electrón-hueco y “ e ” es la carga del electrón.

El número de pares electrón-hueco creados por el impacto de un ion [18] a lo largo de la trayectoria del mismo se obtiene a partir del poder de frenado:

$$N_x(z) = \frac{S_e(z)}{I} \quad (1.15)$$

donde “ I ” es la energía necesaria para crear un par e-h, que se estima su valor en tres veces la energía de la banda prohibida, E_g (aproximadamente 8.2 eV en la sílice).

Los excitones que permanecen autoatrapados pueden liberar su energía a través de dos procesos diferentes: uno radiativo, que conlleva la emisión de un fotón, y otro no radiativo, que involucra un reordenamiento local de los enlaces, y viene acompañado por una distorsión de la red [21]. En este último caso, la relajación de los excitones puede hacer que los átomos de la red sean fuertemente desplazados, situación que puede conducir a la creación de defectos e incluso a la amorfización del material.

Este modelo propone que si la densidad de excitones es suficientemente elevada de forma que todas las moléculas de SiO_2 a lo largo de la trayectoria del ion se excitan, se genera una traza.

Existen numerosos estudios que sugieren este mecanismo de excitación electrónica como origen de la aparición de centros de color en SiO₂ irradiados con electrones de alta energía [22, 23, 24], radiación de sincrotrón [25] y láseres pulsados [26, 27]; sin embargo para irradiaciones con iones no existen pruebas concluyentes.

1.2. Cinéticas de amorfización

La modificación estructural de materiales cristalinos inducida por irradiación [28-30] es de gran importancia en la industria. Los componentes y dispositivos de misiones espaciales se encuentran sometidos a un elevado flujo de radiación cósmica que puede acortar su periodo de vida útil. La degradación estructural de materiales es de vital importancia en la industria de la fisión nuclear y del almacenamiento de residuos nucleares [31, 32]. En futuros reactores de fusión su importancia puede ser incluso mayor dado los elevados flujos de neutrones a los que se verán sometidos los materiales [33].

La amorfización de materiales cristalino debida a la irradiación con iones, ocurre principalmente en las etapas finales del proceso de daño, cuando el grado de desorden estructural ha alcanzado unos niveles elevados. Dependiendo del tipo de ion y de la energía que tenga, el daño producido puede ser debido interacciones elásticas entre las partículas incidentes y los átomos de la red, asociado al poder de frenado nuclear, S_n , o bien puede producirse por la relajación de la excitación electrónica inducida por los iones, asociado con el poder de frenado electrónico, S_e . El primero de ellos, el daño nuclear, ha sido ampliamente estudiado [34-37] mientras que los trabajos sobre daño generado en el régimen electrónico son más escasos y continúa sin ser completamente entendido. A pesar de todo, se acumulan las pruebas [23,38] que demuestran la importancia del daño debido a la excitación electrónica y su importancia en los procesos de amorfización.

Cuando un ion de alta energía, donde predominan las interacciones electrónicas en las primeras micras, impacta sobre un blanco dieléctrico cristalino, se forma una traza de material amorfo [39-41] si el poder de frenado del ion supera cierto umbral, S_{th} . Estos resultados se han explicado utilizando el modelo de “Pico Térmico” en los que se produce una fusión de la red y una re-solidificación del material alrededor de la trayectoria del ion [16,42]. Los datos experimentales se ajustan aceptablemente utilizando una cinética de tipo Avrami, apartado I.1.2.2, que son un conjunto de ecuaciones matemáticas de las cuales no se puede obtener una explicación de los procesos físicos que tienen lugar. En este trabajo de tesis se analizan los datos con esta cinética y además utiliza un modelo que analiza el daño como un proceso

acumulativo de formación de defectos puntuales que culmina en la formación de la traza amorfa.

1.2.1. Modelo excitónico: Daño acumulativo

Este modelo [43] considera que cada impacto de un ion genera una traza cilíndrica compleja. Ésta consiste en un núcleo, n , amorfo con una sección eficaz σ , rodeado de un halo de área h , donde la densidad de defectos puntuales es elevada, Fig. 1.4. La superposición de un número dado de halos, N , da lugar a una amorfización local del material mientras que la superposición de zonas ya amorfizadas no produce ningún cambio.

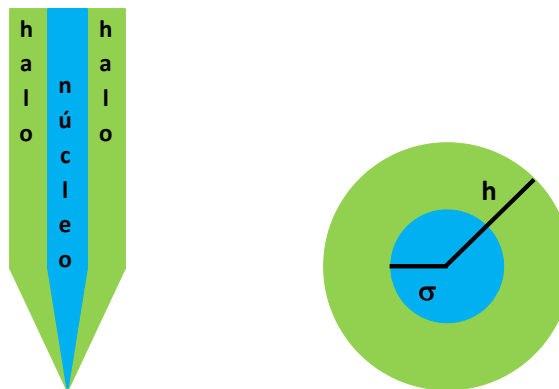


Fig. 1.4 Representación de la sección transversal de una traza (a) generada por el impacto de un ion donde se aprecia en un núcleo amorfo rodeado por un halo parcialmente dañado. Al lado (b) se presenta cualitativamente la densidad de defectos en función de la distancia al centro de la traza .

Este modelo se basa en el desarrollado por Gibbons [44] utilizado para describir los procesos de amorfización debidos a colisiones nucleares de iones ligeros con los átomos de la red. El modelo de Gibbons asume que cada impacto de un ion genera una región fuertemente dañada en la que se han producido una gran cantidad de desplazamientos atómicos, terminando por amorfizar después del solape de N impactos. El modelo que se usa para describir los impactos en el régimen electrónico es más complejo al asumir dos zonas diferenciadas, un núcleo de material amorfizado rodeado de un halo donde la densidad de defectos es elevada pero que no ha llegado a amorfizar. El área del núcleo después de N impactos viene dada por la ecuación (1.16):

$$S(\phi) = 1 - \exp(-\sigma\phi) + \left\{ 1 - \exp(-h\phi) \cdot \left(1 + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{h^i \phi^i}{i!} \right) \right\} \exp(-\sigma\phi) \quad (1.16)$$

donde N es el número de impactos necesario para amorfizar completamente el cristal por solapamiento de los halos, σ y h son las secciones eficaces asociadas al núcleo y al halo respectivamente y de las que se deriva su área y por último ϕ es la fluencia de irradiación.

De la ecuación (1.16) se pueden identificar tres situaciones de interés. La primera es en la que el halo es mucho más pequeño que la zona amorfa, $h \approx 0$, de forma que se obtiene un comportamiento Poisson, quedando la expresión (1.16) reducida a:

$$S(\phi) = 1 - \exp(-\sigma\phi) \quad (1.17)$$

Otra situación de interés es aquella en la que los iones no tienen energía suficiente para amorfizar el material de modo que $\sigma = 0$. En esta situación solo se tiene una zona de material dañado correspondiente con el halo y que puede describirse como:

$$S(\phi) = \left\{ 1 - \exp(-h\phi) \cdot \left(1 + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{h^i \phi^i}{i!} \right) \right\} \quad (1.18)$$

Por último podemos tener el caso en el que cada impacto genera una zona amorfa además de un halo, $\sigma \neq 0$ y $h \neq 0$, en esta situación, descrita por la ecuación general (1.16), el crecimiento inicial de la curva y por tanto la cinética de daño no es estrictamente Poisson.

El caso más sencillo que ejemplifica este modelo es cuando son necesarios 2 impactos, $N=2$, para que el solapamiento de halos de lugar a una zona completamente amorfizada. En la Fig. 1.6 está representada la evolución de la fracción dañada total, S , y la fracción pre-amorfa, H , en función de la fluencia, ϕ , normalizada con el área del halo de un único impacto, h .

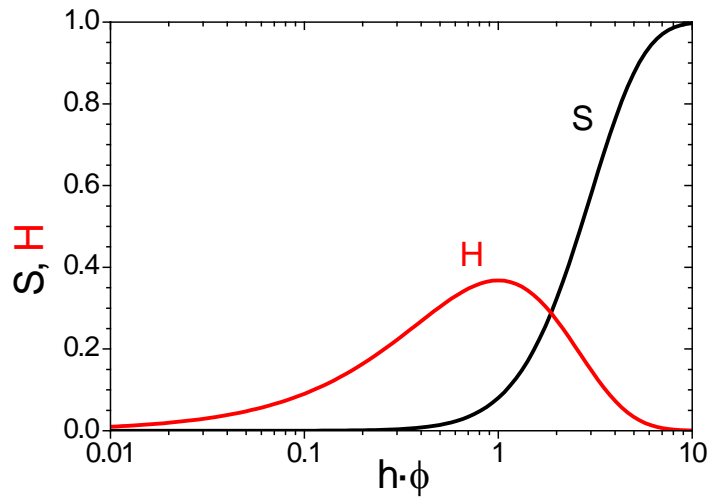


Fig. 1.5 Evolución de la fracción dañada total, S , y de la fracción pre-amorfizada, H , correspondiente al caso de $N=2$, donde sería necesario el solapamiento del halo de 2 impactos para inducir la amorfización, en función de la fluencia normalizada con el área del halo, h , correspondiente a un solo impacto.

Así mismo, en la Fig. 1.6 se muestra el área total de fracción amorfa, S , en función de la fluencia normalizada al área del núcleo, σ , para diferentes relaciones de h/σ .

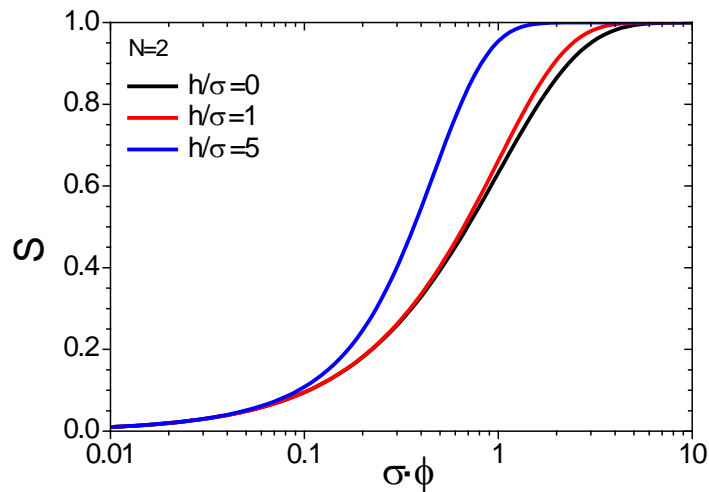


Fig. 1.6 Evolución del área total amorfa, S , para el caso de $N=2$, en función de la fluencia normalizada con el área del núcleo, σ , correspondiente a un solo impacto.

1.2.2. Cinéticas Avrami

La mayor parte de los trabajos que estudian la amorfización de materiales cristalinos utilizan una cinética de tipo Avrami [45-48] para visualizar la evolución de la fracción dañada y viene descrita por la expresión (1.19) que depende de dos parámetros, n y ϕ_0 , que representan cómo de abrupto es el crecimiento de la parte sigmoïdal y la fluencia de incubación inicial respectivamente. Esta última es la fluencia necesaria para que el daño generado sea capaz de producir cambios en el material.

$$S(\phi) = 1 - \exp\{-(\phi/\phi_0)^n\} \quad (1.19)$$

En la Fig. 1.7 se ha representado la forma de la función (1.19) para varios valores de interés de n y ϕ_0 :

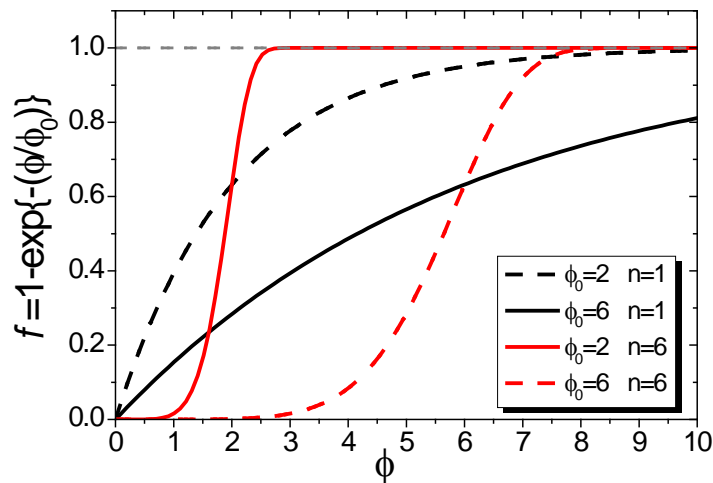


Fig. 1.7 Representación de una función Avrami y su comportamiento con la variación de los parámetros ϕ y n .

A partir de la ecuación (1.19) se pueden identificar dos situaciones de particular interés:

- a) Para $n=1$, la ecuación (1.19) presenta un comportamiento de tipo Poisson, exponencial, con un crecimiento monótono, esto se observa en las curvas negras de la Fig. 1.7:

$$\left(\frac{dS}{d\phi}\right)_{\phi_i} = \frac{1}{\phi_0} \quad (1.20)$$

- b) Para $n > 1$, la curva presenta un comportamiento sigmoidal con pendiente inicial cero, Fig. 1.7 en rojo. En esta situación, ϕ_0 corresponde con un punto de inflexión dado por la expresión (1.21).

$$\phi_i = \phi_0 \sqrt[n]{\frac{n-1}{n}} \quad (1.21)$$

La fracción dañada puede variar, en este caso, entre cero para valores de $n \approx 1$ hasta $S \approx 1-1/e \approx 0.63$, ecuación (1.22).

$$S(\phi_i) = 1 - \exp\{-(n - 1/n)\} \quad (1.22)$$

$$\left(\frac{dS}{d\phi}\right)_{\phi_i} = \frac{n-1}{\phi_i} \exp\{-(n - 1/n)\} \quad (1.23)$$

Es importante mencionar que la ecuación (1.19), que rige las cinéticas de tipo Avrami, es una forma matemática que describe los procesos observados, pero no es capaz de dar una explicación física de los mismos.

2. Material de estudio: SiO₂

El dióxido de silicio, SiO₂, es un material aislante compuesto por dos de los elementos más comunes en la Tierra, el Silicio que constituye el 27.7 % de la corteza terrestre y el Oxígeno, con un 46.6%. En la naturaleza se puede encontrar en estado sólido en dos fases distintas [53]: una fase cristalina con siete variantes conocidas (tridimita, cristobalita, cuarzo, keatita, moganita, coesita y estisovita) y una fase amorfa con una enorme cantidad de variantes entre las que se encuentran el ópalo que es una apreciada gema conocida desde el tiempo de los romanos; la obsidiana, procedente de lavas volcánicas o las Tektitas, que aparecen tras el impacto de un meteorito.

La unidad fundamental del dióxido de silicio es una estructura tetraédrica en la que un átomo de silicio forma enlaces covalentes con cuatro átomos de oxígeno. Los enlaces “O-Si-O” presentan un ángulo de 109.5° siendo la distancia entre átomos en estos enlaces es de 1.61 Å. En la Fig. 2.1 se muestra una representación esquemática de la molécula así como el enlace entre dos de ellas a través de uno de los átomos de oxígeno.

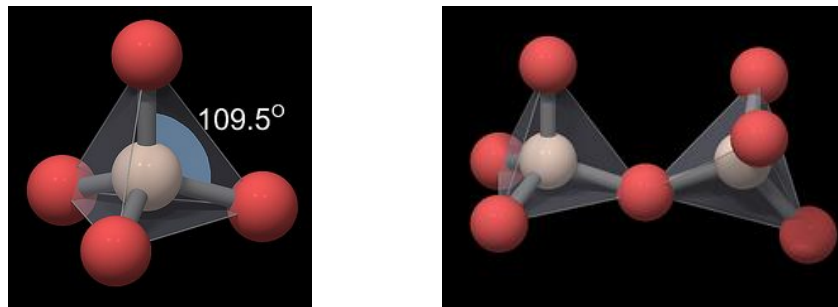


Fig. 2.1 Representación de una molécula de SiO₂ en la que un átomo de Si enlaza con 4 átomos de O formando una estructura tetraédrica (a). En (b) enlace entre dos moléculas de SiO₂ formando un enlace “Si-O-Si”

Las moléculas de SiO₂ se unen formando enlaces “Si-O-Si” que, dependiendo de sus ángulos, dan lugar a la Sílice, que es la fase amorfa, o a las diferentes variedades de Cuarzo, que son las fases cristalinas.

2.1. La Sílice

La sílice es un material que tiene múltiples usos en la vida diaria debido principalmente a su bajo coste de fabricación, elevada reproducibilidad de sus propiedades y la posibilidad de adoptar casi cualquier geometría tal y como demuestran las fibras ópticas. Presenta una elevada transparencia en el rango del Infrarrojo medio que junto con su durabilidad mecánica y química la convierte en un material indispensable para las comunicaciones ópticas de largo alcance [54]. Por otro lado, la sílice presenta la mayor transparencia en el rango ultravioleta siendo el mejor material disponible para la fabricación de dispositivos ópticos de láseres pulsados de alta potencia donde la energía de los fotones debe permanecer por debajo del borde de absorción. En la industria de la microelectrónica ha sido y es ampliamente utilizada dada su carácter aislante y la facilidad con la que se puede obtener a través de la oxidación de láminas de silicio [56]. La sílice presenta una de las mayores resistencias frente a la coloración inducida por la radiación y es el material escogido en múltiples aplicaciones y dispositivos que operan en entornos con elevada radiación como dispositivos espaciales o en instalaciones radiactivas o reactores nucleares donde los sistemas de transmisión de datos están formados por fibras ópticas y las ventanas de análisis o sistemas de manejo remoto tienen componentes de sílice.

2.1.1. Efecto de la radiación en Sílice

La sílice es un material ampliamente estudiado y existen una infinidad de trabajos publicados que abordan los efectos que la radiación produce en ella. Desde los años 60 hay estudios [57] que muestran los cambios en el índice de refracción de la sílice debido a la irradiación con protones originando las primeras guías de onda ópticas debidas a implantación. A. P. Webb y P. Townsed [58] mostraron que la implantación con iones de baja energía, 25-300 keV, donde las interacciones nucleares dominan frente a las electrónicas, induce un incremento en el índice de refracción, n , de la zona irradiada. Estas variaciones de n se midieron mediante elipsometría, una técnica que permite obtener el grosor y el índice de refracción de capas delgadas depositadas sobre un sustrato. Los resultados demostraron que se produce un incremento en el índice de refracción cercano al 2 % y sugerían que el origen era una compactación del material irradiado a tenor de los resultados obtenidos por E. P. EerNisse en 1971 [59] y W. Primak en 1972 [60]. A partir de 1995 comenzaron a realizarse irradiaciones

con iones de alta energía donde el poder de frenado electrónico es dominante [61-64] mostrando procesos de compactación similares a los observados con iones de baja energía. En materiales cristalinos como LiNbO_3 se han obtenido guías de onda mediante irradiaciones en régimen electrónico con iones producidas por cambios en el índice de refracción asociados a la amorfización del material [65-67].

Uno de los efectos de la radiación con iones en la sílice es la creación de trazas de material compactado en la zona de impacto de los iones. Estas trazas son medibles cuando la fluencia de irradiación es suficientemente baja, 10^{10} - 10^{12} cm^{-2} , y nos encontramos en lo que se llama régimen de traza aislada. Mediante la técnica de análisis **SAXS** (Small Angle X-Ray scattering sus siglas en Inglés) se pueden diferenciar áreas con diferentes densidades mediante los patrones de difracción obtenidos al incidir un haz monocromático de rayos X sobre la superficie de una muestra en ángulos muy pequeños. Esta técnica ha dado buenos resultados en el estudio de las trazas generadas en varios polímeros, LiF y en mica [68-70]. Recientemente se ha usado para determinar la estructura de las trazas inducidas por iones de Au en láminas de sílice térmica (Capas de sílice crecidas mediante la oxidación superficial de láminas de silicio) que ha mostrado una forma compleja de las trazas formadas por un núcleo de elevada densidad rodeado por lo que parece ser un halo menos denso [71].

Otro de los aspectos más importantes y estudiados de la sílice son sus defectos puntuales, que hacen que el material deje de ser transparente a diferentes longitudes de onda. Existen muchos trabajos sobre este tema y varios resúmenes que repasan los centros de color más importantes que se encuentran en el SiO_2 amorfo [72,74,75]. Está demostrado que la radiación induce un aumento en la coloración [76-81] y se acepta que la radiación puramente ionizante produce principalmente la excitación de defectos preexistentes en el material [74,76] y la creación de defectos a partir de precursores; son necesarias dosis muy elevadas para obtener un número significativo de desplazamientos que generen defectos nuevos [77]. Cuando la irradiación se realiza con neutrones, aparecen una gran cantidad de nuevos defectos debido a las interacciones nucleares que dan lugar a un gran número de desplazamientos atómicos [75,78]. Por último, cuando las partículas incidentes son iones tienen lugar procesos electrónicos y nucleares que contribuyen a la aparición de los nuevos defectos [80,81]. La mayor parte de los estudios realizados con iones se han llevado a cabo con iones ligeros, H y He, a energías bajas,

2-3 MeV, donde las interacciones nucleares dominan y los desplazamientos atómicos y generación de vacantes son los principales causantes de la aparición de nuevos defectos [82,83]. A energías mayores de 0.1 MeV / amu las interacciones electrónicas juegan el papel más importantes y en este ámbito existen pocos estudios que traten de analizar los procesos que dan lugar a la aparición de nuevos centros de color [80,81].

2.1.2. Propiedades Físico-Químicas de la Sílice

La sílice presenta una distribución uniforme y continua de ángulos en los enlaces “**Si-O-Si**” que abarca desde los 110° hasta los 160° lo que le confiere su estructura amorfa sin un orden a corto alcance. Sin embargo, a largo alcance la sílice muestra un cierto grado de ordenamiento y aparecen estructuras anilladas [84] formadas por grupos de entre tres y diez miembros (moléculas de SiO₂), predominado los anillos de 5-7 miembros con un ángulo de enlace “**Si-O-Si**” de 145° en promedio [85]. Se define como número de miembros de un anillo como el número de tetraedro que hay que hay que recorrer, por el camino más corto, para llegar desde un par de enlaces de un tetraedro a otro par de enlaces del mismo tetraedro. En la Fig. 2.2 se muestra un esquema de una estructura típica de anillos en sílice:

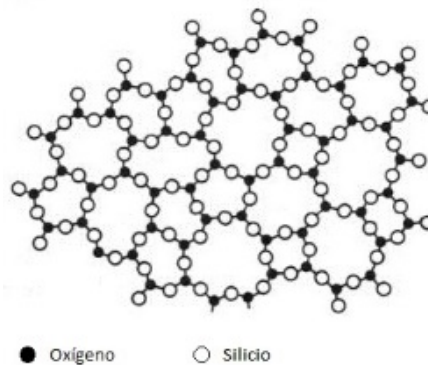


Fig. 2.2 Esquema de la estructura de anillos presente en la sílice.

El estudio de anillos de pocos miembros, 3 o 4 elementos, se realiza principalmente a través de la espectrometría Raman del SiO₂ amorfo y se han identificado dos líneas estrechas, D₁= 495 cm⁻¹ y D₂= 606 cm⁻¹, que han sido asociadas estos respectivamente [86-88]. Los anillos de 3 y 4 miembros presentan unos enlaces “**Si-O-Si**” con ángulos de 130.5° y 160.5°

respectivamente [89]. Para estudiar anillos de mayor tamaño se pueden utilizar varias vías de estudio siendo las principales la permeabilidad gaseosa [90] o bien la generación de modelos teóricos que comparan sus resultados con los obtenidos por difracción de rayos X [91].

En función de su estructura y propiedades físicas se pueden encontrar cuatro tipos de sílices comerciales:

Tipo-I – Son sílices obtenidas a partir de cuarzo natural mediante fusión eléctrica en un entorno de vacío o en una atmosfera de gas inerte. Prácticamente no contienen grupos “OH” (menos de 5 ppm) pero si suelen tener impurezas metálicas (30-100 ppm de Aluminio y 4 ppm de Sodio). Los nombres comerciales que pueden encontrarse son Infrasil [92], IR-Vitreosil [93], GE 105, 201 y 204 [94].

Tipo-II – Este tipo de sílice se obtiene también a partir del cuarzo natural en polvo que se funde mediante una llama, proceso de Verneulle. El contenido de impurezas metálicas es inferior que en el caso del Tipo-I pero la atmosfera de Hidrógeno-Oxígeno en la que se produce la llama conlleva un mayor contenido de grupos “OH”, alrededor de 150-400 ppm. Los nombres comerciales para este tipo de sílice son Herasil, Homosil, Optosil [92], O.G. Vitreosil [93] y GE 104 [94]. Si se realiza un tratamiento térmico en una atmosfera de oxígeno, se produce una gran mejora de la transparencia óptica de este tipo de sílice en el rango ultravioleta, comercializándose bajo el nombre Ultrasil [92].

Tipo-III – En este caso la sílice se obtiene mediante la hidrolisis de SiCl_4 al ser pulverizado en una llama de oxígeno-hidrógeno. Este variante está prácticamente libre de impurezas metálicas pero contiene una enorme cantidad de grupos “OH”, del orden de 1000 ppm, y de Cloro, 100 ppm. Los nombres comerciales que recibe son: suprasil [92], Spectrosil [93] y Corning 7940 [95].

Tipo-IV – Son sílices obtenidas a partir de SiCl_4 introducido en un plasma libre de vapor de agua. El material obtenido es muy similar al Tipo-III pero con muy bajo contenido en OH, 0.4

pmm, y alrededor de 200 ppm de Cloro. Los nombres comerciales utilizados son: Suprasil W [92], Spectrosil WF [93] y Corning 7943 [95].

Las muestras de sílice utilizadas pertenecen a la casa Momentive [96] y corresponden con el tipo GE 214, una “Fused Silica” de alta pureza (Sílice de Tipo-I). Los datos de impurezas en partes por millón, p.p.m., proporcionados por la casa suministradora aparecen en la Tabla 2.1.

Impurezas (p.p.m.) Sílice Tipo GE-214									
Al	As	B	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Li
14	<0.002	<0.2	0.4	<0.01	<0.05	<0.05	0.2	0.6	0.6
Mg	Mn	Na	Ni	P	Sb	Ti	Zr	(OH)	
0.1	<0.05	0.7	<0.1	<0.2	<0.003	1.1	0.8	<5	

Tabla 2.1 Concentración en partes por millón (ppm) de impurezas presentes en las muestras de sílice. Datos suministradas por el fabricantes.

Otras propiedades físicas y químicas de interés suministradas por el proveedor se muestran en la Tabla 2.2.

Densidad	2. 2 gr / cm ³
Coefficiente de expansión térmica	5.5 x 10 ⁻⁷ cm / °C
Temperatura de Fusión	1683 °C
Temperatura de Annealing	1215 °C
Índice de refracción^(*)	1.4585
Calor específico	670 J / K·Kg

Tabla 2.2 Propiedades físicas y químicas de la sílice de interés suministradas por el proveedor. (*) Para una longitud de onda de 632 nm.

2.1.3. Defectos puntuales en Sílice

Se define como defecto puntual en un material a la presencia de un átomo de la red que tiene un índice de coordinación diferente al que tendría en la red ideal. La ausencia de un átomo

constituyente de la matriz, vacante, o su presencia en una posición que no le corresponde, intersticial, también se consideran defectos.

Podemos diferenciar los defectos puntuales en “**intrínsecos**” y “**extrínsecos**”. Los primeros son aquellos que están presentes en el material sin irradiar y que se forman durante el proceso de fabricación debido a los diferentes procesos térmicos, por ejemplo átomos con un índice de coordinación diferente del que le corresponde en la red. Por el contrario, los defectos extrínsecos corresponden con impurezas del material y pueden proceder de los diferentes procesos de fabricación o bien de procesos de irradiación en los que se introducen dopantes en el material y que pueden encontrarse sustituyendo a uno de los átomos de la red o en una posición intersticial.

2.1.3.1. ODC-I (Deficiencia de oxígeno diamagnética tipo I)

Los **ODC-I** son defectos en los que falta un átomo de oxígeno de la red, de modo que dos átomos de silicio se encuentran enlazados entre sí y con otros seis átomos de oxígeno, Fig. 2.3. y se encuentran en sílices sin irradiar e irradiadas [98]. Cálculos “ab initio” estiman una distancia interatómica “**Si-Si**” de 2.35-2.55 Å aproximadamente, siendo menor que la distancia entre los enlaces de la sílice sin defectos calculada en 3.1 Å, lo que indica que se trata de un enlace fuerte. Este tipo de defectos está presente en la sílice sin irradiar.

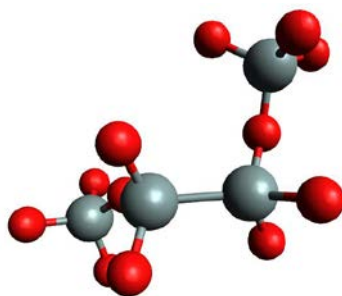


Fig. 2.3 Representación de un defecto ODC-I en el que se observa la ausencia de un átomo de oxígeno quedando enlazados directamente los dos átomos de silicio.

Estos defectos son diamagnéticos, haciendo imposible su estudio mediante Resonancia Paramagnética Electrónica (**EPR** sus siglas en inglés). Presentan una banda de absorción en 7.6 eV con un FWHM de 0.62 eV a 293 K [99,100] que se encuentra muy cerca del borde de absorción, lo que dificulta su medida, con un factor de oscilador de 0.5 [101,100]. En la literatura pueden encontrarse valores ligeramente diferentes por su cercanía al gap del material y debido a las impurezas presentes en los diferentes tipos de sílices. Existen cálculos teóricos [102] que relacionan esta banda de absorción con una transición $\sigma\text{-}\sigma^*$ del enlace “Si-Si”. Existen diversas evidencias experimentales que apoyan la relación entre los ODC-I y la banda de absorción en 7.6 eV:

- Esta banda de absorción se está presente en todas las variantes de SiO₂ amorfas [103] y en las cristalinas irradiadas con altas dosis [104].
- En sílices sin irradiar que presentan deficiencia de oxígeno esta banda de absorción es mucho más intensa [105] que en otras variantes.

El calentamiento de muestras de SiO₂ en atmósfera de H₂ hace que la intensidad de la banda en 7.6 eV disminuya al tiempo que aumenta la intensidad de la banda asociada a los enlaces “Si-H” en la región infrarroja (2260 cm⁻¹). Se observa una relación lineal entre los coeficientes de absorción de ambas bandas [106] lo que induce a pensar en que puede haber una reacción entre los enlaces “Si-Si” de la sílice con la molécula de H₂ para formar los enlaces “Si-H”. Por último mencionar que si se irradian muestras de sílice con radiación ionizante se observa que esta banda y la asociada al oxígeno intersticial aumentan simultáneamente [22].

2.1.3.2. ODC-II (Deficiencia de oxígeno diamagnética tipo II)

En muestras de sílice irradiadas o deficientes de oxígeno se observa una banda de absorción en 5 eV con una FWHM de 0.4 eV y un factor de oscilador $f = 0.15$ [101,107] y que corresponde con una vacante de oxígeno “relajada” que recibe el nombre de defecto ODC-II. El primer modelo desarrollado asociaba esta banda de absorción con una vacante de oxígeno neutra divalente [108]. La posterior aparición de la banda en 7.6 eV con una intensidad cien veces mayor y una gran cantidad de evidencias que la asociaban con vacantes de oxígeno, hizo replantearse dicho modelo. Al final se propuso un modelo con dos variantes [109], existe una

vacante de oxígeno “relajada” correspondiente con los ODC-I y una vacante de oxígeno “no relajada” correspondiente con los centros ODC-II, Fig. 2.4.

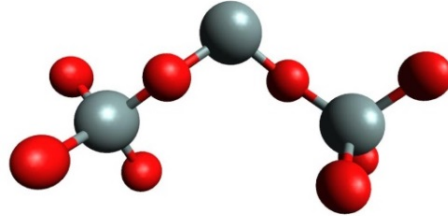


Fig. 2.4 Representación de una vacante de oxígeno divalente, defecto ODC-II

La banda asociada a los ODC-II presenta una intensidad cien veces menor que la banda en 7.6 eV, siendo la densidad de centros de color calculada del orden de 10^4 - 10^5 veces menor [106, 110, 111].

2.1.3.3. E' (Silicio no enlazado)

Desde su descubrimiento en los cincuenta [112] en muestras de cuarzo α (denominado E'_1) se han identificado más de diez variantes de este defecto [113-115] tanto en sílice como en cuarzo. Todas las variantes tienen una estructura común en la que aparece un spin desapareado en un orbital sp^3 de un átomo de Silicio, Fig. 2.5 (a).

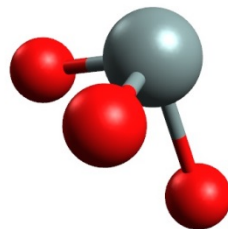


Fig. 2.5 Representación de un centro E' genérico que presenta un spin desapareado del átomo de Silicio.

Los estudios de EPR muestran que el spin desapareado del átomo de silicio sufre una interacción fuerte con un átomo de silicio vecino. Esto se traduce en una relajación asimétrica, Fig. 2.5 (b), de la vacante de oxígeno; el spin se localiza en uno de los átomos de silicio mientras que el átomo vecino se relaja formando un plano con los tres átomos de oxígeno [116]. Cálculos posteriores ofrecen dos configuraciones posibles para este defecto. Una relajada y con menor energía en la que el átomo de silicio del primer vecino se aleja de la vacante y se acerca al átomo de silicio del segundo vecino, Fig. 2.6 (a). La otra posible configuración, no relajada, y que presenta mayor energía consiste en el acercamiento del átomo de silicio del primer vecino a la vacante de oxígeno, Fig. 2.6 (b).

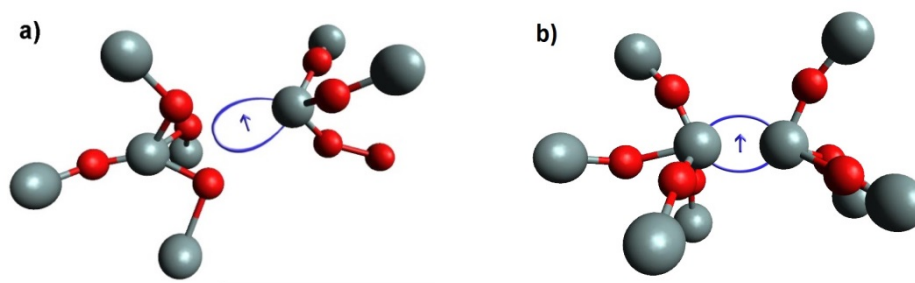
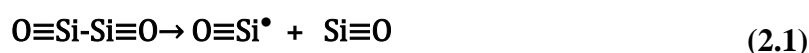


Fig. 2.6 Representación de un centro E' en el que se incluye la interacción con los primeros vecinos. Centro E' relajado (a) de menor energía que el no relajado (b).

De todas las variantes de centros E' que se encuentran en la sílice, la más abundante es el "E'_γ" [112] que se encuentra asociado con una banda de absorción localizada en 5.8 eV [117]. Esta banda presenta un FWHM de 0.8 eV y un factor de oscilador de Lorentz que varía entre 0.14 y 0.4 [118,101] dependiendo de los autores, aunque el más utilizado es de 0.14.

Muchos autores han estudiado diferentes mecanismos y precursores, intrínsecos y extrínsecos, que pueden dar lugar a la aparición de centros E', entre ellos:

- Una vacante de oxígeno que atrapa un hueco [119-124]:



- A través de los grupos “Si-H” y “Si-Cl”, mediante la liberación de la impureza [115, 125]:



- La irradiación con neutrones o iones puede originar la aparición de centros E’ a través de la ruptura de un enlace “Si-O” [126], originando por ende un defecto NBOHC que se describirá en el apartado siguiente:



2.1.3.4. NBOH-C (Oxígeno no enlazado)

Este defecto consiste en un átomo de oxígeno con un spin desapareado procedente de un enlace “Si-O” roto y fue descubierto a través de medidas de EPR [119, 127]. En la Fig. 2.7 puede verse una representación esquemática de este defecto, el cual puede encontrarse en sílices irradiadas o sin irradiar.

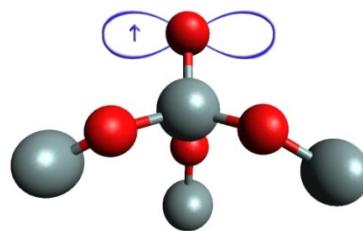


Fig. 2.7 Representación esquemática de un centro NBOH-C en el que se aprecia un spin desapareado de un átomo de oxígeno.

Tradicionalmente se han asociado diferentes bandas de absorción con los NBOH-C ubicadas en los 2 eV, 4.8 eV y 6.8 eV [128, 129] y asociada a ellas existe una banda de emisión

en 1.9 eV [130-118]. Sin embargo, existen estudios recientes que sugieren la existencia de más de una banda de absorción en la región ultravioleta asociadas a este defecto [118,100,131] centradas en 5.47 eV, 6.1 eV y 7.29 eV.

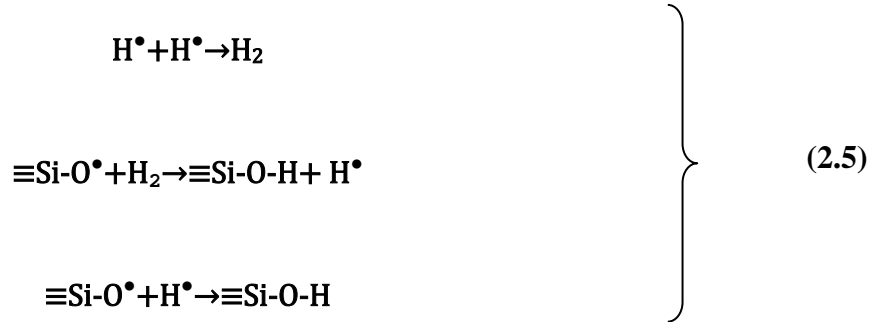
La banda de absorción óptica en 2 eV corresponde con una transición de un electrón de uno de los átomos de oxígeno vecinos al orbital 2p antienlazante del oxígeno del NBOH-C, presenta una anchura a media altura de 0.17 eV y una fuerza de oscilador f de 1.5×10^{-4} [132]. En 4.8 eV existe otra banda de absorción relacionada con este defecto [132,133] habiendo sido difícil su estudio dado la cercanía de otras bandas de absorción. Corresponde con una transición de un electrón desde un orbital sigma del enlace “Si-O” a un orbital 2p antienlazante del oxígeno con un electrón desapareado. Presenta un FWHM de 1.07 eV y se le asigna un factor de oscilador f de 0.05 [105,128]. En 2002 se asignó una nueva banda de absorción relacionada con este defecto; presenta una intensidad máxima en 6.8 eV y una anchura a media altura de 1.7 eV [134,26].

Existen diferentes procesos que pueden originar la aparición de los NBOH-C:

- Mediante técnicas de Resonancia Paramagnética Electrónica se ha establecido que la radiólisis de los grupos hidroxilo (-OH), en sílices con alto contenido de los mismos, da lugar a la aparición de centros NBOH-C [135] a través de la siguiente reacción:



Que puede ser inducida eficientemente mediante irradiaciones con láser de F2 (7.9 eV). En posteriores tratamientos térmicos de estas muestras, se observa una regeneración de los grupos hidroxilos [113,136] a través de los siguientes procesos:



- El último mecanismo que mencionaremos es el comentado en el apartado I.2.1.3.3 por el que se genera un centro E' y un centro NBOH-C, ecuación (2.3).

2.1.3.5. Defectos relacionados con el hidrógeno

El hidrógeno es un elemento que tiene un elevado poder de difusión y presenta una gran facilidad para introducirse en las muestras, procedente de la atmosfera. Una vez en la red, forma diferentes enlaces dando lugar a varios tipos de defectos que tratamos a continuación.

Grupos Silanol (-OH)

Estos grupos se forman al unirse un grupo hidroxilo con un átomo de silicio “**Si-OH**”. Su principal característica es una intensa banda de absorción en la región infrarroja del espectro, situada en los 3660 cm⁻¹ y que está relacionada con los modos principales de vibración del grupo “**-OH**”. Esta banda está constituida por varias sub-bandas [137] cada una debida a un modo de vibración diferente. Existen multitud de trabajos [138, 139] tanto experimentales como teóricos, que tratan de determinar las principales características de estas sub-bandas sin llegar a resultados unánimes.

Grupos H (I)

La sustitución de un átomo de oxígeno por un átomo de hidrógeno en una defecto ODC-II “**O=Si[•]-H**” da lugar a la aparición de estos grupos. Presenta bandas de absorción óptica en 4.9 y en 6 eV [101] con unas anchuras medias de 0.6 eV y una intensidad baja comparada con otras bandas como las debidas a los NBOHC.

Grupos Si-H

Estos grupos consisten en la unión de un átomo de silicio con un átomo de hidrógeno “**O≡Si-H**”. Presenta una banda de absorción en la región infrarroja [140-142] (2250 cm^{-1}) que se encuentra convolucionada con una de las bandas correspondientes con uno de los modos fundamentales de vibración del enlace “**Si-O-Si**” situada en 2260 cm^{-1} .

2.1.3.6. Otros defectos relacionados con el oxígeno

Los defectos mencionados en los puntos anteriores son los más importantes desde el punto de vista de la absorción óptica así como de posibles efectos en los cambios estructurales del material. Existen otros defectos puntuales cuya contribución es mínima y no resulta relevante para el estudio desarrollado, pero que mencionamos a continuación.

En sílices ricas en oxígeno, pueden aparecer defectos relacionados con el exceso de dicho elemento. Estudios teóricos predicen la presencia de átomos de oxígeno en la sílice [143] y el cuarzo α [144-146] en forma intersticial, conocido como **POL** en Inglés, formando una unión Peróxido, “**≡Si-O-O-Si≡**”, entre los átomos de oxígeno que enlazan los diferentes tetraedros. Unos pocos trabajos experimentales que parecen apoyar estas predicciones pero dadas las bajas constantes de Lorentz, del orden de $10^{-2} - 10^{-4}$ [147, 148] y su situación cercana a otras bandas más intensas, hacen que sea difícil su estudio. Otra forma en la que se presenta el oxígeno es formando radicales peróxido, **POR**, “**≡Si-O-O•**” caracterizados por tener un oxígeno del tetraedro unido a otro oxígeno con un electrón deslocalizado sobre los orbitales π antienlazantes del enlace “**O-O**”. Son defectos paramagnéticos que fueron detectados originariamente mediante EPR [115, 149] y que presentan una banda de absorción situada en 5.3 eV con una anchura a media altura de 1.3 eV y un factor de Lorentz de $f = 0.05$ [139].

El oxígeno puede estar presente en forma molecular, bien sea como molécula de oxígeno o de ozono intersticial. Las sílices comerciales suelen tener una concentración baja de O_2 ($<10^{14}\text{ cm}^{-3}$) aunque existen algunas variantes ricas como el “Suprasil W” con una concentración de alrededor de 10^{18} cm^{-3} . La presencia de moléculas de oxígeno es la responsable de una línea estrecha situada en 1549 cm^{-1} (banda Q) en el espectro Raman o en la región infrarroja de

absorción óptica [150]. En el infrarrojo cercano se observa una banda fotoluminiscente en 0.97 eV correspondiente con la transición entre el estado fundamental y el primer estado excitado de la molécula. Por último, son responsables de la absorción en el ultravioleta, presentando una banda de absorción en 6.5 eV [135].

La molécula de ozono intersticial presenta una banda de absorción situada en 4.8 eV que se encuentra solapada con la banda de absorción correspondiente a los centros NBOHC, apartado I.2.1.3.4. Cuando se ilumina con láser una muestra de sílice con presencia de ozono, la banda en 4.8 eV disminuye de intensidad; de forma simultánea aparece una banda en el infrarrojo correspondiente con una molécula de oxígeno en el estado excitado $1\Delta_g$, característica de la fotólisis del ozono:



donde O(1D) corresponde con un átomo de oxígeno excitado. La ecuación (2.6) corresponde con la reacción de fotólisis propuesta para la molécula de ozono.

El modelo actual propone que la banda de absorción en 4,8 eV es la composición de varias bandas: la asociada a la molécula de ozono, estrecha y sensible a la radiación ultravioleta, y la correspondiente al defecto NBOHC, algo más ancha y estable frente a esta radiación y con la banda de absorción de 2 eV asociada [105,130-118].

2.1.3.7. Defectos puntuales relacionados con impurezas

La presencia de impurezas introducidas durante los procesos de fabricación, dan lugar a la aparición de defectos extrínsecos. Los materiales fabricados a partir de fusión de arena natural o molienda de cristal de cuarzo suelen contener impurezas metálicas que proceden del material de origen. Por otro lado, los materiales sintéticos obtenidos a partir de oxidación e hidrólisis de SiCl_4 en fase vapor, suelen tener menos impurezas metálicas (partes por billón) pero pueden contener trazas de Cl_2 . En el óxido de silicio amorfo la presencia de Cl se detecta a partir de la banda situada en torno a 3,78 eV, de anchura a media altura 0,6 eV [101, 142] De las impurezas

metálicas, la principal es el aluminio, que presenta bandas de absorción a 2,2 y 4 eV [148]. También se han observado bandas asociadas al Ge divalente (banda de absorción en torno a 5,15 eV de anchura 0,42 eV y bandas de emisión en torno a 3,2 y 4,3 eV) [101]. Estas impurezas metálicas sustituyen a átomos de silicio formando los defectos conocidos como GeODC(II), germanio divalente, por tener una estructura análoga al silicio divalente ODC(II). Los ODC-II y los GeODC(II) constituyen una familia de defectos isoelectrónicos. Al atrapar hidrógeno los defectos GeODC(II) se transforman en los centros H(II) ($=\text{Ge}^{\bullet}\text{-H}$), que son los análogos isoelectrónicos de los centros H(I) [101].

2.1.3.8. Excitones

Un *excitón* es una pareja formada por un electrón y un hueco que se encuentran ligados por fuerzas de Coulomb y se mueven por la red de forma conjunta, Fig. 2.8. Existen en aislantes principalmente y en semiconductores, siendo una cuasi partícula de carga neutra. Los excitones almacenan energía, aproximadamente 25 eV en SiO_2 [151,152], mientras están ligados y cuando se separan esa energía puede liberarse en forma luminiscente o bien pueden cederla a la red generando modificaciones en la estructura de red creando un defecto.

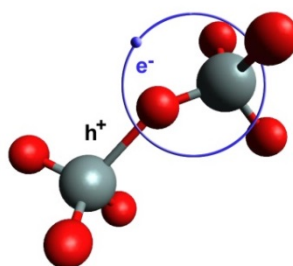


Fig. 2.8 Representación esquemática de un excitón donde se muestra la pareja electrón-hueco.

Puede ocurrir que un excitón se encuentre con un defecto o un desorden en la red como una vacante o un átomo intersticial quedando anclados en ese punto, momento en el que reciben el nombre de excitones auto-atrapados. Existe un modelo, tratado en el I.1.1.3, en el que una elevada densidad de excitones se plantea como el origen de la aparición de una parte de los defectos originados durante la irradiación con iones [17, 18].

2.2. El Cuarzo

El cuarzo, al igual que la sílice, tiene multitud de aplicaciones tecnológicas. Presenta un amplio rango de transparencia con un bajo coeficiente de expansión térmica y una buena resistencia frente al desgaste y la fatiga lo que hace que se utilice ampliamente en dispositivos ópticos. También es utilizado en dispositivos electrónicos para generar corrientes alternas de gran estabilidad y precisión. La luminiscencia estimulada del cuarzo [79] se utiliza ampliamente en datación arqueológica [72] así como en dosimetría al disminuir la intensidad de la emisión UV (3.2-3.4 eV) conforme la dosis acumulada se incrementa.

2.2.1. Efecto de la radiación en Cuarzo

El cuarzo es un material seleccionado para muchos estudios relacionados con cambios estructurales inducidos por la radiación dada su sencilla composición y la posibilidad de comparar y extrapolar datos a su contrapartida amorfa, la sílice. Una gran parte de los trabajos realizados sobre él están relacionados con la amorfización que sufren los materiales cristalinos en presencia de radiación [153,154]. En concreto, existen múltiples estudios que demuestran que radiación con ione produce una traza de material amorfo a lo largo de toda la trayectoria del ion [155-157]. La amorfización del cuarzo inducida por iones de alta energía se ha estudiado con varias técnicas como Espectroscopía por retro-dispersión de Rutherford (RBS-C sus siglas en Inglés) [153-155] o SAXS (Small angle X-Ray scattering) [158] y todas ellas muestran que el área de las trazas generadas depende de la energía de los iones, más concretamente de la energía depositada o poder de frenado electrónico. El modelo del Pico Térmico [155] es el modelo teórico más utilizado de todos los que tratan de explicar los mecanismos que originan la amorfización de los materiales cristalinos al ser irradiados. Se fundamenta en procesos térmicos que inducen un cambio de fase del material debido a un incremento local de la temperatura y que conlleva la amorfización del material cristalino. Existen otros modelos que se basan en procesos acumulativos a partir de la creación de defectos puntuales generados por la radiación en el material como por ejemplo a través de la ruptura de enlaces [159] o el decaimiento no radiativo de excitones [160,161]. Cuando la concentración de defectos alcanza un valor umbral,

propio de cada material, se produce un colapso de la estructura cristalina que da lugar a la amorfización del material. Los trabajos más recientes [71,162] muestran que las trazas amorfas pueden tener una estructura compleja formada por un núcleo amorfo rodeado por un halo en el que la densidad de defectos es elevada pero que no ha llegado a amorfizar completamente lo que hace necesario una revisión de los modelos existentes.

Al contrario que su contrapartida amorfa de la que pueden encontrarse innumerables datos sobre defectos y centros de color intrínsecos y extrínsecos, la literatura existente sobre el cuarzo es bastante escasa. El único defecto que se encuentra tanto en cuarzo como en sílice sin irradiar son las vacantes de oxígeno (centros E'). Por otro lado desde los años 60 se observó que en cuarzos irradiados con gamma aparecen varias bandas de absorción [166] asociadas a diferentes defectos. Otros trabajos, donde se estudia la luminiscencia inducida por láser, sugieren que defectos que se encuentran en sílice también se hayan presente en cuarzos irradiados con neutrones [97].

2.2.2. Propiedades Físico-Químicas del Cuarzo

De las siete fases cristalinas del SiO₂, tridimita, cristobalita, cuarzo, keatita, moganita, coesita y estisovita, la más estudiada es el cuarzo que puede dividirse en dos subtipos:

α-Cuarzo – Que presenta una geometría trigonal con unos ángulos “**Si-O-Si**” de 144° y una estructura trigonal con unos parámetros de celda unidad de a=4.193 Å y c=5.405 Å, siendo Z=3 el número de moléculas de SiO₂ en la celda unidad.

β-Cuarzo – Esta variedad presenta una geometría hexagonal y se obtiene al calentar el cuarzo *α* a una temperatura de 846 K lo que induce una ligera rotación en los enlaces “**Si-O-Si**” que forman un ángulo de 155°.

Las muestras de cuarzo utilizadas en este trabajo pertenecen a la casa CRYSTRAN [165] siendo de origen sintético y de tipo *alfa*, que presenta una estructura de anillos de 6 miembros

tal y como se ve en el esquema de la Fig. 2.9. En la Tabla 2.3 se presentan las propiedades físicas y químicas de interés suministradas por el fabricante:

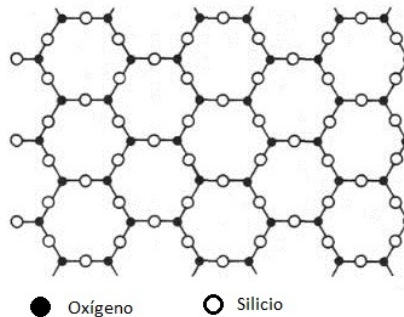


Fig. 2.9 Esquema de la estructura de anillos presente en el cuarzo alfa donde se observan la estructura hexagonal de 6 miembros.

Densidad	2. 649 gr / cm ³
Coefficiente de expansión térmica	Para. 7.1 x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹ Perp. 13.2 x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Temperatura de Fusión	1710 °C
Índice de refracción^(*)	Ord. 1.543 Extr. 1.552
Calor específico	710 J / K·Kg

Tabla 2.3 Propiedades físicas y químicas de la sílice de interés suministradas por el proveedor. (*) Para una longitud de onda de 632 nm.

2.2.3. Defectos puntuales en Cuarzo

La bibliografía existente sobre los defectos intrínsecos del cuarzo es escasa pero en general está aceptado que el único centro de color que se encuentra en cuarzo sin irradiar es el E' [72,75] mientras que en cuarzoes irradiados aparecen defectos comunes con la sílice como los centros ODC-I y NBOH-C [97, 132]. En cuarzoes irradiados con gammas se han detectado bandas asociadas con los centros ODC-I [166] mientras que en cuarzoes amorfizados se ha medido la presencia de los defectos ODC-I y NBOH-C [132,167].

REF

1. E. Ronald Schineller, R. P. Flam and D. W. Wilmot; "Optical waveguides formed by Proton irradiation of fused silica" *Journal Optical Society of America*, Vol. 58, Number 9 (1968).
2. M. Toulemonde, Ch. Dufour, A. Meftah, and E. Paumier; *Nucl. Instr. Meth. B* 166-167 (2000)
3. M. Toulemonde, W. Assmann, C. Dufour, A. Meftah, F. Studer and C. Trautmann; "Experimental Phenomena and Thermal Spike Model Description of Ion Tracks in Amorphisable Inorganic Insulators" *Matematisk-fysiske Meddelelser* 52
4. G. Szenes; "General features of latent track formation in magnetic insulators irradiated with swift heavy ions"; *Phys. Rev. B*, Vol. 51, Issue 13 (1995) 8026.
5. J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark. *The Stopping and Ranges of Ions in Solids*. Pergamon Press, New York 1985. (<http://www.srim.org>)
6. J.R. Tesmer, M. Nastasi. *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. MRS, Pittsburg, Pennsylvania (1995)
7. S. P. Ahlen. *Rev. Mod. Phys.* 52 (1980)
8. L. C. Northcliffe. *Phys. Rev.* 120 (1960)
9. M. Nastase, J.W. Mayer, J.H. Hirvonem, *Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, 1996
10. F. Agulló-López, G. García, J. Olivares; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, Vol 249, Issues 1–2, (2006)
11. F. Agullo-Lopez, G. Garcia, and J. Olivares, *J. Appl. Phys.* 97, 093514 (2005)
12. M. P. R. Waligorski, R. N. Hawn, R. Katz. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* 11 (1986)
13. A. M. Prokhorov, Yu. S. Kuz'minov. *Physics and chemistry of cristaline lithium niobate*. Adam Hilger Series of Optics and Optoelectronics, Bristol (1990)
14. I. A. Baranov, Y. V. Martynenko, S. O. Tsepelevich, Y. N. Yavlinskii. *Sov. Phys. Usp.* 31(1988)

15. C. Dufour, A. Audouard, F. Beuneu, J. Dural, J. P. Girad, A. Hairie, M. Levalois, E. Paumier, M. Toulemonde. *J. Phys. Condens. Matt.* 5 (1993)
16. M. Toulemonde, C. Dufour, E. Paumier. *Phys. Rev. B* 46 (1992)
17. N. Itoh. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 116 (1996)
18. N. Itoh, A. Marshall Stoneham. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 146 (1998)
19. R.E. Howard and R. Smoluchowski, *Phys. Rev.* 116 (1959) 314.
20. R.C. Hughes, *Solid State Electron.* 21 (1978) 251.
21. A. J. Fisher, W. Hayes, A. M. Stoneham. *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990)
22. H. Hosono, H. Kawazoe, and N. Matsunami; *Physical Review Letters* 80 (1998)
23. N. Itoh and M. Stoneham, *Materials Modification by Electronic Excitation* (Cambridge University Press, 2000)
24. N. Itoh, T. Shimizu-Iwayama, and T. Fujita, *J. Non-Cryst. Sol.* 179, 194 (1994)
25. K. Kajihara, M. Hirano, L. Skuja, and H. Hosono; *Phys. Rev. B* 78, 094201 (2008)
26. Y. Ikuta, S. Kikugawa, M. Hirano and H. Hosono, *J. Vac. Sci. Technol. B* 18, 2891 (2000)
27. T.E. Tsai and D.L. Griscom, *Phys. Rev. Lett.* 67, 2517 (1991)
28. P.D. Townsend, P.J. Chandler, L. Zhang, *Optical effects of ion implantation*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1994
29. M. Nastasi, J. Mayer, J.K. Hirvonen, *Ion-solid interactions: fundamentals and applications*, Cambridge University Press, 1996.
30. F. Agulló-López, C.R.A. Catlow, P.D. Townsend, *Point defects in materials*, Academic Press, San Diego, CA, USA, 1988.
31. W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T.D. de la Rubia, L.W. Hobbs, C. Kinoshita, et al., *Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium*, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 1434–1484.
32. I. Farnan, H. Cho, W.J. Weber, *Quantification of actinide alpha-radiation damage in minerals and ceramics*, *Nature.* 445 (2007) 190–193.

33. E.R. Hodgson, General radiation problems for insulating materials in future fusion devices, *J. Nucl. Mater.* 258-263 (1998) 226–233.
34. C.W. White, L.A. Boatner, P.S. Sklad, C.J. McHargue, J. Rankin, G.C. Farlow, et al., Ion implantation and annealing of crystalline oxides and ceramic materials, *Nucl. Instrum. Meth. B.* 32 (1988) 11–22.
35. A. Meldrum, S.J. Zinkle, L.A. Boatner, R.C. Ewing, Heavy-ion irradiation effects in the ABO₄ orthosilicates: Decomposition, amorphization, and recrystallization, *Phys. Rev. B.* 59 (1999) 3981–3992.
36. W.J. Weber, Models and mechanisms of irradiation-induced amorphization in ceramics, *Nucl. Instrum. Meth. B.* 166-167 (2000) 98–106.
37. A. Meldrum, L.A. Boatner, W.J. Weber, R.C. Ewing, Amorphization and recrystallization of the ABO₃ oxides, *J. Nucl. Mater.* 300 (2002) 242–254.
38. A. Rivera, J. Olivares, G. García, J.M. Cabrera, F. Agulló-Rueda, F. Agulló-López, *Phys. Stat. Sol. A.* 206 (2009) 1109–1116.
39. R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, *Nuclear tracks in solids: Principles and applications*, University of California Press, Berkeley, 1975
40. S. Klaumünzer, Ion tracks in quartz and vitreous silica, *Nucl. Instrum. Meth. B.* 225 (2004) 136–153.
41. M. Toulemonde, F. Studer, Latent track in the electronic stopping power regime, *Solid State Phenom.* 30-31 (1992) 477–488.
42. A. Meftah, F. Brisard, J.M. Costantini, E. Dooryhee, M. Hage-Ali, M. Hervieu, et al. “Track formation in SiO₂ quartz and the thermal spike mechanism” *Phys. Rev. B.* 49 (1994) 12457–12463.
43. G. García, A. Rivera, M.L. Crespillo, N. Gordillo, J. Olivares, F. Agulló-López, *Nucl. Instrum. Meth. B.* 269 (2011) 492–497.
44. J.F. Gibbons, Ion implantation in semiconductors-Part II: Damage production and annealing, *Proc. IEEE.* 60 (1972) 1062–1096.
45. M. Avrami; *J. Chem. Phys.* Vol.7 (1939) 1103.
46. M. Avrami; *J. Chem. Phys.* Vol.8 (1940) 212.

47. J. Olivares, A. García-Navarro, G. García, A. Míndez, F. Agulló-Lopez; *Appl. Phys. Lett.* Vol. 89 (2006).
48. M. Avrami; *J. Chem. Phys.* Vol.9 (1941) 177.
49. J. Manzano, J. Olivares, F. Agulló-López, M. L. Crespillo, A. Morono, E. Hodgson; *Nucl. Instrum. Meth. B.* 268 (2010) 3147–3150.
50. K. Awazu, S. Ishii, K. Shima, S. Roorda, J.L. Brebner, *Phys. Rev.* 62 (2000) 3689.
51. C.C. Rotaru, Ph.D. Thesis, University of Caen, Caen, France, 2004.
52. P. Kluth, C.S. Schnohr, O.H. Pakarinen, F. Djurabekova, D.J. Sprouster, R. Giuliani, M.C. Ridway, A.P. Byrne, C. Trautmann, D.J. Cookson, K. Nordlund, M. Toulemonde, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 175503.
53. R.A.B. Devine, J.P. Duraud and E. Doorhyée; “Structure and imperfections in amorphous and crystalline silicon dioxide” *J. Wiley & Sons* (2000)
54. A. Othonos, K. Kalli, *Bragg Gratings Fundamentals and Applications in Telecommunications*, Artech House, N.Y. (1999)
55. M.L. Green, E.P. Gusev, R.R. Degraeve, E. Garfunkel, *J. Appl. Phys.* 90, 2001
56. E.R. Schineller, R.P. Flam and D.W. Wilmot; “Optical Waveguides Formed by Proton Irradiation of Fused Silica” *J. Opt. Soc. Am.* 58 (1968) 1171
57. A. P. Webb and P. D. Townsend “Refractive index profiles induced by ion implantation in silica” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 9, 1976.
58. E. P. EerNisse; “Sensitive technique for studying ion-implantation damage” *Appl. Phys. Lett.* Vol. 18, Issue 12 (1971.)
59. W. Primak; “Mechanism for the Radiation Compaction of Vitreous Silica” *J. Appl. Phys.* 43, 2745 (1972)
60. C.M. Johnson, M.C. Ridgway, P.W. Leech, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1996) 984
61. P.W. Leech, M. Ridgway, M. Faith, *IEEE Proc. – Optoelectron.* 143 (1996) 281
62. X.L. Wang, K.M. Wang, G. Fu, S.L. Li, D.Y. Shen, H.J. Ma, R. Nie, *Opt. Express* 12 (2004) 4675

63. E. Drouard, L. Escoubas, F. Flory, S. Tisserand, L. Roux, *J. Lightwave Technol.* 22 (2004) 2310
64. J. Olivares, G. García, F. Agulló-López, F. Agulló-Rueda, A. Kling, J.C. Soares, *Appl. Phys. A – Mater. Sci. Process.* 81 (2005).
65. J. Olivares, G. García, A. García-Navarro, F. Agulló-López, O. Caballero, A. García-Cabañes, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 183501.
66. C.A. Merchant, P. Scrutton, S. Garcia-Blanco, C. Hnatovsky, R.S. Taylor, A. Garcia-Navarro, G. Garcia, F. Agullo-Lopez, J. Olivares, A.S. Helmy, J.S.Aitchison, *IEEE J. Quantum Electron.* 45 (4) (2009).
67. D. Albrecht et al., *Appl. Phys. A* 37, 37 (1985).
68. S. Sameer Abu and E. Yehuda, *Appl. Phys. Lett.* 85, 2529 (2004).
69. K. Schwartz et al., *Phys. Rev. B* 58, 11 232 (1998).
70. P. Kluth, C. S. Schnohr, O. H. Pakarinen, F. Djurabekova, D. J. Sprouster, R. Giulian, M. C. Ridgway, A. P. Byrne, C. Trautmann, D. J. Cookson, K. Nordlund, and M. Toulemonde; “Fine structure in Swift Heavy ion tracks in amorphous SiO₂” *Phys. Rev.Lett.* Vol 101 (2008)
71. G. Pacchioni, L. Skuja and D.L. Griscom (editors), *Defects in SiO₂ and Related Materials: Science and Technology*, Kluwer, Dordrecht (2000)
72. D. L. Griscom; “Trapped-electron centers in pure and doped glassy silica: A review and synthesis” *J. Non-Cryst. Sol.* Vol. 357 (2012)
73. D.L. Griscom, M.E. Gingerich, E.J. Friebele, *Phys. Rev. Lett.* 71, 1019 (1993)
74. L. Skuja, Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide, *J. Non-Cryst. Solids* 239 (1998)
75. A.V. Mashkov, W.R. Austin, L. Zhang, R.G. Leisure, *Phys. Rev. Lett.* 76, 2926 (1996)
76. Mónica León “Efectos de la radiación gamma y neutrónica en las propiedades ópticas del óxido de silicio amorfo” Universidad Autónoma de Madrid, 2011.
77. C. D. Marshall, J. A. Speth and S. A. Payne; “Induced optical absorption in neutron, gamma and UV irradiated fused quartz and silica” *J. Non-Cryst. Sol.* Vol. 217 (1997)

78. G.E. King, A.A. Finch, R.A.J. Robinson, D.E. Hole; “The problem of dating quartz 1: Spectroscopy ionoluminescence of dose dependence” *Radiation Measurements* 2010.
79. M. Ma, X. Chen, K. Yang, X. Yang, Y. Sun, Y. Jin and Z. Zhu, Color center formation in silica glass induced by high energy Fe and Xe ions, *Nucl. Instru. Meth. Phys. Res. B* 268, 67 (2010)
80. R.A. Weeks, R.H. Magruder III, R. Gaylon, R.A. Weller; “Effects of B and N implantation on optical absorption and photoluminescence and comparison to the effects of implanting Si, Ge, O, and Ar in silica” *J. Non-Cryst. Sol.* Vol. 351 (2005)
81. P.D. Townsend, P.J. Chandler, L. Zhang, *Optical Effects of Ion Implantation*, Cambridge University Press, Cambridge, 1994
82. M. Hattori et al, *NIMB* 191, 362 (2002)
83. Identification of Raman Defect Lines as Signatures of Ring Structures in Vitreous Silica
84. L.W. Hobbs, C. E. Jesurum, and B. Berger, in *Structure and Imperfections in Amorphous and Crystalline Silicon Dioxide*, edited by R. A. B. Devine, J.-P. Duraud, and E. Dooryhee (Wiley, New York, 2000), pp. 3–48.
85. F.L. Galeener, *Solid State Communications*, Vol. 44, N° 7 (1982)
86. P. Umari, X. Gonce y A. Pasquarello, *Phys. Rev Letters*, Vol. 90, N°2 (2003)
87. A. Pasquarello, R. Car, *Phys. Rev Letters*, Vol. 80, N°23 (1988)
88. F. L. Galeener, in *The Structure of Non-Crystalline Materials 1982*, edited by P. H. Gaskell, J. M. Parker, and E. A. Davis (Taylor & Francis, London, 1982), pp. 337–359; A. E. Geissberger and F. L. Galeener, *Phys. Rev. B* 28, 3266–3270 (1983).
89. J. F. Shackelford y B.D. Brown, *J. Non-Cryst. Solids* 44 (1981)
90. L.F. Gladen, *J. Non-Cryst. Solids* 119 (1990)
91. Trademark of W. C. Heraeus-Schott Comp., Germany, and Amersil Quartz Division, Engelhard Industries, Inc.
92. Trademark of Thermal Syndicate Ltd., England.
93. Trademark of General Electric Comp., U.S.A.

94. Trademark of Corning Glass Comp., U.S.A.
95. Momentive (<http://www.momentive.com>)
96. L. Skuja and A. Naber; "Laser-induced luminescence in glassy SiO₂ and neutron irradiated α -quartz: Three types of Non-Bridging Oxygen hole centers" Materials Science Forum Vols. 239-241 (1997).
97. W. D. Compton and G. W. Arnold; Discussions of the Faraday Society (1961) 130.
98. H. Nishikawa, R. Nakamura, Y. Ohki and Y. Hama; Physical Review B 48 (1993)
99. R.A. Weeks, R.H. Magruder III, R. Gaylon, R.A. Weller; "Effects of B and N implantations on optical absorption and photoluminescence and comparison to the effects on implanting Si, Ge, O and Ar in silica" J. Non-Cryst. Sol. 351, 1727-1737 (2005)
100. L. Skuja; "Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide"; J. Non-Cryst. Solids 239 (1998)
101. E. P. Oreilly and J. Robertson; Physical Review B 27 (1983)
102. M. Guzzi, M. Martini, A. Paleari, F. Pio, A. Vedda and C. B. Azzoni; J. Phys.: Condens. Matter Vol. 5 (1993)
103. M. Guzzi, F. Pio, G. Spinolo, A. Vedda, C.B. Azzoni and A. Paleari; J. Phys.: Condens. Matter Vol.4 (1992)
104. L. Skuja, G. Pacchioni et al. (eds); Science and Technology (2000)
105. H. Hosono, Y. Abe, H. Imagawa, H. Imai and K. Arai; Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. Vol. 44 (1991)
106. Mingwang Maa, Xiliang Chen, Kang Yang, Xiaomin Yang, Youmei Sun, Yunfan Jin, Zhiyong Zhu; "Color center formation in silica glass induced by high energy Fe and Xe ions" Nucl. Instrum. Meth. B. 268 (2010) 67-72.
107. G. W. Arnold; IEEE Trans. On Nucl. Sci. N20 (1974)
108. S. Agnello, R. Boscaino, M. Cannas, F.M. Gelardi, M. Leone, and B. Boizot, "Competitive relaxation processes of oxygen deficient centers in silica" Phys. Rev. B 67,033202 (2003)
109. H. Imai, K. Arai, H. Imagawa, H. Hosono, Y. Abe, Phys Rev. B38 (1998)

110. V. N. Bagratashvili, S. I. Tsykina, V. A. Radsig, A. O. Rybaltovskii, P. V. Chernov, S.S. Alimpiev, Y. A. Simanovskii, *J. Non-Cryst. Solids* 180 (1995)
111. R. A. Weeks, *J. Appl. Phys.* 27, 1376 (1956)
112. V.A. Radsig, *Kinetics and Catalysis* 40, 693 (1999)
113. D. L. Griscom, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 1, 481(1984)
114. D. L. Griscom, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 99, 923 (1991)
115. Feigl, F. J., Fowler, W. B., and Yip, K. L., *Solid State Communications* 14 (1974)
116. Optical absorption band at 5.8 eV associated with the E' centers in amorphous silicon dioxide: Optical absorption and EPR measurements. *Phys. Rev. B* 77 (2008)
117. L. Skuja, K. Kajihara, M. Hirano and H. Hosono; "Visible to vacuum-UV range optical absorption of oxygen dangling bonds in amorphous SiO₂" *Phys. Rev. B* 84, 205-206 (2011)
118. D. L. Griscom, E. J. Friebele, and G. H. Sigel; Jr. *Solid State Commun.* 15, 479 (1974)
119. M. Boero, A. Pasquarello, J. Sarnthein and R. Car; *Phys. Rev. Lett.* 78, 887 (1997)
120. T. Uchino, M. Takahashi and T. Yoko; *Phys. Rev. Lett.* 86, 5522 (2001)
121. Zhong-Yi Lu, C. J. Nicklaw, D. M. Fleetwood, R. D. Schrimpf and S. T. Pantelides; *Phys. Rev. Lett.* 89, 285505 (2002)
122. M. M. G. Alemany and James R. Chelikowsky; *Phys. Rev. B* 68, 054206 (2003)
123. S. Mukhopadhyay, P. V. Sushko, A. M. Stoneham and A. L. Shluger, *Phys. Rev. B* 70, 195203
124. H. Imai and H. Hirashima; *J. Non-Cryst. Solids* 179, 202 (1994)
125. L.Skuja, M. Hirano, H. Hosono and K. Kajihara, *Defects in Oxide Glasses*, *phys. Stat. Sol.* Vol. 2, 15 (2005)
126. A. J. Cohen, *Phys. Rev.* 105 (1957) 1151
127. R.H. Magruder III, A. Stesmans, K. Clémer, R.A. Weeks, R.A. Weller; *J. Non-Cryst. Solids*, Volume 352, Issues 28–29, pages 3027-3034 (2006)

128. L.N. Skuja, A.R. Silin, A.G. Boganov; *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 63, Issue 3 (2003)
129. L. Skuja; *J. Non-Cryst. Solids*, Volume 179, Pages 51-69 (1994)
130. L. Skuja, K. Kajihara, M. Hirano and H. Hosono; "Oxygen-excess-related point defects in glassy/amorphous SiO₂ and related materials" *Nucl. Instrum. Meth. B.* 268, pages 159-168 (2012).
131. L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono and K. Kajihara; "Defects in oxide glasses"; *Phys. Stat. Sol. Vol. 2* ; Issues 15–24 (2005)
132. L. Skuja, K. Tanimura and N. Itoh; "Correlation between the radiation-induced intrinsic 4.8 eV optical absorption and 1.9 eV photoluminescence bands in glassy SiO₂" *J. Appl. Phys.* 80, 3518 (1996)
133. H. Hosono, K. Kajihara, T. Suzuki, Y. Ikuta, L. Skuja and M. Hirano; *Solid State Commun. Vol. 122* Issues 3-4 (2002)
134. K. Awazu, H. Onuki, S. Iijima and K. Watanabe; *J. Non-Cryst. Solids* Vol. 179 (1994)
135. V. A. Radtsig; *Kinetics and Catalysis* 40 (1999) 693
136. G. Navarra, E. Vella, S. Grande, M. Leone, R. Boscaino, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 1028-1033
137. O. Humbach, H. Fabian, U. Grezesik, U. Haken, W. Heitmann, *J. Non-Cryst. Solids* 203 (1996)
138. G. Navarra, E. Vella, S. Grande, M. Leone, R. Boscaino, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007)
139. R. Sato, M. Tomozawa, *J. Non-Crystall. Solids* 321 (2003)
140. H. Kakiouchida, K. Saito and A. J. Ikushima, *J. Appl. Phys.*, 93 (2003)
141. D. L. Griscom, E. J. Friebele, *Phys. Rev. B* 34, (1986)
142. D. R. Hamann; *Physical Review Letters* 81 (1998)
143. G. Pacchioni and G. Ierano; *Physical Review B* 56 (1997)
144. Ricci, Davide, Pacchioni, Gianfranco, Szymanski, Marek A., Shluger, Alexander L., and Stoneham, A. Marshall, *Physical Review B* 64 (2001)

145. G. Pacchioni, and G. Ierano; *Physical Review B* 57 (1998)
146. Stefanov, B. B. and Raghavachari, K., *Journal of Chemical Physics* 111 (1999)
147. A. N. Trukhin, J. L. Janson, and K. Truhins, *J. Non-Cryst. Solids*, 347 (2004)
148. M. Stapelbroek, D. L. Griscom, E. J. Friebele and G. H. Sigel; *J. Non-Cryst. Solids* 32 (1979)
149. L. Skuja, B. Guttler, D. Schiel and A. R. Silin; *J. Appl. Phys.* 83 (1998)
150. R. C. Hughes, *Appl. Phys. Lett.* 26, 436 (1975).
151. R. C. Hughes, *Phys. Rev. Lett.* 30, 1333 (1973).
152. M. Toulemonde, E. Balanzat, S. Bouffard; “Damage induced by high electronic stopping power in SiO₂ quartz” *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 46, (1990)
153. S.M.M. Ramos, C. Clerc, B. Canut, J. Chaumont, M. Toulemonde, H. Bernas; “Damage kinetics in MeV gold ion-irradiated crystalline quartz” *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 116-117 (2000)
154. A. Meftah, F. Brisard, J.M. Costantini, E. Dooryhee, M. Hage-Ali, M. Hervieu, et al. “Track formation in SiO₂ quartz and the thermal spike mechanism” *Phys. Rev. B.* 49 (1994) 12457–12463
155. N. Khalfaoui, C.C. Rotaru, S. Bouffard, E. Jacquet, H. Lebius, M. Toulemonde; “Study of swift heavy ion tracks quartz surfaces” *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 209 (2003)
156. S. Klaumünzer; “Ion tracks in quartz and vitreous silica” *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 225 (2004)
157. B. Afra, M. D. Rodriguez, C. Trautmann, O. H. Pakarinen, F. Djurabekova, K. Nordlund, T. Bierschenk, R. Giulian, M. C. Ridgway, G. Rizza, N. Kirby, M. toulemonde and P. Kluth; “SAX investigations of the morphology of swift heavy ion track in α -quartz” *J. Phys: Condens. Matter.* Vol. 25 (2013).
158. G. Szenes, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 3140–3147
159. F. Agulló-López, G. García, J. Olivares, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 093514
160. F. Agulló-López, A. Mendez, G. García, J. Olivares, J.M. Cabrera, *Phys. Rev. B* 74 (2006)

161. O. Peña-Rodríguez, J. Manzano-Santamaría, A. Rivera, G. García, J. Olivares, F. Agulló-López; “Kinetics of amorfization induced by Swift heavy ions in -quartz”; J. Nucl. Mater. Vol. 430 (2012)
162. KY. Morimoto, S. Nozawa, H. Ozono, Phys. Rev. B, 59 (1999)
163. E. M. Birtch, J. E. Shelby, J. Non-Cryst. Solids 349 (2004)
164. Crystran Ltd. (<http://www.crystran.co.uk>)
165. C. M. Nelson and R. A. Weeks; “Vacuum-Ultraviolet Absorption Studies of Irradiated Silica and Quartz” J. Appl. Phys. Vol. 32 (1960)
166. M. Guzzi, F. Pio, G. Spinolo, A. Vedda, C.B. Azzoni, A. Paleari, J. Phys.: Condens. Matter 4 (1992) 8635

II. Técnicas Experimentales

1. Instalaciones experimentales

Las irradiaciones con iones pesados de alta energía se han llevado a cabo en el Centro de Micro Análisis de Materiales (CMAM) [168] ubicado en el campus universitario de Cantoblanco, en la Universidad Autónoma de Madrid (UAM). Este centro posee un acelerador lineal de iones tipo tándem de hasta 5 MV en terminal. En este centro se realizaron también los análisis de Retro-dispersión de Rutherford. En los laboratorios de óptica no lineal de la UAM se estudió la evolución del índice de refracción superficial de las muestras mediante la técnica de acoplo con prisma.

Las irradiaciones con rayos gamma se realizaron en una instalación de tipo piscina de agua que contiene varias fuentes de ^{60}Co ubicada en el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) [169]. Las medidas de absorción óptica se realizaron también en las instalaciones del CIEMAT que cuentan con equipos que permiten realizar mediciones desde 1 eV hasta 8.4 eV.

1.1. Acelerador lineal de iones

El CMAM cuenta con un acelerador lineal electrostático de tipo Cockcroft-Walton [170] de dos etapas (tándem) [171] perteneciente a la casa High Voltage Engineering [172] que puede generar una tensión en terminal de hasta 5 MV. Actualmente el acelerador tiene 2 fuentes de iones diferentes con las que es posible obtener un amplio rango de elementos de la tabla periódica con los que trabajar. Una primera fuente Duoplasmatron modelo HVE-358 [172] suministra iones de Hidrógeno y Helio, no de forma simultánea. La otra fuente, modelo HVE-860 de pulverización catódica [172], es capaz de suministrar un amplio espectro de iones. En la Fig. 1.1 se muestra un sencillo esquema del acelerador y sus diferentes partes que se describen a continuación.

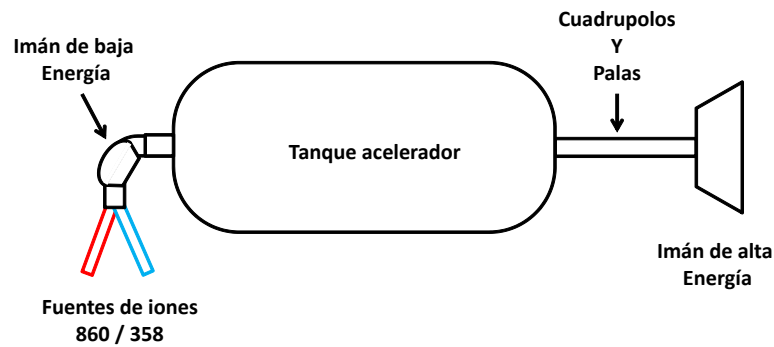


Fig. 1.1 Esquema del acelerador de iones de 5 MV situado en el CMAM y de las distintas partes del mismo.

La fuente duoplasmatron HVE-358 genera iones He^+ a partir de un gas de He sometido a una serie continua de descargas electrostáticas. Una vez obtenido iones positivos de He, éstos pasan a un canal con Litio donde se produce un intercambio de carga dando lugar a iones negativos de He que pasan a la siguiente etapa. Para obtener iones de H^+ se utiliza un gas de hidrógeno que realiza el mismo proceso descrito. Si se utiliza la fuente de pulverización catódica HVE-860, se bombardea con iones de Cesio un blanco que contiene átomos del material del que se quieren obtener iones. Este blanco está recubierto por una fina capa de Cesio de modo que cuando los iones deseados son arrancados del material capturan electrones del Cesio quedando cargados negativamente.

Una vez obtenidos los iones negativos, estos pasan a través de un imán selector de masas (**Imán de baja energía**) que filtra las posibles impurezas que pueda haber en el haz dejando pasar sólo los iones deseados. A continuación los iones entran en el denominado tanque de aceleración donde se les somete a una diferencia de potencial de hasta 5 MV, Fig. 1.2.

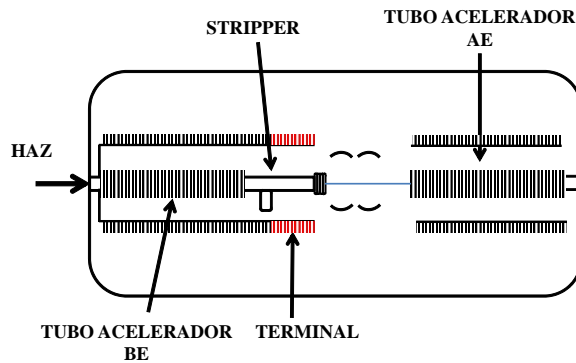


Fig. 1.2 Tubo acelerador en el que se detallan los diferentes componentes del mismo.

El voltaje deseado se alcanza mediante un sistema de electrodos y aislantes alternos ubicados en el interior del tanque del acelerador marcados en la Fig. 1.2 como “Tubo acelerador BE” y “Tubo acelerador AE”. Estos electrodos se mantienen en una atmosfera de hexafluoruro de azufre (SF_6) que es un gas aislante que evita surjan descargas eléctricas entre los electrodos.

El proceso de aceleración tiene lugar en dos etapas. El terminal ubicado en el centro del tanque acelerador se mantiene con un potencial que puede variar desde cero de hasta 5 MV positivos mientras que los dos extremos del tanque se mantienen a cero voltios. Los iones, inicialmente negativos se ven atraídos hacia el terminal allí atraviesan una zona, conocida como Stripper, que contiene gas de Nitrógeno, Fig. 1.2. En este punto los iones ceden su carga negativa y se convierten en iones positivos que son repelidos por el terminal hacia la salida del tanque acelerador. Cuando los iones salen del tanque, atraviesan un imán selector de carga donde se escoge el estado de carga deseado de los iones además de dirigirlos hacia la línea experimental donde se encuentra la muestra. La energía de los iones al salir del tanque viene dada por la ecuación (1.1)

$$E [\text{MeV}] = (q + 1) \cdot V [\text{MV}] \quad (1.1)$$

donde q es el estado de carga del ion y V el voltaje aplicado en el terminal del tanque acelerador.

Las instalaciones del CMAM cuentan con diferentes líneas experimentales, cada una de ellas preparada para diferentes técnicas de análisis e irradiación. Todas las irradiaciones y los análisis posteriores se realizaron en la línea “Estándar” que cuenta con una cámara para muestras de múltiples usos, Fig. 1.3; tiene varias ventanas de análisis transparentes en el visible y una ventana transparente en el rango infrarrojo en las que se pueden colocar cámaras ópticas. Posee varios puertos en los que colocar diferentes detectores lo que la dota de una gran versatilidad. Toda la línea, incluyendo la cámara de análisis, se mantiene en un vacío inferior a 5×10^{-6} mbar durante los experimentos.

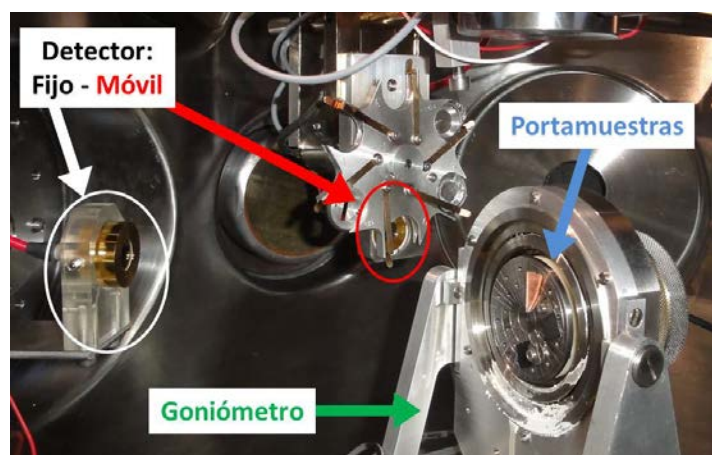


Fig. 1.3 Imagen del interior de la cámara Estándar donde se aprecian los dos detectores fijo y móvil así como el portamuestras y el goniómetro que lo sitúa en la posición requerida.

Las muestras se colocan sobre un porta-muestras de acero, Fig. 1.4, montado sobre un goniómetro de la casa Panmure Instruments [173] de tres ejes que permite movimientos de 360° en el eje X (Phi) e Y (Theta) mientras que el eje Z (Tilt) permite movimientos de 60° . La medida de fluencia, número de iones por unidad de área, con la que se irradian las muestras se realiza a través de un integrador de corriente [172] conectado directamente al porta-muestras que mide la corriente de iones que impacta sobre la muestra y la integra con el tiempo. Durante la irradiación, la superficie de la muestra irradiada puede emitir electrones secundarios que pueden falsear las medidas de corriente dando lugar a una sobrestimación de la fluencia. Esto se

corrige aplicando una diferencia de potencial entre el porta-muestras y la cámara de modo que estos electrones secundarios son repelidos hacia las paredes de la cámara.

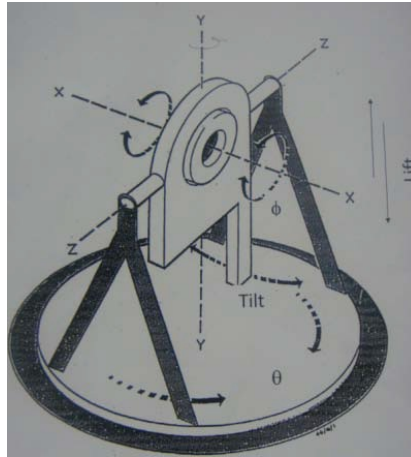


Fig. 1.4 Esquema del goniómetro sobre el que se monta el porta-muestras en la cámara estándar y en el que se indican los distintos ángulos de movimiento posibles

El área del haz de iones es determinada mediante dos conjuntos de palas situados a lo largo de la línea y que cortan el haz delimitando su tamaño. En la Fig. 1.5, puede verse un esquema de la posición de las palas donde se observa un primer juego se encuentra a la salida del imán selector de carga **(a)** y determina el tamaño inicial del haz. El segundo juego se encuentra a la entrada de la cámara de muestras **(b)**, cerca del porta-muestras **(c)**, y ayuda a minimizar el ensanchamiento del haz debido a la interacción de los iones con los átomos residuales que permanecen en la línea.



Fig. 1.5 Esquema del sistema de palas utilizado para la determinación del área de irradiación

Durante las irradiaciones se utilizó una cámara CCD de alta sensibilidad de la casa Kappa Optronics [174], modelo DX20N colocada en una de las ventanas de análisis visibles al

transparente. Esta cámara se utiliza para homogeneizar el haz tal y como se explicó anteriormente además de ayudar a posicionar con precisión la muestra en la trayectoria del haz de iones.

La irradiación con iones induce un aumento de la temperatura de las muestras que puede afectar a sus propiedades [175-178]. Durante los experimentos se colocó, en la ventana transparente en el infrarrojo, una cámara termográfica, perteneciente a la casa Jenoptik [179], para monitorizar la temperatura de las muestras durante todo el proceso. En la Fig. 1.6 puede verse una imagen tomada durante uno de los experimentos en la que se han seleccionado diferentes puntos de interés para medir su temperatura. En ninguno de los experimentos realizados la temperatura de la muestra que estaba siendo irradiada, que corresponde con el punto más caliente del porta-muestras, superó los 60°C.

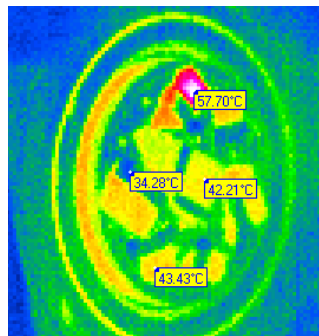


Fig. 1.6 Imagen del porta-muestras tomada con cámara termográfica durante una irradiación con iones de Bromo a 25 MeV donde se muestra la temperatura de diferentes puntos de interés.

1.2. Instalación de irradiación gamma, (NAYADE)

Se realizaron irradiaciones con rayos gamma en una instalación de tipo piscina, Fig. 1.7, identificada como Nayade, que se encuentra localizada en las instalaciones del CIEMAT y cuenta con varias fuentes de ^{60}Co .

Las muestras que van a ser irradiadas se colocan en un porta-muestras cerrado herméticamente y que se mantiene a una temperatura de 27 °C en una atmosfera de nitrógeno. Una vez cerrado el recipiente que contiene el porta-muestras se deposita en un soporte rodeado por las fuentes de ^{60}Co tal y como se ve en la Fig. 1.7.

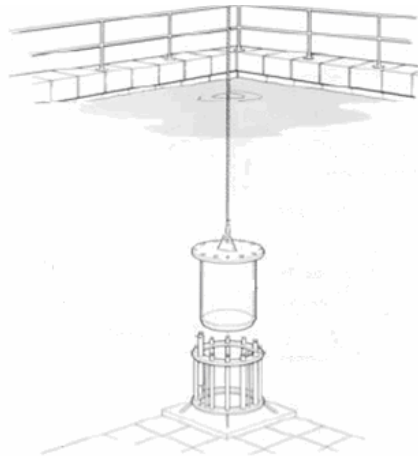


Fig. 1.7 Esquema de una instalación de tipo piscina para la irradiación con gamma.

El ^{60}Co es un isótopo radiactivo del cobalto con una vida media de 5.27 años. A través de un proceso de desintegración beta decae en el isótopo estable ^{60}Ni emitiéndose un electrón de 315 keV y dos rayos gamma con energías de 1.17 y 1.33 MeV cada uno. La tasa de dosis de las fuentes presentes en la Nayade es de 4.8 Gy/s con lo que son necesarios tiempos de irradiación muy largos para obtener dosis elevadas, aproximadamente 0.41 MGy/día.

1.3. Preparación de muestras

Las obleas de material suministradas por ambas casas son circulares, de 3 pulgadas de diámetro y con un grosor de 1 mm, estando pulidas ópticamente por las dos caras. Estas obleas se cortaron con una sierra de diamante en piezas rectangulares de $7 \times 6 \text{ mm}^2$ de área para y las irradiaciones con iones se colocó una máscara de cobre sobre la superficie a irradiar de forma que hubiese un buen contacto eléctrico entre las muestras y el porta-muestras, Fig. 1.8 (a). El motivo es que, al tratarse de materiales aislantes, la irradiación con iones induce un aumento de la carga eléctrica superficial que puede generar descargas eléctricas y si éstas son suficientemente intensas pueden generar grietas en la superficie de la muestras. Para garantizar una irradiación homogénea se coloca una sílice testigo cuya parte posterior ha sido coloreada en negro, Fig. 1.8 (b). Antes de irradiar una serie de muestras, se hace incidir el haz de iones sobre esta sílice testigo de forma que, mediante una cámara óptica, se observa la luminiscencia inducida y se ajustan los parámetros del acelerador de iones de forma que la luminiscencia y, por tanto, la irradiación sean homogéneas, Fig. 1.8 (c). En este punto previo de optimización del haz se puede definir el tamaño y la corriente de irradiación según las condiciones deseadas.

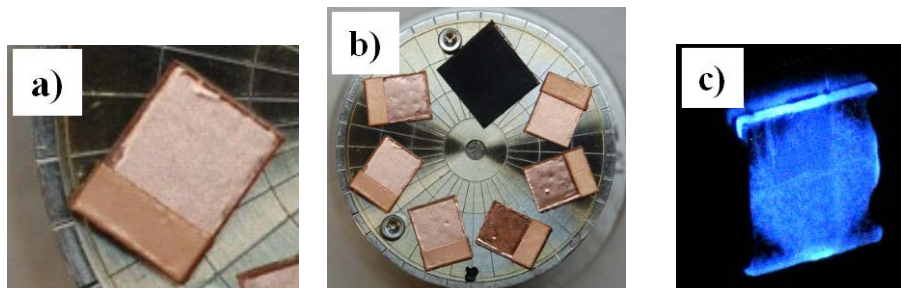


Fig. 1.8 Detalle de la máscara de cobre colocada sobre la superficie a irradiar de una muestra (a). Colocación de las muestras en el porta-muestras y detalle de la sílice testigo utilizada para homogeneizar el haz (b). Por último se muestra la luminiscencia inducida por los iones en la muestra testigo (c).

2. Técnicas ópticas de análisis

Se han utilizado dos técnicas ópticas diferentes para analizar las modificaciones inducidas por la radiación sobre muestras de sílice y cuarzo. Por un lado se ha estudiado la absorción óptica a través de la medida de densidad óptica que proporciona información sobre los centros de color presentes en las muestras. Por otro lado se ha estudiado la evolución del índice de refracción a través de la técnica de acoplo con prisma y que al estar relacionado directamente con los cambios en la densidad del material [180], permite estudiar cambios en la estructura del mismo.

2.1. Absorción óptica

La absorción óptica en un material aislante libre de defectos se produce cuando la energía de la radiación incidente es mayor que la diferencia de energías entre la banda de valencia y la de conducción del material, conocida esta diferencia de energías como borde de absorción. Para energías menores que el borde de absorción el material es transparente mientras que para energías superiores la absorción presenta un espectro continuo. Los defectos presentes en un aislante pueden generar nuevos niveles energéticos permitidos entre las bandas de valencia y conducción lo que da lugar a la aparición de nuevas bandas de absorción en la región del espectro en la que el material antes era transparente. Las nuevas bandas de absorción tienen unas características únicas para cada defecto de forma que se pueden identificar las impurezas presentes en el material a partir de medidas de absorción óptica.

2.1.1. Estados electrónicos de un defecto puntual

Los defectos puntuales se encuentran rodeados de átomos vecinos que vibran en sus posiciones afectando a los estados electrónicos de los defectos del mismo modo que estos últimos pueden afectar a las posiciones de equilibrio de los átomos vecinos. Esta interacción se conoce como *acoplamiento electrón-fonón*.

Una forma adecuada de describir el acoplamiento electrón-fonón de un defecto es a través de un diagrama de coordenadas configuracionales que se representa la energía, V , del estado

fundamental y excitado del defecto en función de los desplazamientos nucleares a través de la coordenada Q , que representa la distancia media entre dos átomos adyacentes [181,182]. En la Fig. 2.1 se muestra un diagrama de coordenadas para un sistema con dos estados, el fundamental y uno excitado, asumiendo una aproximación lineal:

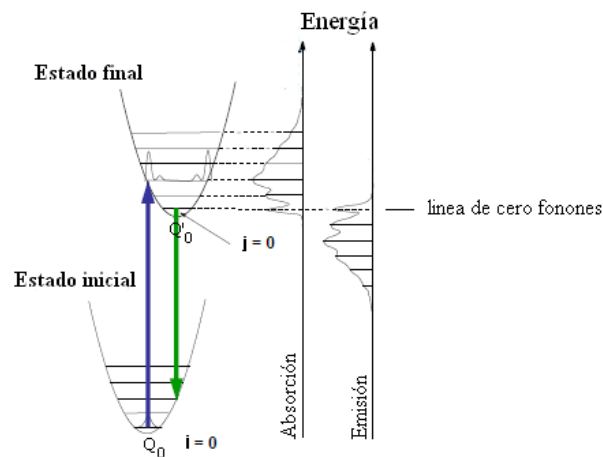


Fig. 2.1 Diagrama de coordenadas configuracionales para una transición electrónica entre dos estados electrónicos [181,182].

donde Q_0 y Q'_0 son las posiciones de equilibrio de los dos potenciales y suelen ser diferentes entre sí.

Si sobre este sistema de dos estados incide una onda electromagnética con energía $E = h\nu$ igual a la diferencia de energía entre los dos estados electrónicos, el sistema la absorbe y tienen lugar transiciones electrónicas entre los diferentes niveles vibracionales i del estado inicial y los niveles j del estado final. Una vez producida la absorción el estado final se relaja hasta la posición de equilibrio Q'_0 mediante procesos no radiativos que implican la emisión de fonones. Por otro lado, puede ocurrir que desde Q'_0 se emita un fotón de forma espontánea, fotoluminiscencia, de modo que el estado electrónico decae hasta Q_0 . La emisión de luz implica una menor frecuencia que el proceso de absorción debido a la emisión de fonones, fenómeno que se conoce como desplazamiento de Stokes [182]. El valor de éste es la separación entre los

mínimos de los estados de equilibrio del estado excitado y relajado, $\Delta Q = Q'_0 - Q_0$. Cuanto mayor es el desplazamiento de Stokes mayor es el acoplamiento entre el electrón y la red (*acoplamiento electrón-fonón*)

Los espectros de absorción óptica están constituidos por la superposición de múltiples bandas que corresponden con las transiciones electrónicas permitidas entre el estado fundamental y los distintos estados excitados de los diferentes defectos, centros de color, que pueden encontrarse en el material. En el caso de un cristal ideal estas bandas serían picos de energía bien definida pero en la realidad tienen una anchura distinta de cero [182] debida a dos factores: Por un lado, la presencia de inhomogeneidades en la red que rodea al centro de color hacen que se ensanche la banda debido a pequeñas variaciones en las transiciones electrónicas y que se conoce como “*ensanchamiento inhomogéneo*”. Por otro lado, existe el “*ensanchamiento homogéneo*” que tiene su origen en el acoplamiento electrón-fonón, descrito en los párrafos previos, y que es intrínseco al propio centro de color.

La forma de las bandas de absorción depende de lo fuerte que sea el acoplamiento electrón-fonón y puede ser expresado por el factor de Huang-Rhys, S , ecuación (2.1):

$$S = \frac{E_r}{\omega \hbar} \quad (2.1)$$

donde E_r es la energía de relajación que es la diferencia de energía entre el estado vibracional excitado y el fundamental, con frecuencia ω [182]. Podemos identificar tres situaciones de interés:

- Para un acoplamiento débil, $0 < S < 1$, predomina la transición entre los estados vibracionales fundamentales y que se conoce como “*línea de fonón cero*” lo que da lugar a bandas de absorción estrechas. En la sílice correspondería con la banda situada en 2 eV de los centros NBOH-C y para moléculas intersticiales de oxígeno.

- Acoplamiento medio, $1 < S < 6$, donde el espectro está dominado por transiciones entre distintos niveles vibracionales pero estando presente la línea de fonón cero. Este tipo de bandas presentan una estructura no gaussiana.
- En el caso de acoplamiento fuerte, $S > 10$, la línea de fonón cero prácticamente ha desaparecido y las bandas de absorción y de emisión son anchas, presentando una forma gaussiana. La mayor parte de las bandas de absorción presentes en la sílice corresponden con esta situación.

2.1.2. Espectros de absorción óptica

Si una onda electromagnética de intensidad I incide sobre un material, ésta disminuirá debido a la absorción de parte de su energía por los centros de color, proceso que viene descrito por la ecuación (2.2):

$$dI = -\alpha \cdot I \cdot dx \quad (2.2)$$

donde x es la distancia que ha penetrado la onda electromagnética desde la superficie del material y α mide la atenuación de la luz. En el caso de que el scattering en el material sea despreciable, α se conoce como coeficiente de absorción e integrando la ecuación (2.2) obtenemos la Ley de Lambert-Beer:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.3)$$

Otra magnitud que relaciona la intensidad de la luz incidente con la que se detecta una vez atravesado un material es la densidad óptica (D.O.):

$$D.O. = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.4)$$

de forma que el coeficiente de absorción puede obtenerse de la densidad óptica combinando las ecuaciones (2.2), (2.3) y (2.4):

$$\alpha = \frac{D.O. \cdot \ln(10)}{x} \quad (2.5)$$

2.1.3. Medidas experimentales

Las medidas de absorción óptica se llevaron a cabo en las instalaciones del CIEMAT en dos equipos diferentes. Se utilizó un espectrofotómetro Varian CARY-E5 [183] para las medidas en el rango $(190 - 3100) \pm 1$ nm que cubre desde el infrarrojo hasta el ultravioleta cercano y que realiza una medida en intervalos de 1 nm. Aunque el rango de los espectros que se ha utilizado es desde 190 nm hasta los 1000 nm puesto que a partir de los 1000 nm solo existe una banda de absorción asociada a los grupos OH que no resultaba de interés para el trabajo desarrollado. Para medidas de longitud de onda por debajo de los 190 nm, se utilizó un espectrofotómetro de vacío Mc. Pherson [184] con un rango de medida comprendido entre $(140 - 250) \pm 05$ nm y con un paso de medida de 0.5nm. Consta de una lámpara de deuterio, emisión desde los 380 nm hasta los 110 nm con un monocromador Seya-Namioka (Mcpherson 234/302, con lente focal de 200 mm) acoplado a la lámpara. Como detector se utiliza un fotomultiplicador (Electron Tubes 9405B) con una lámpara de fluoruro de magnesio. Las medidas se realizaron en un vacío mejor de 10^{-4} mbar obtenidos con una bomba turbomolecular.

Todas las medidas de absorción óptica se realizaron a las pocas horas de haber irradiado las muestras puesto que con el paso del tiempo la absorción óptica de las muestras irradiadas disminuye al producirse una estabilización de los centros de color generados por la irradiación desapareciendo aquellos que se encuentran en posiciones inestables. Este efecto se muestra en

la Fig. 2.2 donde se representan dos series de espectros correspondientes con una irradiación con iones Cloro a 20 MeV y una fluencia de $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (a) y $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (b) que han sido tomados 2 días después de la irradiación (curvas negras), 2 semanas después (curvas rojas) y 3 semanas después (curvas verdes). El máximo decaimiento en los espectros tiene lugar en las primeras dos semanas después de la irradiación siendo las variaciones posteriores mucho más leves.

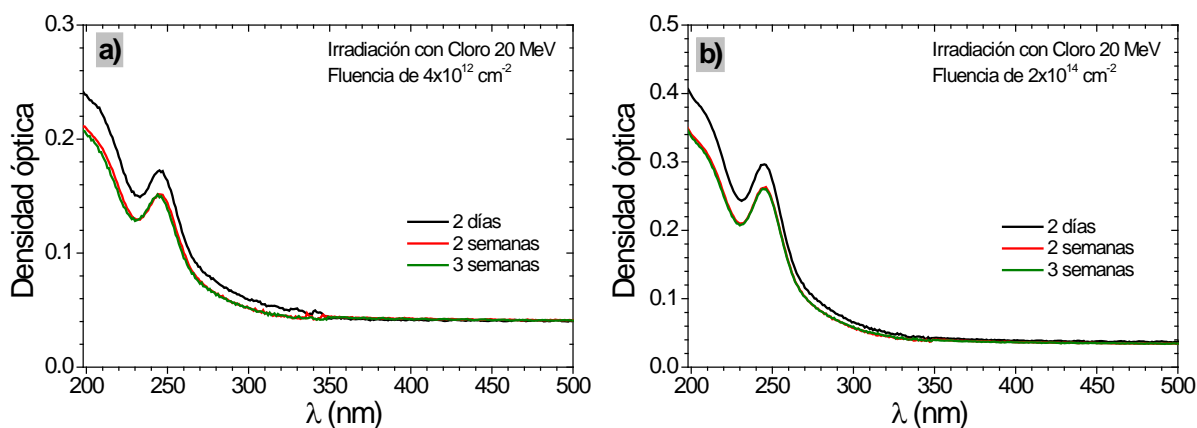


Fig. 2.2 Espectros de densidad óptica medidos en muestras de sílice irradiadas con iones de Cloro a 20 MeV y unas fluencias de 4×10^{12} (a) y $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (b). Los espectros fueron tomados 2 días después de la irradiación (curva negra), 2 semanas después (curva roja) y 3 semanas después (curva verde).

El CARY-E5 es un espectrofotómetro de doble haz de forma que mide simultáneamente la intensidad de luz que atraviesa la muestra a analizar y una referencia, que en el caso de las medidas realizadas es el aire, para, a través del software de medida, suministrar los datos de densidad óptica, **D.O.**, que relaciona la intensidad de luz incidente, I_0 , con la transmitida, I , mediante la ecuación (2.4). En la Fig. 2.3 se muestra un espectro de densidad óptica obtenido en el CARY-E5 de una muestra de sílice (curva negra) y otra de cuarzo (curva roja) en el rango de medida de 190-900 nm utilizado en este trabajo:

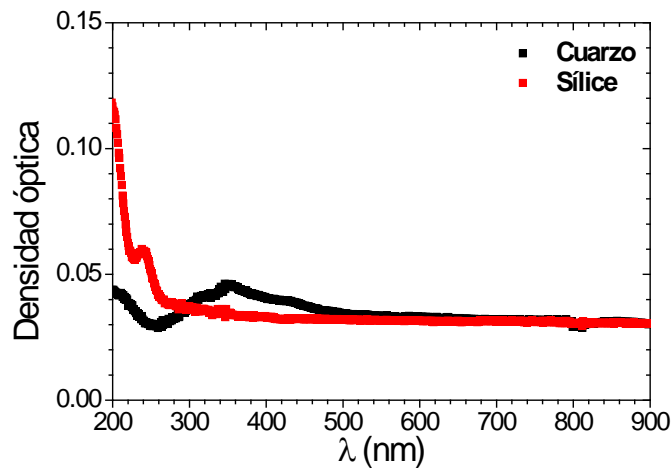


Fig. 2.3 Espectros de densidad óptica obtenidos en el CARY-E5 en función de la longitud de onda de la luz para una muestra de cuarzo (curva negra) y una muestra de sílice (curva roja).

Al tratarse de un espectrofotómetro de doble haz, previamente a la medida experimental de una muestra, se realiza la medida de una “línea base” que se utiliza para corregir posibles discrepancias entre los dos canales de forma que en el caso ideal, la línea base debería ser cero. Esta medida se realizaba cada 5 medidas de muestras con el objetivo de minimizar posibles efectos externos que alterasen los resultados.

El espectrofotómetro Mc. Pherson es un equipo con un solo canal de medida que consta de una lámpara ultravioleta cuya luz incide sobre la muestra a analizar. La luz transmitida, I , pasa a través de un monocromador y posteriormente es detectada por un fotomultiplicador. La información de la intensidad es almacenada para su posterior análisis. Ahora la intensidad I_0 se mide cada 5 medidas de muestras para utilizarla posteriormente en calcular, de forma manual, la densidad óptica. En la Fig. 2.4 (a) se muestran los espectros obtenidos al medir con este espectrofotómetro donde se representan las cuentas en función de la longitud de onda de la luz. Por otro lado en la Fig. 2.4 (b) se muestra la densidad óptica calculada manualmente a partir de la intensidad de la lámpara utilizada y de la intensidad medida, utilizando la ecuación (2.4), en función de la longitud de onda de la luz:

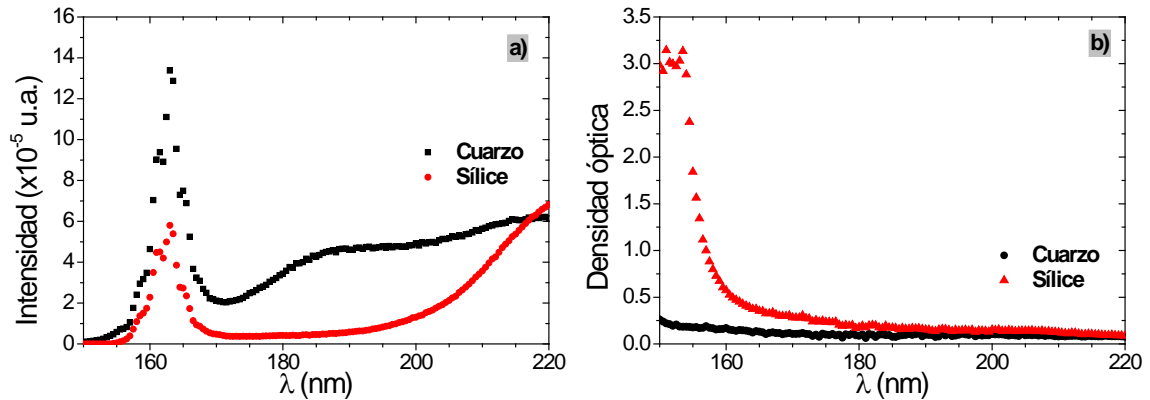


Fig. 2.4 En la figura (a) se muestra la intensidad medida en el espectrofotómetro en función de la longitud de onda de la luz y en (b) el espectro de densidad óptica obtenido a partir de la intensidad de la luz lámpara y de la medida al atravesar la muestra según la ecuación (2.4). En ambos casos la curva negra corresponde con una muestra de cuarzo y la curva roja con una muestra de sílice, ambas sin irradiar.

Los espectros de densidad óptica, obtenidos por separado, se fusionaban en uno solo para su posterior análisis. Mencionar que, a pesar de que los datos proceden de dos equipos diferentes no fue necesario ningún tipo de normalización o modificación para que los espectros se acoplasen correctamente. En la Fig. 2.5 se muestra una ampliación de la zona donde los dos espectros se solapan, aproximadamente a una longitud de onda de 200 nm, para una muestra de sílice y otra de cuarzo sin irradiar, donde los puntos sólidos corresponden con las medidas realizadas con el espectrómetro CARY-E5 y los puntos huecos con las medidas realizadas en el espectrómetro Mc. Pherson:

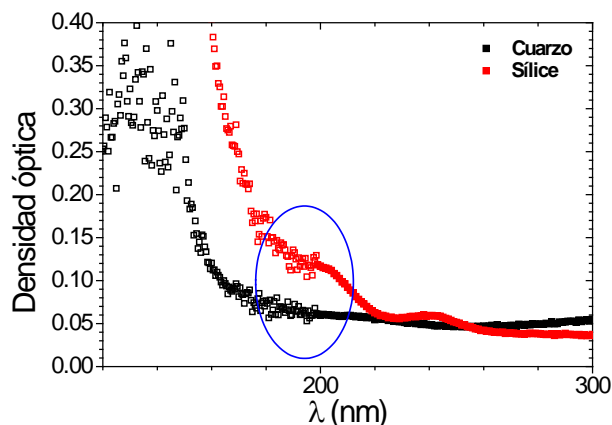


Fig. 2.5 Detalle del punto donde los espectros tomados con el CARY-E5 (puntos coloreados) y el Mc. Pherson (puntos sin colorear) se unen para obtener un espectro completo en el caso de una muestra de sílice (rojo) y otra de cuarzo (negro) sin irradiar.

Las medidas de densidad óptica realizadas con ambos aparatos proporcionan información de toda la muestra incluyendo la parte del volumen que no ha sido dañada por la radiación de forma que para eliminar esos datos se ha medido una muestra sin irradiar y el espectro de densidad óptica se ha sustraído de los espectros de las diferentes muestras irradiadas de forma que los resultados que se muestran corresponden únicamente con la parte dañada de las muestras.

La forma habitual de presentar resultados de absorción óptica es en función de la energía de la transición y no de la longitud de onda de la luz. Por este motivo se ha usado la ecuación (2.6) que puede encontrarse en cualquier libro de física para convertir la longitud de onda en energía:

$$E = \frac{\hbar c}{\lambda} \quad (2.6)$$

2.1.4. Densidad de defectos y ecuación de Smakula

La fórmula de Smakula [182,185] permite obtener la concentración de un tipo de defecto a partir del área de la banda de absorción óptica y del oscilador de Lorentz [182] asociados a él.

El oscilador de Lorentz, f , es una magnitud adimensional que indica cómo de permitida es una transición óptica ($0 \leq f \leq 1$). Para un estado con dos niveles electrónicos de energía E y E' el oscilador de Lorentz se define como:

$$f = \frac{2 m_e \omega_0}{3 \hbar e^2} |\langle \Psi' | M | \Psi \rangle|^2 \quad (2.7)$$

donde m_e y e son la masa del electrón y su carga respectivamente, $|\langle \Psi' | M | \Psi \rangle|$ es el elemento de la matriz cuántica del momento dipolar eléctrico entre las funciones de onda Ψ y Ψ' de los

estados de energía \mathbf{E} y \mathbf{E}' . Por último, ω_0 es la frecuencia correspondiente con el máximo de la banda de absorción asociada a la transición óptica entre esos dos estados.

Otro parámetro importante de la ecuación de Smakula es el área de la banda de absorción asociada con el centro de color que se estudia y viene dada en forma general por la ecuación (2.8):

$$\int \alpha(\hbar\omega) d\hbar\omega = \frac{N}{n} \left(\frac{E_{ef}}{E_0} \right)^2 \frac{2 \pi^2 e^2 \hbar}{c m_e} f \quad (2.8)$$

donde \mathbf{E}_0 es el campo eléctrico de la radiación incidente en un medio con índice de refracción n . Este campo eléctrico genera una polarización del medio que rodea al defecto de modo que se obtiene un campo eléctrico efectivo, \mathbf{E}_{ef} mayor que \mathbf{E}_0 .

Para una banda de absorción óptica sencilla, el área se puede calcular multiplicando la anchura a media altura, Δ , por la altura máxima de la banda, α_{max} , y por un coeficiente característico, Θ , que depende de la forma de la banda [182], que a su vez depende del acoplamiento electrón-fonón [182]. La mayor parte de defectos en sílice presenta un acoplamiento fuerte [182] lo que conlleva una estructura gaussiana de las bandas de absorción y Θ tiene un valor de 1.0645.

Existen diferentes aproximaciones que permiten obtener un valor para el campo efectivo [182]. Las más importantes son:

- a) Aproximación de Lorentz-Lorentz, que considera el defecto como una esfera dieléctrica en el interior de una cavidad y que tiene la misma polarizabilidad que el medio que la rodea.

$$\left(\frac{E_{ef}}{E_0}\right)^2 = \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2 \quad (2.9)$$

donde n es el índice de refracción del medio y E_0 es el campo eléctrico de la radiación incidente.

- b) En la Aproximación de Onsager el defecto tiene la misma consideración que en la aproximación de Lorentz-Lorentz, pero un análisis más detallado [185] proporciona un valor del campo efectivo ligeramente inferior y considerado más exacto:

$$\left(\frac{E_{ef}}{E_0}\right)^2 = \left(\frac{3n^2}{2n^2 + 1}\right)^2 \quad (2.10)$$

donde n y E_0 tienen el mismo significado físico que en la ecuación (2.9). Utilizando pues la ecuación (2.10) e integrando el área de la banda, ecuación (2.8), se obtiene la siguiente expresión para la ecuación de Smakula:

$$N \cdot f = \alpha_{max} \cdot \Delta \cdot n \cdot \left(\frac{3n^2}{2n^2 + 1}\right)^2 9.7 \times 10^{15} [eV^{-1} cm^{-3}] \quad (2.11)$$

donde N es la concentración de centros de color por unidad de área, f es el oscilador de Lorentz, Δ [eV] y α_{max} [cm⁻¹] son la anchura a media altura y la altura máxima de la banda analizada y por último n es el índice de refracción del medio. En este trabajo de tesis se ha utilizado la densidad óptica en vez del coeficiente de absorción óptica con lo que, en la ecuación (2.11) hay que sustituir α_{max} por $OD_{max} \cdot \ln(10)$ según la expresión (2.5) donde x correspondería con el rango proyectado y que al no usarse el valor de la densidad de defectos que se obtiene es por unidad de área. De este modo se evita introducir errores procedentes de los cálculos numéricos de las simulaciones de SRIM.

2.2. Técnica de acoplo con prisma

Ésta es una técnica de análisis óptica que permite determinar el índice de refracción de una guía de onda óptica superficial, Fig. 2.6 (a) cuyo perfil de índice de refracción se muestra en (b). Se define como guía de onda óptica a una estructura que permite la propagación confinada de la luz. El volumen de dicha estructura debe ser del orden de la longitud de onda, λ , que se quiere propagar. Otra condición que debe cumplirse para que se produzca el guiado de la luz es que el índice de refracción del sustrato, n_s , y el del recubrimiento, n_r , deben ser mayores que el índice de refracción de la guía, n_g .

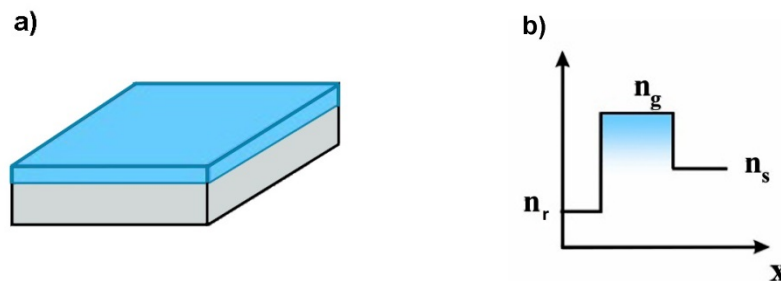


Fig. 2.6 Esquema de una guía de onda óptica superficial (a) y un perfil de índice de refracción de tipo escalón (b) asociado a esta guía.

donde n_s , n_r y n_g son el índice de refracción del sustrato, del recubrimiento y de la guía de onda respectivamente.

2.2.1. Efecto de la radiación con iones en el índice de refracción

Los primeros estudios sobre guías de onda y cambios de densidad en muestras de sílice inducidos por radiación se remontan a los años 70 y en ellos se utilizaban iones ligeros, Hidrógeno y Helio, de baja energía ($E < 500$ keV) en los que las interacciones nucleares producían la compactación de la sílice induciendo un aumento en el índice de refracción de la zona dañada que era analizado con diferentes técnicas como la elipsometría [186,187,188,189]. Al aumentar la energía de irradiación, el daño nuclear queda enterrado en el volumen y la compactación observada en la superficie no puede ser debida a las interacciones nucleares de

modo que es necesario acudir a procesos de excitación electrónica para explicar las modificaciones observadas.

En la Fig. 2.7 se muestra un esquema de los cambios de índice de refracción en función de la profundidad que se producen debido a la irradiación con iones en sílice (a) y en cuarzo (b). La zona más oscura representa el sustrato sin irradiar de la muestra con un índice de refracción de n_1 , la zona amarilla corresponde con el tramo final de la trayectoria de los iones y representa el volumen donde predominan las interacciones nucleares, cuando los iones han perdido la mayor parte de su energía, siendo R_p el rango proyectado. Por último, la zona más clara corresponde con el volumen en el que los iones depositan su energía en forma de excitación electrónica principalmente. En la sílice esto genera una compactación del material que aumenta el índice de refracción de la zona, n_2 , originando una guía de onda superficial. En el caso del cuarzo se produce un aumento del volumen como consecuencia de la pérdida del orden cristalino. Esto se traduce en una disminución del índice de refracción, n_3 , de forma que lo que se obtiene es una guía de onda enterrada.

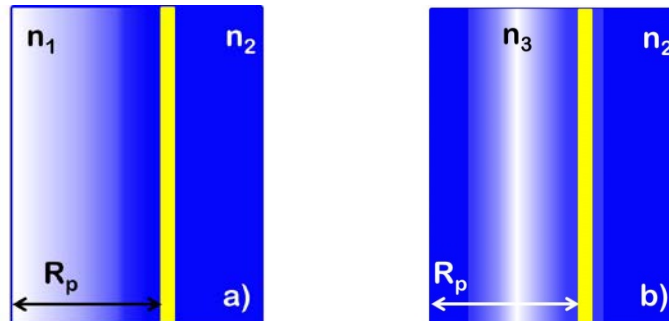


Fig. 2.7 Esquema del perfil de irradiación con iones pesados de alta energía sobre una muestra de sílice (a) y una muestra de cuarzo (b) donde se observa el daño inducido por procesos electrónico, degradado en blanco, y el daño nuclear en amarillo.

Si se hace incidir un haz de luz colimada sobre la superficie de la muestra en la que existe una guía de onda superficial, el guiado de la luz se producirá cuando el ángulo de incidencia de la luz cumpla la condición de reflexión total interna dado por la ecuación (2.12):

$$\mathbf{sen}(\theta_c) > \frac{n_s}{n_g} \quad (2.12)$$

donde n_s y n_g son el índice del sustrato y de la guía de onda respectivamente y θ_c es el ángulo de incidencia.

Si se intenta acoplar luz para todos los ángulos que verifiquen la ecuación (2.12) aparecen fenómenos de interferencia que no serán siempre constructivos. Si la guía tiene un grosor “ d ” el cambio de fase, ϕ , que se produce al atravesar la frontera que separa dos medios con índices de refracción diferentes es el siguiente:

$$\phi = \mathbf{k} \cdot \mathbf{d} \cdot \mathbf{cos}(\theta) = \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{n}_g \cdot \mathbf{d} \cdot \mathbf{cos}(\theta) \quad (2.13)$$

donde \mathbf{k} y \mathbf{k}_0 son los vectores de onda en el medio y en el vacío respectivamente, θ es el ángulo de incidencia de la luz sobre el prisma y n_g es el índice de refracción de la guía. De todas las ondas transmitidas, solo permanecerán aquellas que sufran un cambio de fase múltiplo entero de 2π en la dirección de propagación de la guía. Teniendo en cuenta esto, puede escribirse la siguiente relación que debe satisfacerse para que se produzca el guiado en el medio:

$$\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{n}_g \cdot \mathbf{d} \cdot \mathbf{cos}(\theta_m) + \phi_s(\theta_m) + \phi_r(\theta_m) = \mathbf{m} \cdot \pi \quad (2.14)$$

siendo \mathbf{k}_0 el vector de onda en el vacío y “ m ” un número entero llamado modo. Φ_s y Φ_r son los cambios de fase que tienen lugar en las fronteras del recubrimiento y del sustrato.

2.2.2. Medida experimental

El índice de refracción de la guía de onda superficial se mide acoplado un prisma con un índice de refracción superior al de la guía que se quiere medir, con la superficie de la muestra que se quiere analizar de forma que se obtenga un buen contacto óptico. Se hace incidir un haz de luz colimada, normalmente un láser, sobre la superficie del prisma y se hace variar el ángulo de incidencia, Fig. 2.8 (a). Parte de la luz es reflejada en la base del prisma y recogida en una pantalla, Fig. 2.8 (b), y otra parte es transmitida a la muestra. Cuando uno de los ángulos con los que incide la luz verifica la condición de reflexión total interna en la superficie de la muestra, donde está la guía de onda, y el cambio de fase sufrido por la luz es constructivo, aparece una línea en la luz reflejada en la pantalla, Fig. 2.8 (b). Aparecerán tantas líneas negras como modos de guiado haya.

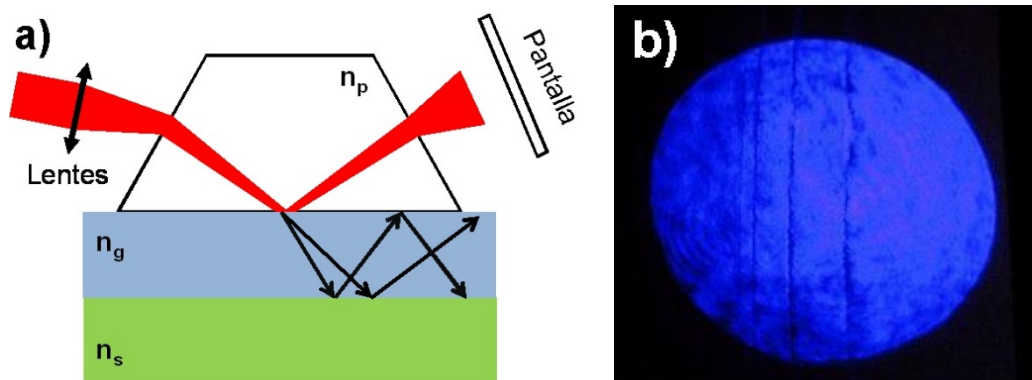


Fig. 2.8 Esquema del contacto óptico entre el prisma y una muestra con una guía de onda superficial de índice n_g donde se observan los distintos modos de guiado, (a). En (b) se muestra una imagen real de la luz reflejada por la base del prisma con el detalle de las líneas negras correspondientes con diferentes modos de guiado.

En la Fig. 2.9 se muestra una imagen real del sistema de sujeción utilizado para conseguir el contacto óptico entre el prisma y la muestra. Este porta-muestras se situaba sobre una mesa rotatoria dotada de un motor de pasos que tiene una precisión de 0.001° . Como fuente de luz se utilizó láser de He-Ne (Uniphase, modelo 1125 con $\lambda = 632 \text{ nm}$) y se hacía incidir sobre un prisma con un índice de refracción de 1.83, mucho mayor que el índice de la sílice.

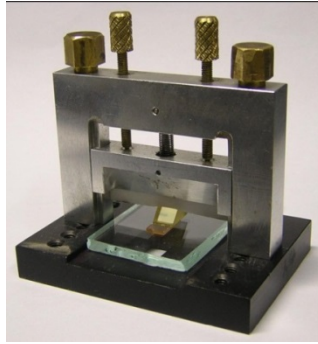


Fig. 2.9 Sistema experimental de sujeción del prisma y la muestra utilizado para la medida de modos oscuros.

2.2.3. Perfil de índice de refracción

A partir de los ángulos medidos, se pueden aplicar diferentes métodos matemáticos para obtener el perfil en profundidad del índice de refracción de la guía. Si ésta presenta una forma suave, es decir que las variaciones del índice de refracción sean pequeñas en distancias comparables a la longitud de onda, podemos utilizar una variación del método **WKB** [190, 191] (Wentzel, Kramers y Brillouin) utilizado en la resolución de la ecuación de Schrödinger considerando la guía de onda como un pozo cuántico ya que un perfil de índice de refracción puede estar formado por una gran variedad de modos pero un grupo de modos solo puede generar un perfil concreto. En la Fig. 2.10 se ha esquematizado la reconstrucción de un perfil de índice de refracción en profundidad a partir de los distintos modos de guiado obtenidos con esta técnica.

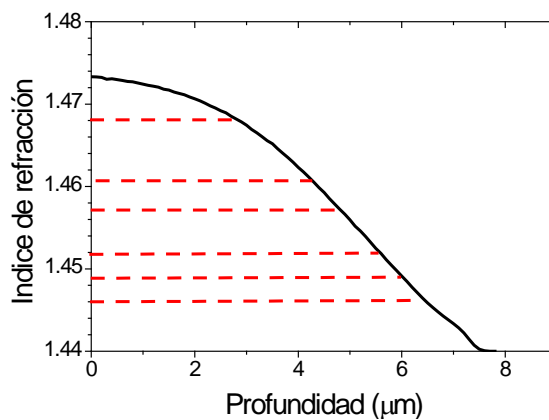


Fig. 2.10 Esquema de la reconstrucción de un perfil de índice de refracción (curva negra) a partir de los índices efectivos medidos con la técnica de acoplo con prisma (líneas rojas)

Este método, conocido como **WKB inverso** [192-194], permite reconstruir el perfil de índice de la guía a partir de los índices efectivos medidos mediante la resolución numérica de una ecuación auto consistente, (2.15):

$$\int_{x_a}^{x_b} \sqrt{n^2(x) - N_m^2} dx = \left(m + \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{\lambda}{2} \quad (2.15)$$

donde $n(x)$ es el índice de refracción a la profundidad x de la guía, N_m es el índice de refracción efectivo del modo m siendo λ la longitud de onda de la luz incidente.

Para comprobar que se puede aplicar este método, se representa el índice de refracción efectivo como función de $(m+1)^2$. Si se obtiene una curva con un perfil lineal esto indica que se puede utilizar el método WKB inverso para obtener el perfil de la guía en profundidad.

3. Técnicas de análisis con haces de iones (IBA)

Los aceleradores de iones proporcionan una gran variedad de técnicas de análisis de materiales que permiten obtener la composición superficial elemental de un material a través de técnicas como **PIXE** [195] en la que se analiza la emisión característica de rayos X propia de cada elemento inducida al irradiar las muestras con iones ligeros, habitualmente protones. Otra técnica de análisis elemental es **ERDA** [196], que consiste en irradiar con iones pesados las muestras a analizar de forma que se arrancan átomos ligeros de la superficie de forma que con los detectores adecuados proporcionan información de los componentes superficiales. Otra técnica es la “Espectroscopía de retrodispersión de Rutherford”, **RBS**, [196] que consiste en irradiar las muestras que se quieren analizar con iones ligeros, habitualmente hidrógeno o helio, de forma que una parte de los iones interactúan con los átomos pesados de la superficie y de las primeras capas, saliendo rebotados. Ubicando adecuadamente los detectores esta técnica proporciona información de la composición de las primeras capas de la muestra así como su posible estructura, siendo muy utilizada en la ciencia de crecimiento de materiales. En este trabajo se ha utilizado con una configuración especial de irradiación en la que el haz de iones incide de forma perpendicular a los planos cristalinos de la muestra; esto permite estudiar los cambios que la radiación induce en la estructura cristalina de la muestra. A continuación se presenta con más detalle esta técnica de análisis.

3.1. Espectroscopía mediante retrodispersión de Rutherford (RBS)

El principal uso de esta técnica es la determinación de la composición elemental de materiales así como de las impurezas que puedan contener, estando limitada a átomos pesados dado que las interacciones que tienen lugar son de tipo inelástico. En materiales formados por varias capas, esta técnica es capaz de determinar su grosor y construir un perfil en profundidad del material con una resolución en profundidad de 5-10 nm típicamente [197]. Una forma especial de hacer medidas de RBS es en configuración canalizada, de forma que el haz de iones incide perpendicularmente a los planos cristalinos del material. De este modo se pueden

detectar cambios en la estructura cristalina del material analizado suministrando una información detallada del grado de cristalinidad de las primeras capas del material.

Un análisis detallado de esta técnica puede encontrarse en los libros [196] así como diferentes trabajos de tesis [198, 199] de forma que en este trabajo solo se presenta una breve explicación de los conceptos más importantes así como de la técnica experimental de medida.

En la Fig. 3.1 se muestra un esquema con la geometría típica de un experimento de RBS y de los principales elementos que intervienen en interacción entre los iones incidentes y los átomos de la muestra así como en la posterior detección de los iones retrodispersados.

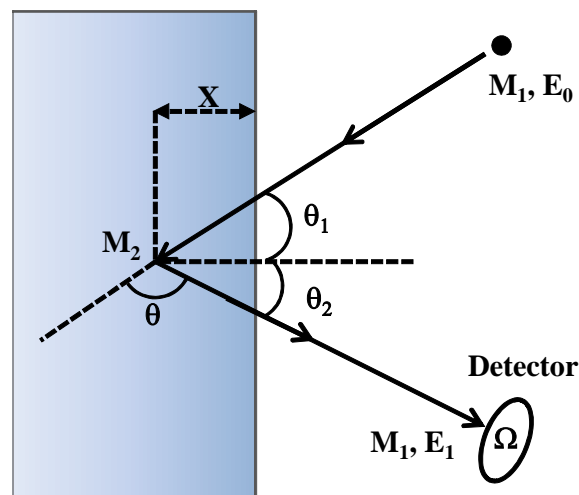


Fig. 3.1 Esquema de la interacción de retrodispersión durante un experimento de RBS. M_1 y M_2 son las masas de los iones incidentes y de los átomos de la muestra respectivamente. E_0 y E_1 las energías de los iones incidentes y retrodispersados, siendo Ω el ángulo sólido del detector y X la profundidad a la que ocurre la interacción.

donde M_1 y E_0 son la masa y la energía del ion incidente, M_2 es la masa del átomo con el que interacciona el ion y E_1 la energía de retrodispersión, siendo θ_1 y θ_2 los ángulos de entrada y salida del ion incidente y retrodispersado respectivamente y x la profundidad a la que ocurre la interacción.

El material que quiere ser analizado es irradiado con iones ligeros de energía E_0 (Entre 1 y 3 MeV típicamente) que interaccionan con los átomos de la muestra de forma que una parte de ellos sale retrodispersado con una energía E_1 que depende de las masas del ion incidente, M_1 , y del átomo, M_2 , con el que interactúa, de la profundidad, x , a la que se produce la interacción y del ángulo de incidencia, θ_1 . La dependencia con las masas se recoge en el denominado *factor cinemático* [196], K , que se obtiene de la aplicación del principio de conservación de la energía y del momento en una colisión elástica entre dos cuerpos aislados, ecuación (3.1).

$$K = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \cdot \sin^2(\theta))^{1/2} + M_1 \cdot \cos(\theta)}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (3.1)$$

donde M_1 y M_2 son las masas del ion incidente y del átomo blanco respectivamente; θ es el ángulo de dispersión tal y como se observa en la Fig. 3.1.

La espectroscopía por retrodispersión de Rutherford es una técnica de análisis superficial que proporciona información de los primeros nanómetros desde la superficie. Se puede determinar la profundidad a la que ocurre una interacción [196] a partir de la diferencia entre la energía de la partícula incidente y la energía del ion saliente mediante la ecuación (3.2).

$$\Delta E = \left[\frac{K}{\cos(\theta_1)} \cdot \left(\frac{dE}{dx} \right)_{ent} + \frac{1}{\cos(\theta_2)} \cdot \left(\frac{dE}{dx} \right)_{sal} \right] \cdot x \quad (3.2)$$

donde K es el factor cinemático, ecuación (3.1), $(dE/dx)_{ent}$ y $(dE/dx)_{sal}$ son el poder de frenado del ion incidente y saliente respectivamente; por último θ_1 y θ_2 son los ángulos de entrada y salida del ion respecto a la normal.

De (3.2) se deduce que la resolución en profundidad, Δx , viene determinada por tres parámetros: la resolución de nuestros detectores, el factor cinemático y por los ángulos de entrada y salida de los iones.

3.1.1. Configuración canalizada

Trabajando en configuración canalizada [200], esta técnica es sensible a los cambios en la estructura cristalina de un material. Si una muestra cristalina perfecta es bombardeada con iones de forma perpendicular sus planos cristalinos ocurrirían procesos de retrodispersión entre los átomos de la superficie y una parte de los iones incidentes. Idealmente, los iones que entrasen en los “*canales cristalinos*” con ángulos suficientemente bajos, no sufrirían interacciones de retrodispersión y no serían detectados. Por el contrario, si la muestra presenta zonas donde se ha perdido el orden cristalino o existen defectos en el material, el número de interacciones aumentaría ya que los canales a través de los que pasan los iones habrían desaparecido, produciéndose retrodispersiones de los iones incidentes siendo detectados al salir de la muestra. Puede verse un esquema descriptivo de los posibles procesos ideales en la Fig. 3.2 (a).

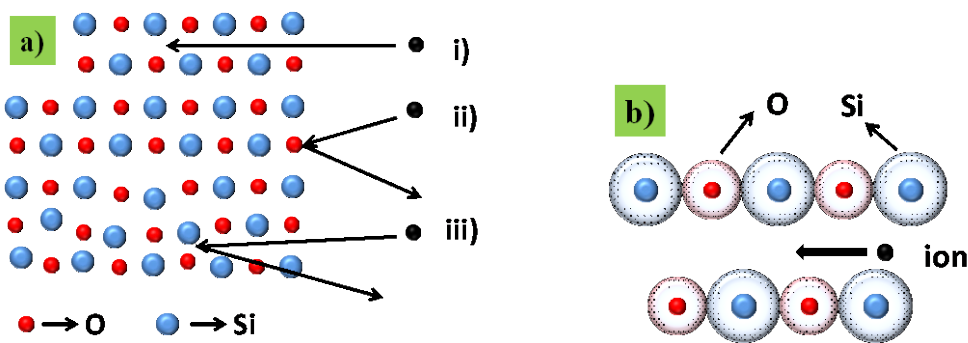


Fig. 3.2 Esquema de la interacción de los iones incidentes con un blanco cristalino (a): En configuración canalizada (i), con la superficie dando lugar al pico superficial (ii) y en una zona amorfa (iii). En (b) se observa el ion atravesando un canal a través de la zona de mínimo potencial.

Una descripción más realista del proceso muestra que, cuando el ion incidente penetra en el blanco perpendicularmente a los planos cristalinos o con ángulos muy cercanos a la perpendicularidad, se produce una interacción coulombiana entre los iones y los núcleos de los átomos, Fig. 3.2 (b), de modo que los primeros son repelidos y el ion se mantiene en el centro del “canal” donde el potencial de repulsión es mínimo y la probabilidad de ser retrodispersados disminuye enormemente.

3.1.2. Medida Experimental

Se han realizado análisis de las muestras irradiadas de cuarzo mediante espectroscopía por retrodispersión de Rutherford en configuración de canal (**RBS-C**) en la cámara multiuso descrita en el apartado II.1.1. Las muestras a analizar se preparaban con una pequeña máscara lateral de forma que pudiese evacuarse hacia el portamuestras la carga superficial acumulada por la acción del haz durante la adquisición de los espectros. Las muestras fueron irradiadas con un haz de iones de Helio a 3.035 MeV de energía y se utilizó un detector de tipo diodo de silicio con barrera implantada de la casa Ortec [201] para detectar los iones retrodispersados. Su resolución es de ~ 16 keV para partículas alfa y está situado a 170° respecto a la dirección de incidencia de los iones. Estos detectores, conocidos también como detectores de estado sólido, generan un pulso eléctrico proporcional a la energía de la partícula incidente. El pulso eléctrico pasa por un preamplificador que lo convierte a voltaje y posteriormente es amplificado para que alcance el rango de los voltios. Un convertidor analógico/digital transforma la señal asignándole un valor digital en función de la altura del pulso y, finalmente, un analizador multicanal asocia un “*canal digital*” a cada pulso digitalizado. De este modo los espectros de RBS-C consisten en un histograma de número de cuentas en función de un número de “*canal digital*”. Un tratamiento posterior de los datos permite la conversión de los canales en energía a partir de la posición de los picos de superficie observados en los espectros. Conociendo la energía de los iones incidentes y a través del factor cinemático podemos calcular la energía de los iones retrodispersados al interactuar con cada elemento del blanco. Teniendo un mínimo de dos elementos diferentes podemos obtener el factor de conversión “*canal digital / energía*” siendo de **2.4 keV/canal** en los experimentos realizados.

En la Fig. 3.3 se presenta un espectro de RBS tomado en una muestra de sílice donde se han utilizado iones de helio a 3.035 MeV. Esta energía corresponde con una de las resonancias que existen entre el helio y el oxígeno, de ahí el número tan elevado de cuentas que se obtiene para este elemento. Se observa que para energías mayores de 1600 eV no se detectan iones retrodispersados produciéndose un aumento abrupto en el número de cuentas a partir de esa energía. Este punto se conoce como pico de superficie y corresponde con las interacciones entre los iones incidentes y los átomos de la muestra en la superficie. En este espectro concreto, el pico en 1600 eV corresponde con iones retrodispersados por los átomos superficiales de silicio

mientras que el pico situado alrededor de 1000 eV corresponde con los iones retrodispersados por átomos superficiales de oxígeno. Cuanto mayor sea la masa del átomo blanco, mayor será la energía de retrodispersión de los iones, tal y como se deriva de las ecuaciones (3.1) y (3.2). A partir del pico de superficie, la probabilidad de interacción entre los iones incidentes y los átomos se mantiene constante al tratarse de una muestra amorfa y por eso no hay un aumento en el número de cuentas. Conforme la profundidad en la que ocurre la interacción con los átomos del blanco aumenta, la energía de los iones retrodispersados disminuye de forma constante. Esto es debido al poder de frenado electrónico, apartado I.1, por el que el ion pierde energía al moverse en un medio.

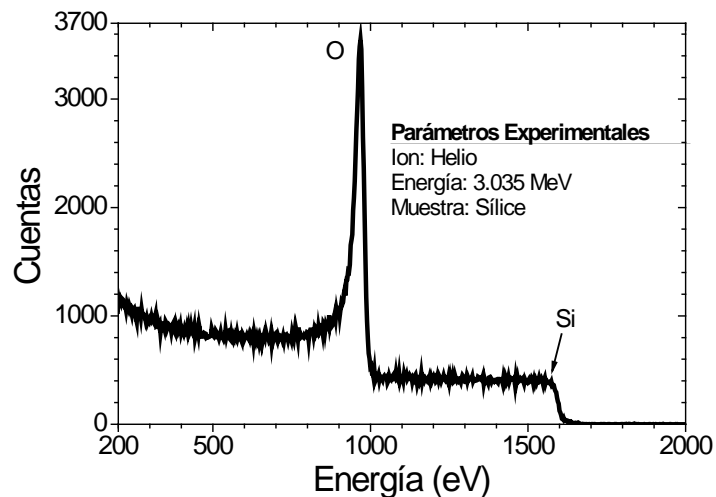


Fig. 3.3 Espectro de RBS-C tomado en una muestra de sílice donde se muestra el número de cuentas detectadas en función de la energía de los iones retrodispersados. Se observan los picos de superficie en las energías 1600 eV y el 1000 eV correspondientes con el silicio y el oxígeno respectivamente.

Cuando se analiza una muestra cristalina en configuración de canal, Fig. 3.4, los iones inciden de forma perpendicular a los planos cristalinos de la muestra, de modo que aquellos que no son retrodispersados en la superficie, se mueven a lo largo del canal cristalino y la probabilidad de interactuar con los átomos de la muestra disminuye enormemente. Por este motivo las cuentas detectadas después de uno de los picos de superficie caen abruptamente. La Fig. 3.4 corresponde con una muestra de cuarzo analizada en condición de canal con iones de 3.035 MeV de energía, motivo por el que se observa el pico de resonancia con el oxígeno.

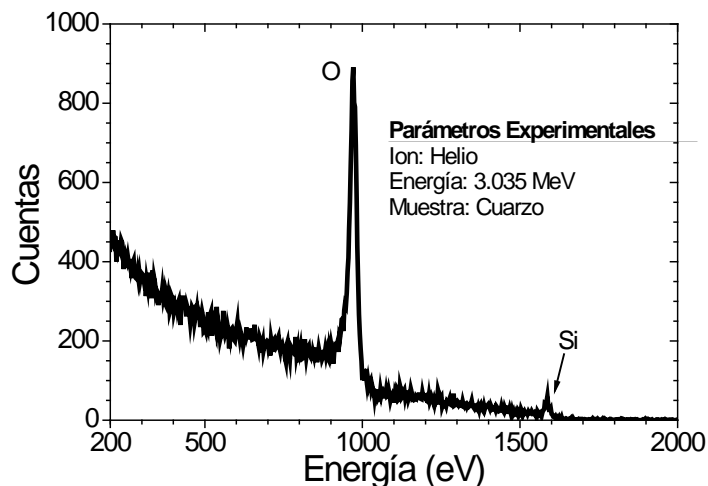


Fig. 3.4 Espectro de RBS-C tomado en una muestra de cuarzo sin irradiar en configuración de canal donde se muestra el número de cuentas detectadas en función de la energía de los iones retrodispersados. Se observan los picos de superficie situados en 1600 eV y 1000 eV correspondientes con los iones retrodispersados por el silicio y el oxígeno respectivamente.

En las técnicas de análisis con haces de iones, la detección de partículas presenta dos dificultades importantes a tener en cuenta. La primera, relacionada con la electrónica de medida, da lugar al llamado “*tiempo muerto*” que es el tiempo necesario para que el sistema procese un evento, es decir, el impacto de una partícula en el detector. Para corregirlo se introduce un pulso externo de forma que genera tantos eventos como si no existiese tiempo muerto. Una vez adquirido el espectro se compara el número de eventos reales con los introducidos por el pulso de forma que pueden normalizarse los espectros. El otro gran problema consiste en el solapamiento de eventos, llamado “*apilamiento*” o “*pile up*”, que tiene lugar cuando dos iones impactan en el detector en un intervalo de tiempo demasiado pequeño como para que el detector los distinga. En ese caso, el sistema considera los dos eventos como uno solo cuya energía es la suma de ambos dando lugar a un falseamiento de la medida. El modo más sencillo de reducir el apilamiento es utilizar corrientes bajas de iones de modo que disminuye la probabilidad de que se produzcan eventos simultáneos pero incrementándose el tiempo de adquisición de los datos.

La obtención de los espectros de RBS-C de las muestras de cuarzo se realizó con iones de helio a 3.035 MeV y con corrientes de entre 10 y 20 nA con el objetivo de minimizar el apilamiento. Además, el uso de corrientes bajas evita la aparición de descargas eléctricas ya

que, a pesar de utilizar máscaras de cobre para tener un buen contacto eléctrico con el porta-muestras, la densidad de corriente por unidad de área es muy elevada al usar un haz con un área muy pequeño, 2 mm² aproximadamente.

A partir de los espectros se calculó la fracción dañada de material, para ello se analiza la evolución del número de cuentas inmediatamente posterior al pico de superficie. Éste aumenta conforme el material cristalino pierde su estructura y los canales cristalinos desaparecen con lo que la probabilidad de que los iones incidentes sufran interacciones aumenta. La fracción dañada de material, f , se define como:

$$f = \frac{\chi_i(\text{canal}) - \chi_v(\text{canal})}{\chi_v(\text{random}) - \chi_v(\text{canal})} \quad (3.3)$$

donde χ_i y χ_v corresponde con el número de cuentas medido para el pico de silicio de la muestra irradiada y sin irradiar respectivamente, tanto en configuración “**canalizada**” como en “**random**”, que corresponde con una muestra completamente amorfa.

REF

167. Centro de Microanálisis de Materiales, CMAM (<http://www.cmam.uam.es>)
168. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (<http://www.ciemat.es>)
169. J. D. Cockroft and E. T. S. Walton; Nature 129, 242 (1932)
170. C. Pascual; “Experimental determination of stopping forces for ions in matter”. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (2004)
171. High Voltage Engineering (<http://www.highvolteng.com>)
172. Panmure Instruments Ltd. (<http://www.panmurescientific.com>)
173. Kappa Optronics (<http://www.kappa.de/en/Home>)
174. A. Knights, K. Dudeck, W. Walters and P. Coleman; Appl. Surf. Sci., 255 (1), pp. 75-77 (2008)
175. Dhar, Sankar; Bolse, Wolfgang; J. Appl. Phys. Vol. 85 Issue 6 (1999)
176. P.D. Townsend, P. J. Chandler and L. Zhang, "Optical Effects of Ion Implantation", Vol., (Ed.), Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
177. F. Chen, X. -L. Wang and K. -M. Wang; Opt. Mater. 29 (2007)
178. Jenoptik A. G. (<http://www.jenoptik.com>)
179. A. P. Webb and P. D. Townsend “Refractive index profiles induced by ion implantation in silica” J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 9, 1976.
180. “An introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids” J. Garcia Solé, L.E. Bausa and J. Jaque; J.Wiley & Sons (2005)
181. L. Skuja, in Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology, NATO Science Series, Series II: Mathematical and Physical Chemistry, edited by G. Pacchioni, L. Skuja, and D. L. Griscom; Kluwer Academic, Dordrecht, 2000.
182. Agilent Technologies (<http://www.home.agilent.com>)

183. Mc. Pherson Inc. (<http://www.mcphersoninc.com>)
184. A. M. Stoneham, Theory of defects in solids, vol 1, Clarendon, Oxford 1975
185. P.D. Townsend, P.J. Chandler, L. Zhang, Optical Effects of Ion Implantation, Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
186. E.R. Schineller, R.P. Flam, D.W. Wilmot, J. Opt. Soc. Am. 58 (1968) 1171.
187. A. R. Bayly and P. D. Townsend; Ellipsometric analysis of refractive index profiles produced by ion implantation in silica glass. J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 6 (1973)
188. A. P. Webb and P. D. Townsend; Refractive index profiles induced by ion implantation into silica. J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 9 (1976)
189. K. S. Chiang, J. Light Techn. LT-3 385 (1985)
190. O. D. D. Soares and M. J. D. Z. Silva. «Ion-exchanged slab waveguides characterization». Opt. Acta 33(10):1321–1334 (1986)
191. J.M. White and P.F. Heidrich; Appl. Opt. 15(1):151–155 (1976)
192. P. Hertel and H. P. Menzler; Appl. Phys. B 44:75–80 (1987)
193. P. Mathey and P. Jullien; Optics Comm. 122:127–134 (1996)
194. S. A. E. Johansson, J. L. Campbell, K. G. Malmqvist, , Chemical Analysis Series, Vol. 133, John Wiley & Sons, Inc. (1995)
195. J.R. Tesmer, M. Nastasi. *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. MRS, Pittsburg, Pennsylvania (1995)
196. N. P. Barradas, J. C. Soares, M. F. da Silva, F. Pászti and E. Szilágyi; “Study of multilayer substrate surface roughness using RBS with improved depth resolution” Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. Volume 94, Issue 3, Pages 266-270.
197. Andrés Redondo Cubero, “Structural and compositional characterization of wide bandgap semiconductor heterostructures by ion beam analysis” Universidad Autónoma de Madrid, 2010
198. M. L. Crespillo, “Ion beam damage by electronic excitation with swift heavy ions in Lithium Niobate: Mechanisms and nanostructuring for photonic applications” Universidad Autónoma de Madrid, 2011.

199. J. Lindhard, "Influence of crystal lattice on motion of energetic charged particles", K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. 34 (1965)

200. Ametek Inc. (<http://www.ortec-online.com>)

III. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados de los experimentos de irradiación realizados en sílice y en cuarzo. Primero se irradiaron muestras de sílice puesto que existe una amplia bibliografía sobre este material que proporciona una buena base de conocimientos. Se realizaron múltiples irradiaciones con iones de Flúor, Cloro, Bromo y Oxígeno para definir las condiciones óptimas de irradiación de forma que se pudiesen estudiar los cambios de densidad así como la variación de la absorción óptica inducidos por la irradiación con iones. Una única serie de irradiaciones permite estudiar la evolución de ambas propiedades puesto que las técnicas de análisis son no destructivas. De este modo, a las pocas horas después de la irradiación se realizaban las medidas de densidad óptica y posteriormente se estudiaba la evolución del índice de refracción. Los últimos análisis que se realizaban eran las medidas de RBS para evitar daños debidos a la irradiación con helio que pudiesen afectar a las medidas ópticas. En las primeras medidas de absorción óptica en sílice el rango de medida cubría desde el infrarrojo (3000nm) hasta el ultravioleta cercano (190nm) puesto que no se tenía disponibilidad del equipo que permite hacer medidas en el ultravioleta de vacío.

Una vez obtenidos los primeros resultados en sílice, se comenzaron a irradiar muestras de cuarzo con el objetivo de comparar los datos obtenidos en ambos materiales y para ello se seleccionaron las mismas condiciones de irradiación. En este punto del trabajo se hizo posible ampliar el rango de medida de la absorción óptica al tener acceso a un nuevo espectrofotómetro de vacío que permite alcanzar los 150 nm en las medidas. Puesto que la mayor parte de trabajos existentes estudian la absorción óptica en el rango visible-ultravioleta cercano, se decidió repetir las medidas de absorción óptica de las muestras de sílice irradiadas de forma la comparativa entre el cuarzo y la sílice cubriese el mayor rango del espectro posible.

1. Modificaciones inducidas por la irradiación en Sílice

El estudio comienza con las modificaciones que induce la irradiación con iones pesados de alta energía en el que las interacciones que ocurren son de origen electrónico y para ello se ha utilizado el código SRIM 2008 [202] para simular las condiciones de irradiación en las que la energía depositada por los iones en las muestras irradiadas se deba a procesos electrónicos principalmente y no nucleares. En la Tabla 1 se presentan los datos más relevantes de todas las irradiaciones realizadas en la sílice: Los iones utilizados así como su energía y poder de frenado electrónico y nuclear en superficie, el rango proyectado y por último las fluencias mínima y máxima utilizadas. Así mismo, en la Fig.1 se ha representado el poder de frenado electrónico (líneas continuas) y nuclear (líneas discontinuas) en función de la profundidad obtenidos de las diferentes simulaciones realizadas con SRIM 2008.

Ion	E [MeV]	$S_e(z=0)$ [keV/nm]	$S_n(z=0)$ [keV/nm]	R_p [μm]	Φ (min-max) [iones·cm ⁻²]
Flúor	5	2.1	0.008	3.9	$2 \times 10^{13} - 8 \times 10^{14}$
Cloro	10	3.6	0.02	4.7	$4 \times 10^{12} - 2 \times 10^{14}$
Cloro	20	4.2	0.01	7.2	$4 \times 10^{12} - 2 \times 10^{14}$
Bromo	2	1.0	0.5	1.3	$2 \times 10^{12} - 2 \times 10^{14}$
Bromo	5	2.1	0.2	2.9	$2 \times 10^{12} - 1 \times 10^{14}$
Bromo	10	3.5	0.2	4.5	$7 \times 10^{11} - 6 \times 10^{13}$
Bromo	15	4.5	0.1	5.7	$1 \times 10^{12} - 4 \times 10^{13}$
Bromo	25	5.8	0.08	7.6	$1 \times 10^{12} - 2 \times 10^{13}$
Bromo	40	6.9	0.06	10	$2 \times 10^{11} - 2 \times 10^{14}$

Tabla 1 Principales parámetros de las irradiaciones realizadas en los distintos experimentos sobre sílice donde se muestra el ion utilizado así como su energía y el poder de frenado electrónico y nuclear en superficie además del rango proyectado y de las fluencias mínima y máxima utilizadas.

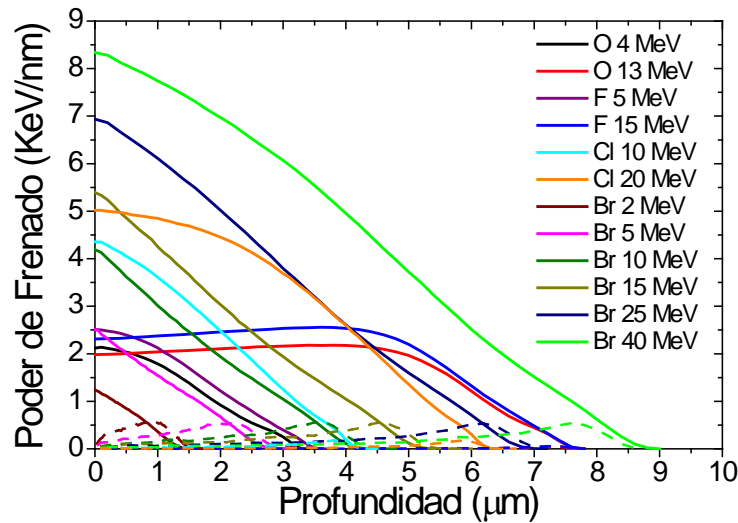


Fig. 1 Poder de frenado electrónico (líneas continuas) y nuclear (líneas discontinuas) obtenidos mediante el código SRIM 2008 que proporciona una estimación de la energía depositada por los iones en función de la profundidad para irradiaciones con iones de Flúor, Cloro y Bromo a diferentes energías sobre muestras de sílice.

1.1. Evolución de la absorción óptica

Dadas sus propiedades y bajo coste de fabricación, la sílice es ampliamente utilizada como sustrato en tecnologías de semiconductores [203] y constituye la mejor opción en múltiples aplicaciones fotónicas como las fibras ópticas o ventanas de análisis [204, 205, 206]. En muchos casos los materiales encuentran sometidos a la presencia de fuentes de radiación tales como rayos gamma, neutrones, etc... En estas condiciones, se generan centros de color y defectos [207,208] que modifican las propiedades de los materiales. Es de sumo interés conocer los mecanismos que los originan de forma que pueda preverse su aparición e incluso controlar su densidad.

La mayor parte de los estudios realizados sobre centros de color inducidos por la irradiación con iones se han realizado con iones ligeros, como el Hidrógeno y el Helio, a energías inferiores a los 500 keV donde las interacciones nucleares son dominantes [185,209]. Por otro lado se acepta generalmente que la radiación puramente ionizante, como los rayos gamma, genera centros de color que a bajas y medias dosis tienen su origen en defectos

preexistentes en el material [210-212] y en los precursores, mientras que son necesarias dosis muy elevadas para que se produzcan defectos nuevos debidos a la radiación [213].

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en el estudio sobre la creación de centros de color al irradiar con iones pesados de alta energía, $E > 0.2$ MeV/amu en Sílice. Primero se mostrarán los espectros de densidad óptica obtenidos que posteriormente serán descompuestos en diferentes bandas de absorción gaussianas asociadas con distintos defectos. A partir del área e intensidad de las distintas bandas se obtendrá la densidad de centros de color existentes en el material y se estudiará su evolución en función de la fluencia de irradiación y de la energía de los iones.

1.1.1. Espectros de densidad óptica

La creación de defectos en sílice inducida por la radiación se ha estudiado a partir de la evolución de la densidad óptica de muestras irradiadas con iones de Bromo a energías que cubren desde los 2 MeV hasta los 40 MeV, iones de Flúor a 5 MeV e iones de Cloro a 10 y 20 MeV de forma que, en todos los casos, el máximo poder de frenado electrónico se encuentre en la superficie. En la Tabla 1 se muestran la energía de irradiación y el poder de frenado electrónico y nuclear en superficie, E , S_e y S_n respectivamente, así como el rango proyectado, R_p , obtenidos de las simulaciones realizadas con SRIM [202]. También se presentan las fluencias mínima y máxima utilizadas, Φ (min) y Φ (max) respectivamente.

En la Fig. 1.1 se muestran los espectros de densidad óptica correspondientes con las irradiaciones con iones Bromo a 2 MeV (a), a 5 MeV (b), a 10 MeV (c), a 15 MeV (d), a 25 MeV (e) y a 40 MeV (f); en la Fig. 1.2 se muestran los espectros de densidad óptica correspondientes con las irradiaciones con iones de Flúor a 5 MeV (a) y con iones de Cloro a 10 MeV (b) y a 20 MeV (c). En todos los casos se ha sustraído de los espectros la contribución del sustrato sin irradiar de modo que la información mostrada corresponde con los centros absorbentes inducidos por la irradiación. Todos los espectros muestran tres picos situados en 5 eV, 5.8 eV y 7.5 eV aproximadamente y cuya intensidad aumenta al incrementarse la fluencia de irradiación. Notar que para las fluencias más bajas la zona ultravioleta cae a cero rápidamente debido a que, como no se han generado nuevos centros de color, al sustraer la

contribución del volumen no irradiados el resultado es cero. Por otro lado se observa que conforme aumenta la energía de los iones la intensidad de los picos es mayor lo que indica que se crean nuevos defectos.

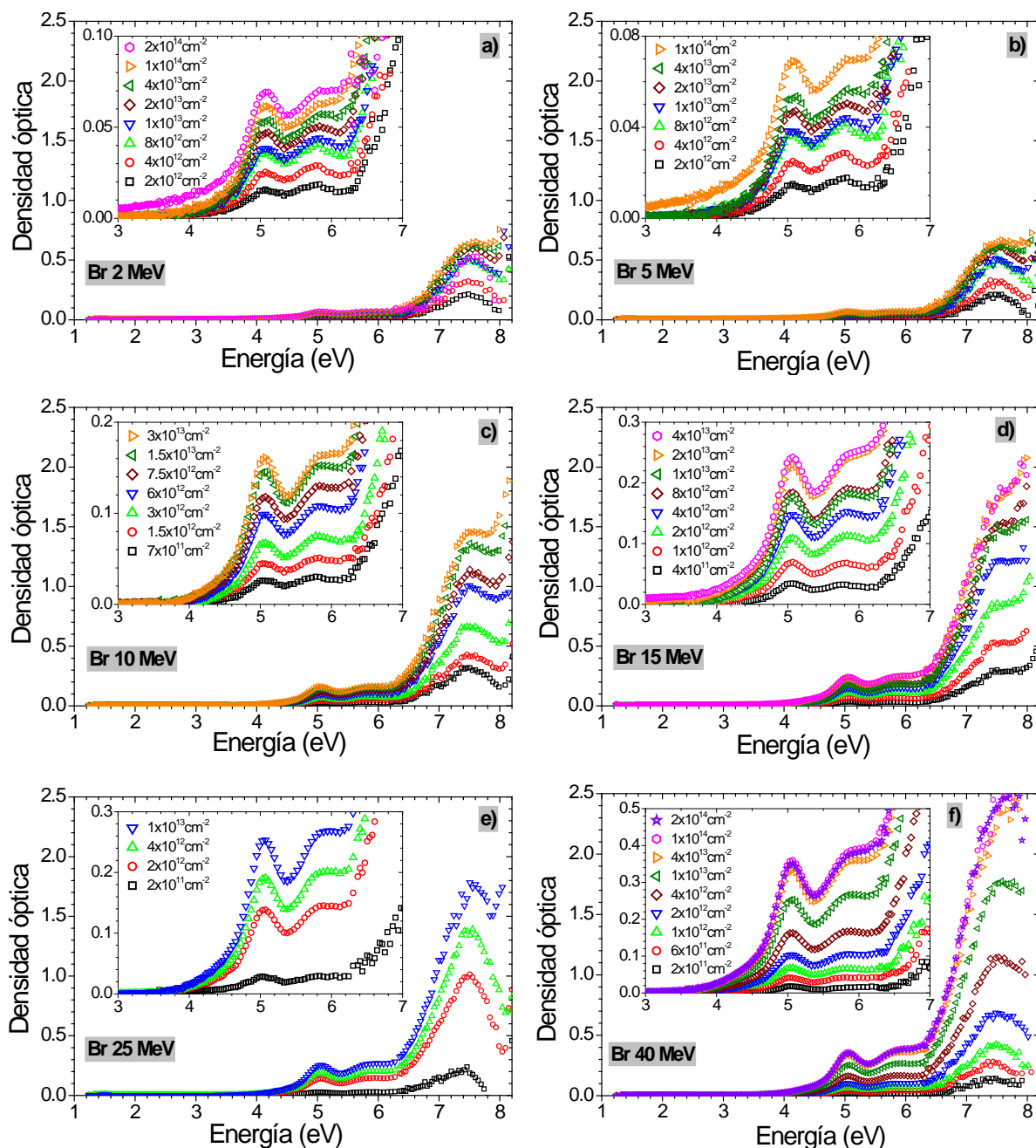


Fig. 1.1 Series de espectros de densidad óptica medidos en muestras de sílice irradiadas con Bromo a 2 MeV (a), a 5 MeV (b), a 10 MeV (c), a 15 MeV (d), a 25 MeV (e) y a 40 MeV (f) en los que se ha sustraído la contribución del sustrato sin irradiar. Se observan tres picos situados en 5 eV, 5.8 eV y 7.5 eV aproximadamente.

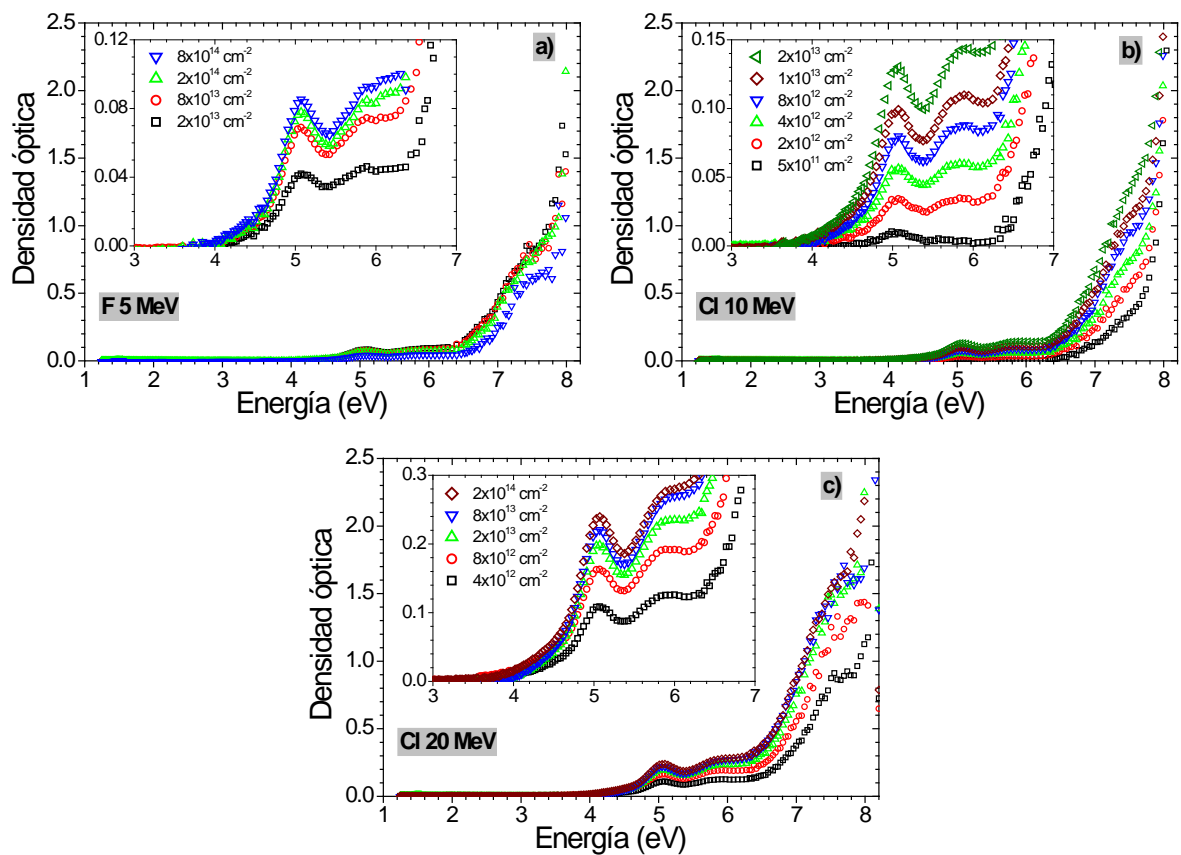


Fig. 1.2 Series de espectros de densidad óptica medidos en muestras de sílice irradiadas con iones de Flúor a 5 MeV (a) e iones de Cloro a 10 MeV (b) y 20 MeV (c) en los que se ha sustraído la contribución del sustrato sin irradiar. Se observan tres picos situados en 5 eV, 5.8 eV y 7.5 eV aproximadamente.

Existe una amplia bibliografía sobre los centros de color en sílice, varios resúmenes pueden encontrarse en Ref. 208,214-216, a pesar de lo cual, sigue sin estar completamente clara la correspondencia entre ciertas bandas de absorción y los defectos asignados. A continuación se presentan los centros de color considerados en este trabajo.

1.1.2. Bandas de absorción

En general, está aceptado que las bandas de absorción en Sílice por encima de los 2 eV tienen una estructura gaussiana dado el fuerte acoplo electrón-fonón que presenta [207]. Para la descomposición de los espectros de absorción y su posterior análisis se han utilizado seis

bandas con perfil gaussiano y una curva de tipo exponencial que describe el borde de absorción del SiO₂ amorfo entre los 8 y los 9 eV, conocida como Ley de Urbach [218,219] y que viene dada por la ecuación (1.1):

$$\alpha(E) = \exp\left(\frac{E-E_g}{E_u}\right) \quad (1.1)$$

donde $\alpha(E)$ es el coeficiente de absorción, E_g es la energía del gap y E_u es la energía de Urbach y que depende de la temperatura.

En la Tabla 1.1 se muestran la anchura a media altura, **FHWM**, y la posición de las bandas utilizadas para la descomposición gaussiana de los espectros así como los defectos a los que están asociados cada banda [208,214-216]. Por último, está la fuerza de oscilador, f , que es un parámetro asociado a cada una de las bandas y que indica cómo de intensa es, al estar relacionado con la probabilidad de que ocurra una transición electrónica para esa energía.

	NBOH-C [208]	ODC-II [208]	E' [208]	NBOH-C [208]	Banda Extra [217]	ODC-I [208]
Posición (eV)	4.8	5	5.8	6.8	7.3	7.6
FHWM (eV)	1-1.2	0.35-0.4	0.8-0.9	1.8	0.6	0.5
f	0.05	0.15	0.15	0.05	--	0.4

Tabla 1.1 Parámetros de las bandas de absorción utilizadas para la descomposición gaussiana de los espectros de absorción medidos. Se muestran la posición donde se encuentra centrado cada banda, la anchura a media altura (FHWM) y la fuerza de oscilador. La primera línea de la tabla corresponde con los defectos asociados a cada banda y aceptados comúnmente.

La banda identificada como **Banda Extra**, centrada en 7.3 eV, es una banda recientemente asignada a los defectos NBOH-C [217] y existen pocos estudios que confirmen su existencia y la asignación a ese defecto. En los primeros ajustes realizados, que no incluían esta banda, se obtenían unos valores de posición y anchura de las bandas más cercanas al ultravioleta que se alejaban de los datos presentes en la literatura. Al repetir los ajustes nuevamente incluyendo la

banda extra, se obtenían unos valores muy similares a los generalmente aceptados, de modo que se realizó la descomposición gaussiana de los espectros de absorción con seis bandas, cinco de las cuales están asignadas a cuatro defectos y una está pendiente de confirmación en futuros trabajos.

En la Fig. 1.3 se presenta un ejemplo de descomposición gaussiana de un espectro de densidad óptica correspondiente con una irradiación con iones de Bromo a 15 MeV y una fluencia de 2×10^{13} iones/cm² sobre una muestra de sílice. Se observan las seis bandas gaussianas utilizadas para la descomposición así como la función de Urbach utilizada para describir el borde de absorción.

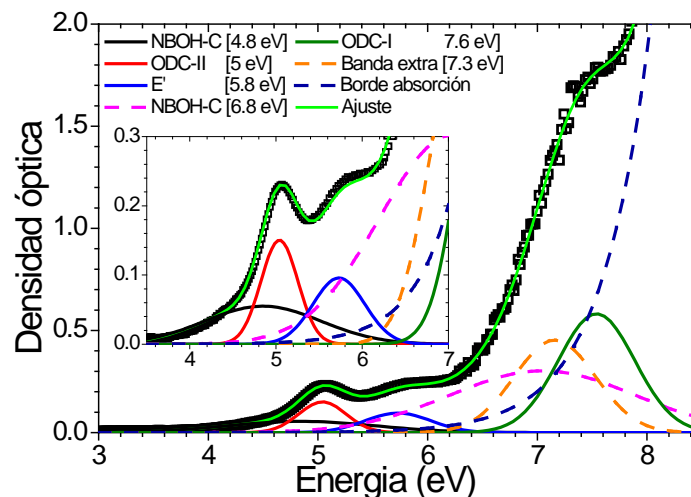


Fig. 1.3 Descomposición en bandas gaussianas de un espectro tomado en una muestra de sílice irradiada con Bromo 15 MeV y una fluencia de 3×10^{13} iones/cm⁻².

Se ha representado la evolución del área, intensidad máxima de la banda por la anchura a media altura, **FHWM**, en función de la fluencia de irradiación para las diferentes bandas obtenidas de los ajustes de los espectros de densidad óptica. En la Fig. 1.4 se presentan los datos obtenidos para las irradiaciones con iones de Bromo a 2 MeV (a), a 5 MeV (b), a 10 MeV (c) y a 15 MeV (d). En la Fig. 1.5 se muestran los datos correspondientes a las irradiaciones con iones de Bromo a 25 MeV (a) y a 40 MeV (b), las irradiaciones con iones de Flúor a 5 MeV (c) y por último los datos de los iones de Cloro a 10 MeV (d) y 20 MeV (e). Hay que mencionar

que, debido al elevado valor del área de la banda asociada con los ODC-I que presenta la irradiación con Bromo a 40 MeV, ha sido necesario utilizar una escala mayor para mostrar los datos que para el resto de irradiaciones. El área de las bandas asociadas con los defectos NBOH-C, ODC-II y E' muestran un rápido crecimiento inicial con la fluencia alcanzando un máximo para una fluencia dada, que es diferentes para cada irradiación y depende de la energía de los iones. El área de la banda asociada a los ODC-I también crece rápidamente para las fluencias bajas pero en algunos casos mantiene una pendiente positiva cuando el resto de bandas ha alcanzado la saturación, véanse los casos de la irradiación con Bromo a 5 y 15 MeV. En las irradiaciones con iones de Bromo a 2 y 5 MeV se observa que el área de la banda asociada a los ODC-I, para la fluencia más elevada, presenta un valor mucho menor del que parece ser esperable. Esto se debe a que esta banda se encuentra cerca del límite de medida de los equipos utilizados y en algún caso la medida en esa zona no presenta la resolución deseada lo que genera una mayor incertidumbre en la descomposición gaussiana.

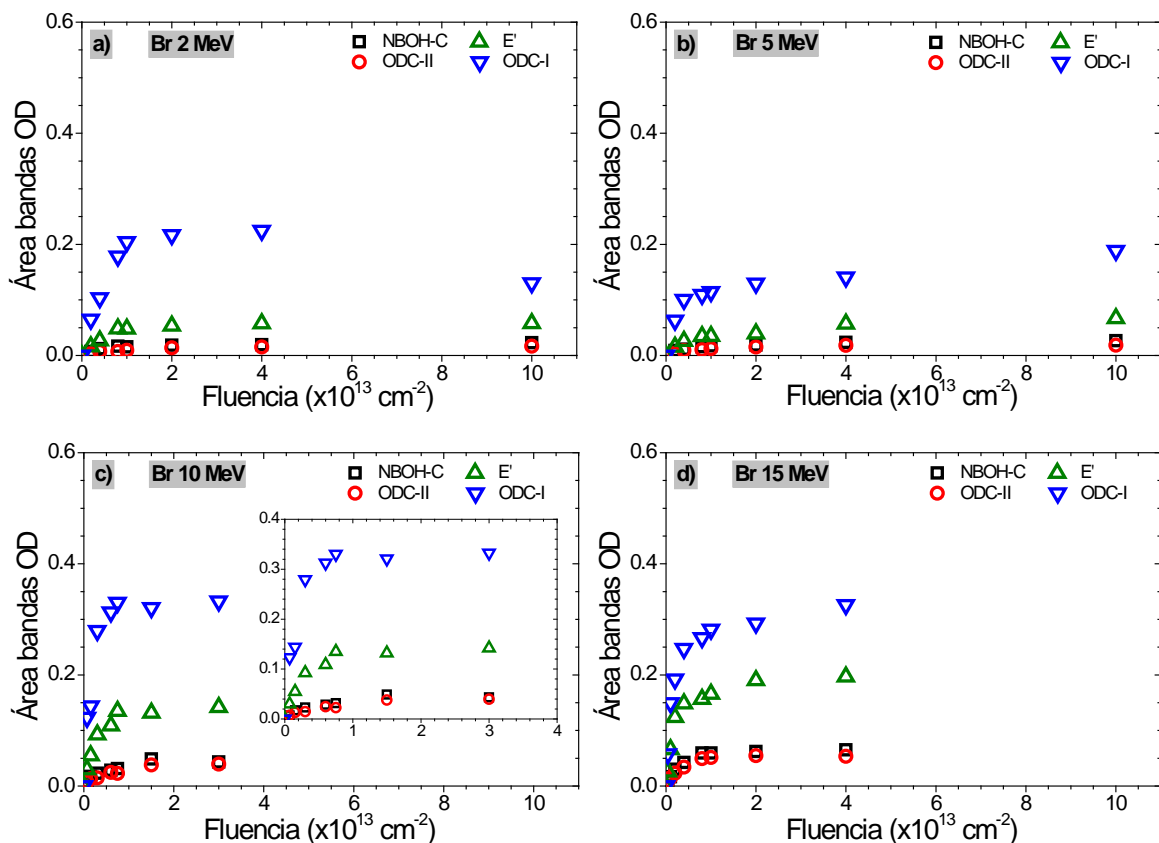


Fig. 1.4 Evolución con la fluencia del área de las bandas gaussianas obtenidas de la descomposición de los espectros de densidad óptica para las irradiaciones con iones de Bromo a 2 MeV (a), a 5 MeV (b), a 10 MeV (c) y a 15 MeV (d).

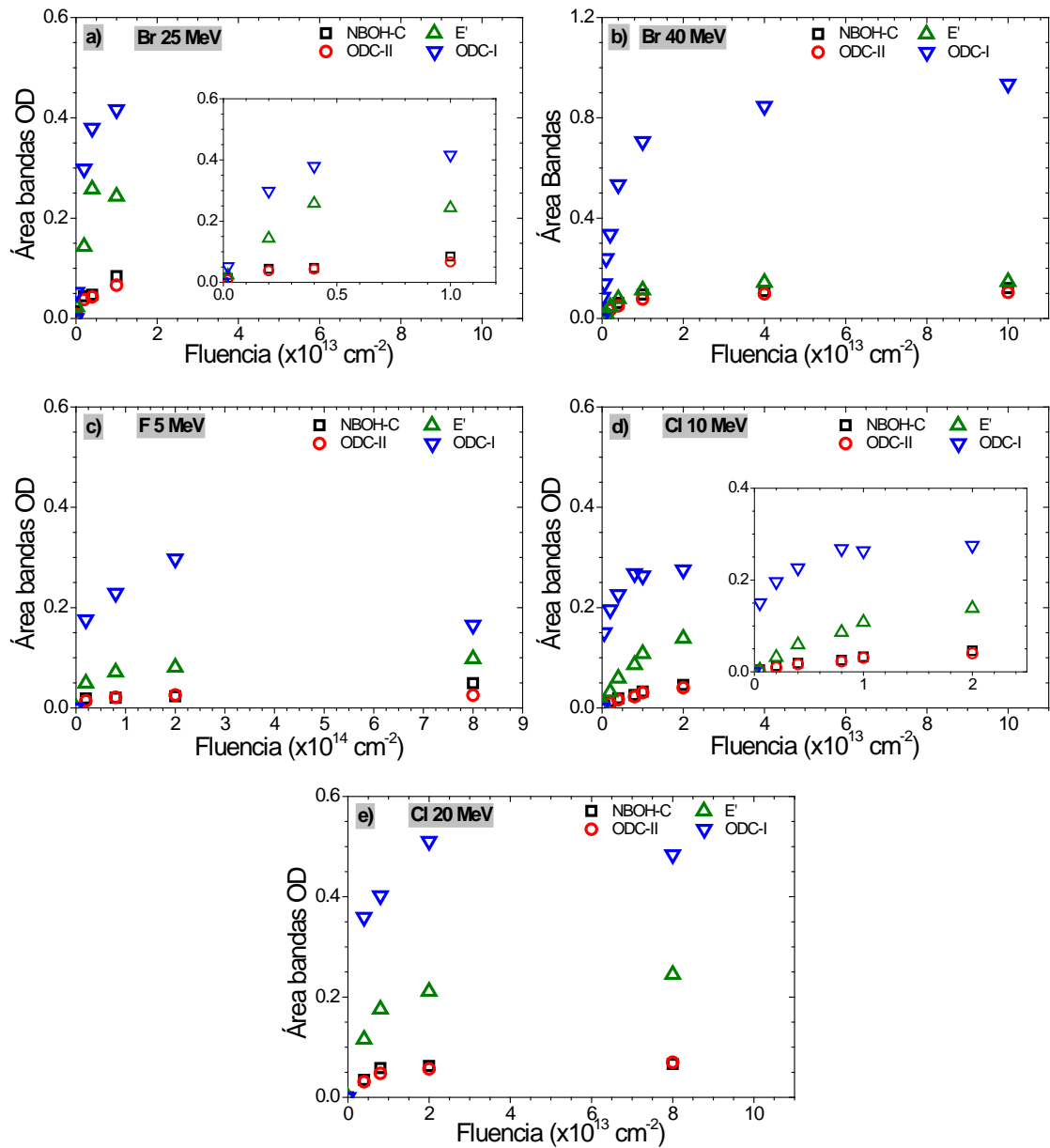


Fig. 1.5 Evolución con la fluencia del área de las bandas gaussianas obtenidas de la descomposición de los espectros de densidad óptica para las irradiaciones con iones de Bromo a 25 MeV (a), a 40 MeV (b), con iones de Flúor a 5 MeV (c) y con iones de Cloro a 10 MeV (d) y 20 MeV (e).

1.1.3. Densidad de centros de color

Una vez descompuestos los espectros de absorción en bandas gaussianas, se utiliza la ecuación de Smakula [207] para obtener la densidad de centros de color por unidad de área existentes en el material, ecuación (1.2):

$$N \cdot f \approx 2.0 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2+2)^2} \cdot OD_{max} \cdot \Delta \quad [\text{eVcm}^{-2}] \quad (1.2)$$

donde “**N**” es la densidad de centros de color por unidad de área, “**f**” es la fuerza de oscilador, “**n**” es el índice de refracción del material y “**OD_{max}**” y “**Δ**” son la densidad óptica máxima y la anchura a media altura de la banda que se analiza respectivamente.

En las Fig. 1.6 (a-f) y Fig. 1.7 (a-c) se muestra la evolución de la densidad de centros de color por unidad de área en función de la fluencia para las irradiaciones realizadas con iones de Bromo a energías que van desde los 2 MeV hasta los 40 MeV, iones de Flúor a 5 MeV e iones de Cloro a 10 MeV y 20 MeV respectivamente. En todos los casos la densidad de centros crece rápidamente con la fluencia alcanzándose un valor de saturación a partir del cual no se crean nuevos centros de color a pesar de incrementarse la fluencia. Por otro lado, cuanto menor es la energía de los iones menor es la densidad máxima de centros alcanzada y mayor es la fluencia necesaria para alcanzar ese valor de saturación.

Hay que mencionar que las irradiaciones con Cloro a 10 MeV no tienen la fluencia necesaria como para alcanzar la saturación máxima de los centros de color. Esto afectará posteriormente a los ritmos de creación y de aniquilación de centros proporcionando valores inferiores a los que cabría esperar.

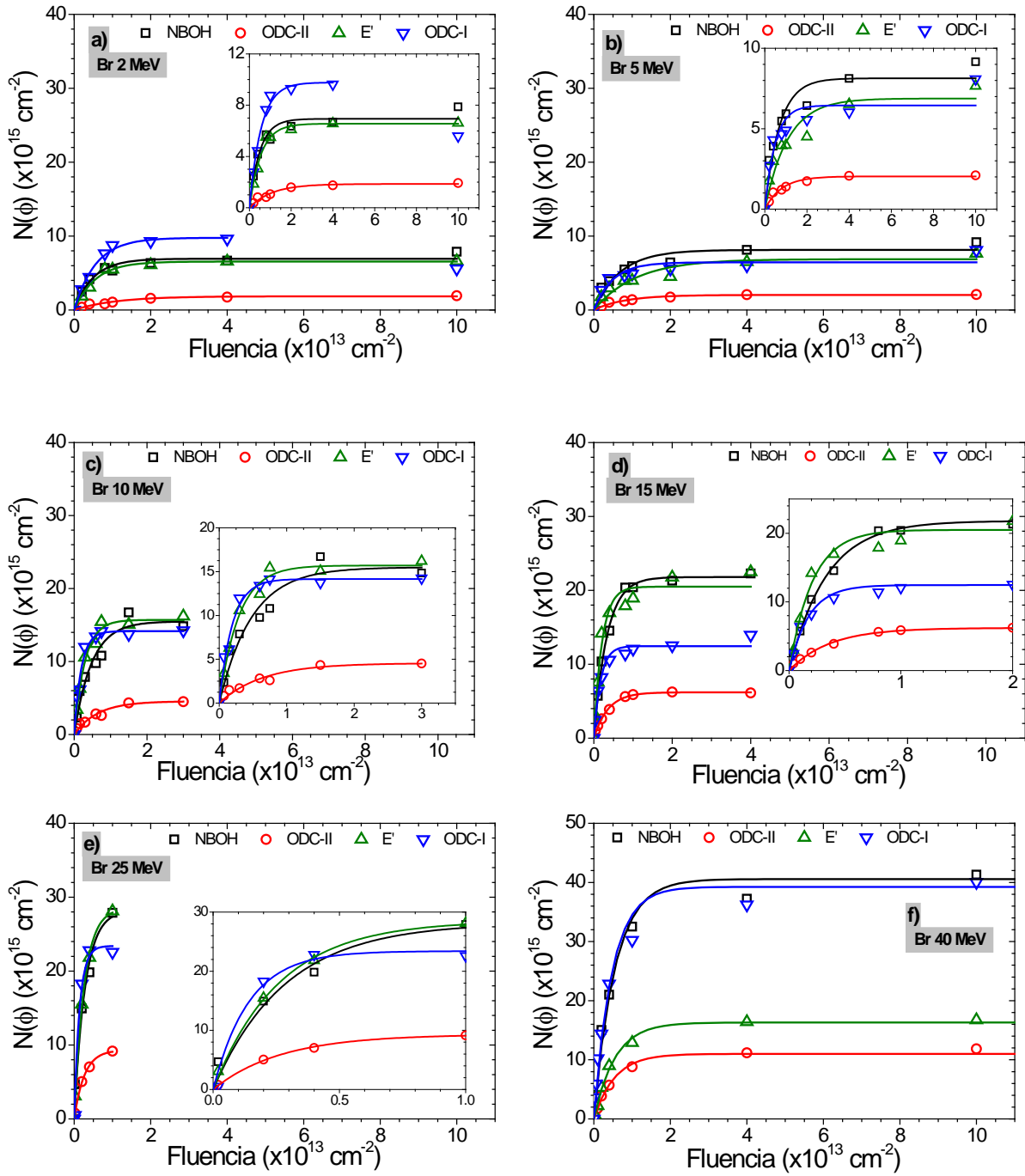


Fig. 1.6 Evolución de la densidad de centros de color en función de la fluencia para las irradiaciones realizadas en muestras de sílice con iones Bromo a 2 MeV (a), a 5 MeV (b), a 10 MeV (c), a 15 MeV (d), a 25 MeV (e) y a 40 MeV (f). Las líneas continuas corresponden con un ajuste Poisson realizado de los datos.

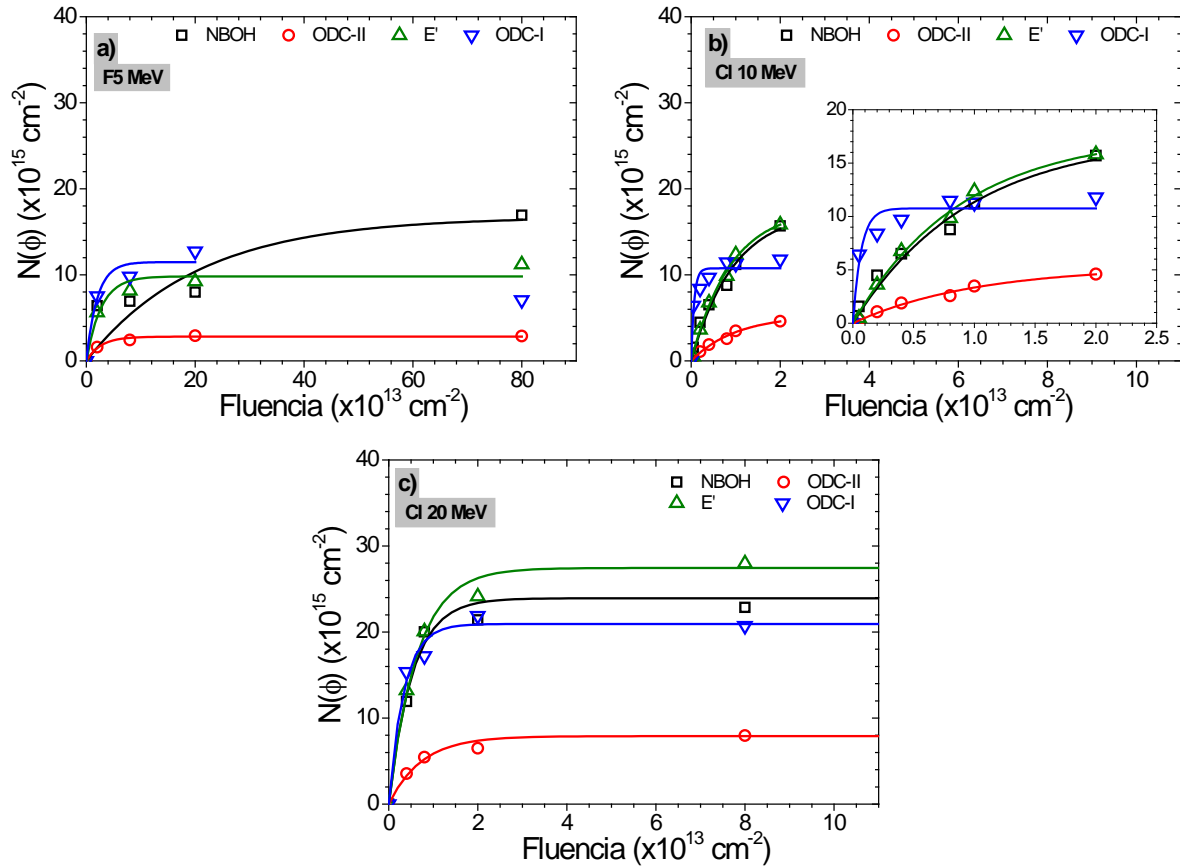


Fig. 1.7 Evolución de la densidad de centros de color en función de la fluencia para las irradiaciones realizadas en muestras de sílice con iones Flúor a 5 MeV (a) y Cloro a 10 MeV (b) y 20 MeV (c). Notar la mayor escala utilizada en la gráfica correspondiente con el Flúor. Las líneas continuas corresponden con un ajuste Poisson realizado de los datos.

Los datos de la densidad de centros de color por unidad de área fueron ajustados mediante una ley Poisson (líneas continuas en las Fig. 1.6 y Fig. 1.7) que viene dada por la ecuación (1.3) y que ya ha sido utilizada por otros autores para describir la evolución de los defectos generados por la irradiación con iones [220].

$$N(\phi) = N_s(1 - e^{-\sigma\phi}) \quad (1.3)$$

donde “ ϕ ” es la fluencia de irradiación, “ N_s ” es un valor de saturación de la densidad de centros de color y “ σ ” corresponde con una sección eficaz de creación de defectos que describe la

evolución inicial, ritmo de crecimiento, de la concentración de centros de color para fluencias bajas ($\phi < 10^{12} \text{ cm}^{-2}$). A partir de la ecuación (1.3) podemos obtener el ritmo de crecimiento, κ , de la curva de coloración que proporciona el número de centros de color generados por el impacto de un ion cuando aún no existe solapamiento de trazas, ecuación (1.4):

$$\left(\frac{dN}{d\phi}\right)_{\phi=0} = N_s \sigma = \kappa \quad (1.4)$$

En la Tabla 1.2 se muestran la densidad de saturación por unidad de área, N_s , así como la sección eficaz, σ , obtenidos de los ajustes realizados. En la Tabla 1.3 se presenta el crecimiento inicial de los centros de color, κ , que se deriva de ellos.

	NBOHC		ODC-II		E'		ODC-I	
Ion / E [MeV]	N_s [$\times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$]	σ [nm^2]	N_s [$\times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$]	σ [nm^2]	N_s [$\times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$]	σ [nm^2]	N_s [$\times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$]	σ [nm^2]
Br 2	6.9 ± 0.3	20.1 ± 3	1.8 ± 0.1	9 ± 1	6.5 ± 0.2	18 ± 2	9.8 ± 0.3	18 ± 2
Br 5	8.1 ± 0.5	14 ± 3	2.0 ± 0.1	12 ± 1	6.9 ± 0.5	9 ± 2	6.4 ± 0.5	20 ± 6
Br 10	15 ± 1	21 ± 4	4.5 ± 0.3	16 ± 3	15.7 ± 0.5	34 ± 3	14.1 ± 0.5	51 ± 6
Br 15	21.8 ± 0.3	30 ± 2	6.2 ± 0.2	28 ± 2	20.5 ± 0.8	48 ± 7	12.4 ± 0.4	58 ± 8
Br 25	27 ± 1	65 ± 9	7.4 ± 0.3	38 ± 5	22.5 ± 2	58 ± 9	14.7 ± 0.3	43 ± 3
Br 40	40 ± 1	18 ± 2	11.0 ± 0.3	19 ± 2	16.3 ± 2	18 ± 1	39.2 ± 2	21 ± 3
F 5	17 ± 3	0.5 ± 0.3	17 ± 4	3.8 ± 0.8	9.8 ± 0.7	4 ± 1	11 ± 1	5 ± 2
Cl 10	17 ± 2	10 ± 2	5.3 ± 0.4	10 ± 1	17.7 ± 0.9	11 ± 1	10.7 ± 0.6	150 ± 40
Cl 20	24 ± 1	19 ± 3	7.9 ± 0.3	13 ± 2	27.4 ± 0.8	16 ± 2	27.4 ± 0.8	29 ± 5

Tabla 1.2 Valores de densidad de saturación y sección eficaz de creación de centros de color, N_s y σ respectivamente, obtenidos mediante los ajustes Poisson.

	NBOHC	ODC-II	E'	ODC-I
E [MeV]	K (x10²)	K (x10²)	K (x10²)	K (x10²)
Br 2	13.9 ± 3	1.7 ± 0.3	12 ± 1	17 ± 2
Br 5	11.7 ± 3	2.5 ± 0.4	6.3 ± 0.7	13 ± 5
Br 10	32.2 ± 8	7 ± 1	54 ± 7	73 ± 9
Br 15	65.6 ± 4	17 ± 1	100 ± 20	71 ± 9
Br 25	98.9 ± 20	35 ± 3	110 ± 10	160 ± 50
Br 40	73.1 ± 10	20 ± 3	201 ± 20	80 ± 10
F 5	0.8 ± 6	6 ± 2	4 ± 1	6 ± 2
Cl 10	18 ± 5	5 ± 1	20 ± 3	158 ± 5
Cl 20	45 ± 9	11 ± 2	43 ± 5	79 ± 9

Tabla 1.3 Ritmo de crecimiento inicial, κ , de centros de color calculados a partir de N_s y σ obtenidos de los ajustes Poisson de los datos de densidad de centros de color.

En la Fig. 1.8 se muestra la sección eficaz de creación de centros de color, σ , en función de la energía total de los iones para la serie del Bromo (a) y para otros iones utilizados (b); también se muestran los mismos datos en función del poder de frenado electrónico en superficie (c) y (d) respectivamente. En ambos casos la sección eficaz crece al aumentar la energía de los iones pero los iones más ligeros, Flúor y Cloro, presentan una sección eficaz menor que los iones Bromo aun cuando la energía o el poder de frenado electrónico es superior a estos últimos, por ejemplo Cloro 20 MeV frente al Bromo 10 MeV. Esto que puede ser debido a una menor contribución del poder de frenado nuclear.

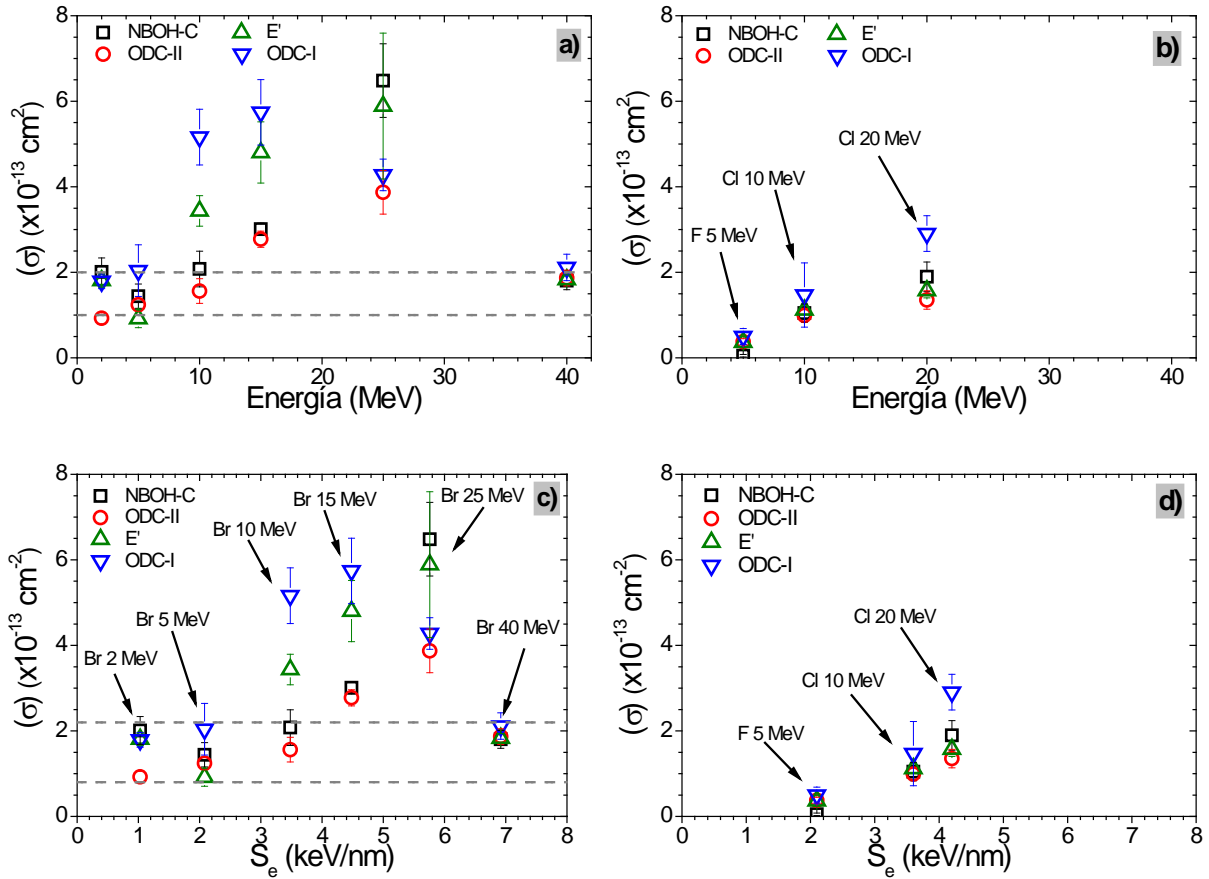


Fig. 1.8 Evolución de la sección eficaz, σ , de los centros de color: NBOHC (□), ODC-II (○), E' (△) y ODC-I (▽), para la serie del Bromo (a) y otros iones (b) en función de la energía total de los iones y en función del poder de frenado electrónico en superficie (c) y (d) respectivamente.

Centrando la atención en los valores de las irradiaciones con Bromo, para energías inferiores a los 10 MeV ($S_e \leq 2-3 \text{ keV/nm}$), σ permanece aproximadamente constante indicando que su valor está dominado principalmente por procesos nucleares. Seguidamente viene una etapa de crecimiento de σ hasta $S_e \approx 5-6 \text{ keV/nm}$ en la que se generan nuevos centros de color inducidos por la creciente excitación electrónica debida a la deposición de energía sobre el sistema electrónico del material. Por último, para las energías más elevadas, Bromo 40 MeV, se observa una gran disminución en la sección eficaz que podría deberse a un incremento en la temperatura durante la irradiación. De este modo, la sección eficaz en función del poder de frenado electrónico parece mostrar un umbral mínimo situado en 2 keV/nm aproximadamente por debajo del cual permanece constante para a continuación aumentar su valor al incrementarse el poder de frenado electrónico en superficie.

Con el objetivo de descartar un posible “annealing” térmico durante la irradiación para los iones más energéticos, se realizaron dos irradiaciones con iones de Bromo a 40 MeV y con unas corrientes de 4 nA (flujo $\approx 10^9$ iones/cm²·s) y a 40 nA (flujo $\approx 10^{10}$ iones/cm²·s). En la Fig. 1.9 se muestra la evolución de la densidad de centros de color a fluencias bajas para la sílice que se utilizan para obtener los ritmos iniciales de creación y aniquilación de centros. Se observa que no existe un efecto apreciable de la corriente de irradiación en la generación de defectos salvo para los centros E' que muestran un valor significativamente más bajo cuando la corriente de irradiación es elevada lo que puede indicar un efecto de “annealing térmico” que disminuye la eficiencia de creación de estos defectos.

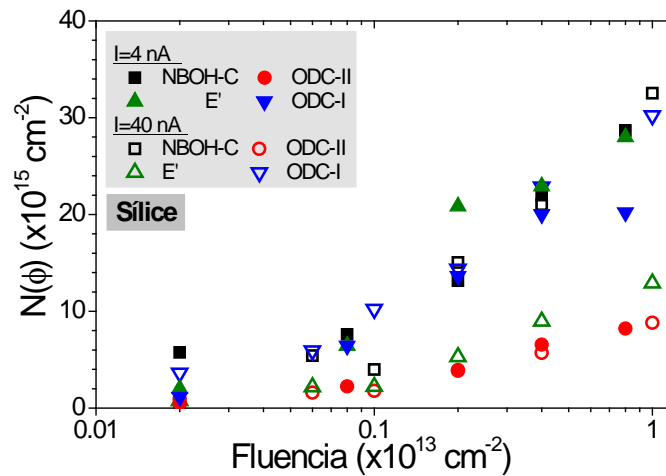
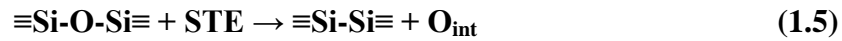


Fig. 1.9 Evolución de la densidad de centros de color para la sílice en función de la fluencia de irradiación para dos irradiaciones realizadas con iones de Bromo a 40 MeV y diferentes corrientes de irradiación.

En la discusión de los resultados, apartado III.4, se analiza la posibilidad de que una elevada densidad de excitones auto-atrapados (STE) contribuyan de forma significativa a la creación de defectos durante la irradiación del SiO₂. En concreto, mediante un proceso de decaimiento de los STE no radiativo se pueden formar centros ODCI con la liberación de un oxígeno intersticial, expresión (1.5) :



El oxígeno intersticial puede entonces reaccionar de forma más eficiente debido al incremento en la temperatura, inducido por una mayor corriente de irradiación o una mayor energía de los iones, dando lugar a su aniquilación según la expresión (1.6):



Este proceso explicaría el decaimiento en la densidad de centros E' mientras que la densidad del resto de defectos se mantendría constante a pesar del incremento de corriente de irradiación. De esta forma la disminución de los valores de σ para los otros defectos que se observa en la Fig. 1.8 no podría ser justificada con un aumento de la temperatura de forma que debe ser un mecanismo propio intrínseco a la irradiación.

El valor de saturación, N_s , alcanzado por la densidad de defectos por unidad de área en función de la energía total de los iones y en función del poder de frenado electrónico en superficie se muestran en la Fig. 1.10 (a) y (b) respectivamente para la serie de irradiaciones con iones de Bromo; en (c) y (d) se muestran el valor de saturación para otros iones en función de la energía y del poder de frenado electrónico superficial respectivamente. Se observa que el número máximo de centros generados por unidad de área aumenta de forma suave pero continúa conforme los iones son más energéticos. Una evolución similar de N_s se observa al representarlo en función del poder de frenado electrónico en superficie pero ahora iones con la misma energía pero distinta masa difieren ligeramente. Los más ligeros presentan un nivel de saturación ligeramente mayor que los más pesados. Esto se debe a que el perfil de ionización en profundidad es diferente para los distintos iones, lo que queda claro si comparamos por ejemplo el Flúor 5 MeV con el Bromo 5 MeV en la Fig. 1.1. Se observa que el perfil del Bromo presenta una forma triangular que decae de forma lineal con la profundidad mientras que el perfil del Flúor 5 MeV presenta una primera etapa de decaimiento más suave y alcanza también una

mayor profundidad lo que se traduce en una mayor cantidad de defectos ya que la longitud de la traza es mayor.

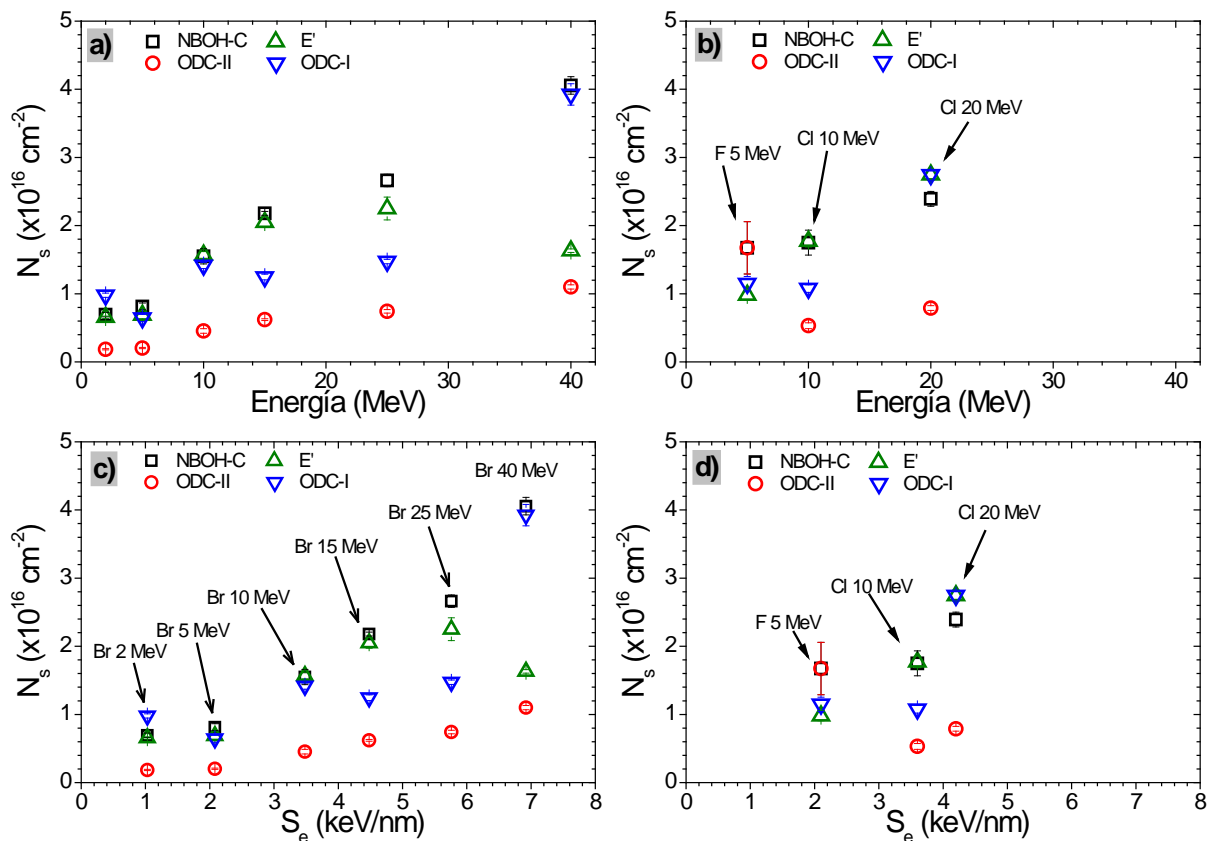


Fig. 1.10 Evolución de la saturación de la densidad de centros de color por unidad de área, N_s , en función de la energía total de los iones para la serie del Bromo (a) y para otros iones (b). En función del poder de frenado electrónico en superficie para la serie del Bromo (c) y para otros iones (d) para los centros: NBOHC (\square), ODC-II (\circ), E' (\triangle) y ODC-I (∇).

Por otro lado se observa en la Fig. 1.10 (a) que la densidad de defectos E' y NBOH-C presentan valores muy similares para energías menores a los 20 MeV, pero a medida que la energía crece la densidad de los centros E' disminuye. Esto apoya la idea de que un incremento de la energía de los iones favorece la aniquilación de los centros E' al capturar un oxígeno intersticial procedente de la formación de un defecto ODC, procesos (1.5) y (1.6).

El que la densidad de centros de color máxima observada en la Fig. 1.10 (a) aumente con la energía de los iones se debe a que los datos mostrados corresponden con la cantidad de centros generados a lo largo de toda la traza, pero la longitud de la traza es mayor para los iones más

energéticos de modo que para poder comparar los valores de saturación hay que dividir por el rango proyectado, R_p . En la Fig. 1.11 se muestra la saturación de los centros de color por unidad de volumen obtenida al dividir por el rango proyectado en función de la energía de los iones para la serie de irradiación con iones de Bromo (a) y para otros iones (b). Ahora sí, el nivel de saturación se mantiene aproximadamente constante, aunque diferente, para cada tipo de defecto. El dato correspondiente con la irradiación con iones de Bromo a 2 MeV es el único que se desvía claramente del resto y como se ha explicado, presentaría una mayor contribución de las interacciones nucleares, lo que puede aumentar la cantidad de defectos inducidos. Hay que destacar que el valor de N_s/R_p es aproximadamente el mismo independientemente del ion o la energía que se considere, siempre que el poder de frenado electrónico predomine sobre el nuclear. Este comportamiento sugiere los procesos electrónicos de daño son independientes del ion utilizado además de la existencia de un mecanismo por el cual los centros de color generados se recombinan alcanzando un equilibrio entre los que se crean y los que se destruyen.

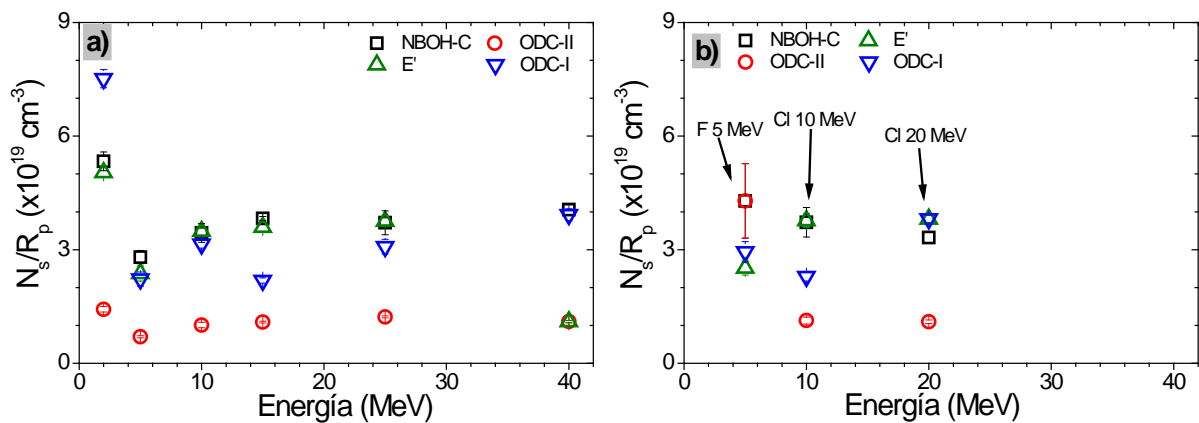


Fig. 1.11 Evolución de la saturación de la densidad de centros de color por unidad de volumen, N_s/R_p , en función de la energía total de los iones para la serie de irradiaciones con Bromo (a) y para otros iones (b) de los centros: NBOHC (\square), ODC-II (\circ), E' (\triangle) y ODC-I (∇).

A partir de la sección eficaz y del nivel de saturación de la densidad de centros de color se deriva el ritmo inicial de creación de centros de color, κ , que se representa en la Fig. 1.12 frente a la energía total de los iones para la serie de irradiación con Bromo (a) y para otros iones (b) y frente al poder de frenado electrónico también para la serie de irradiación con iones de Bromo (c) y otros iones (d).

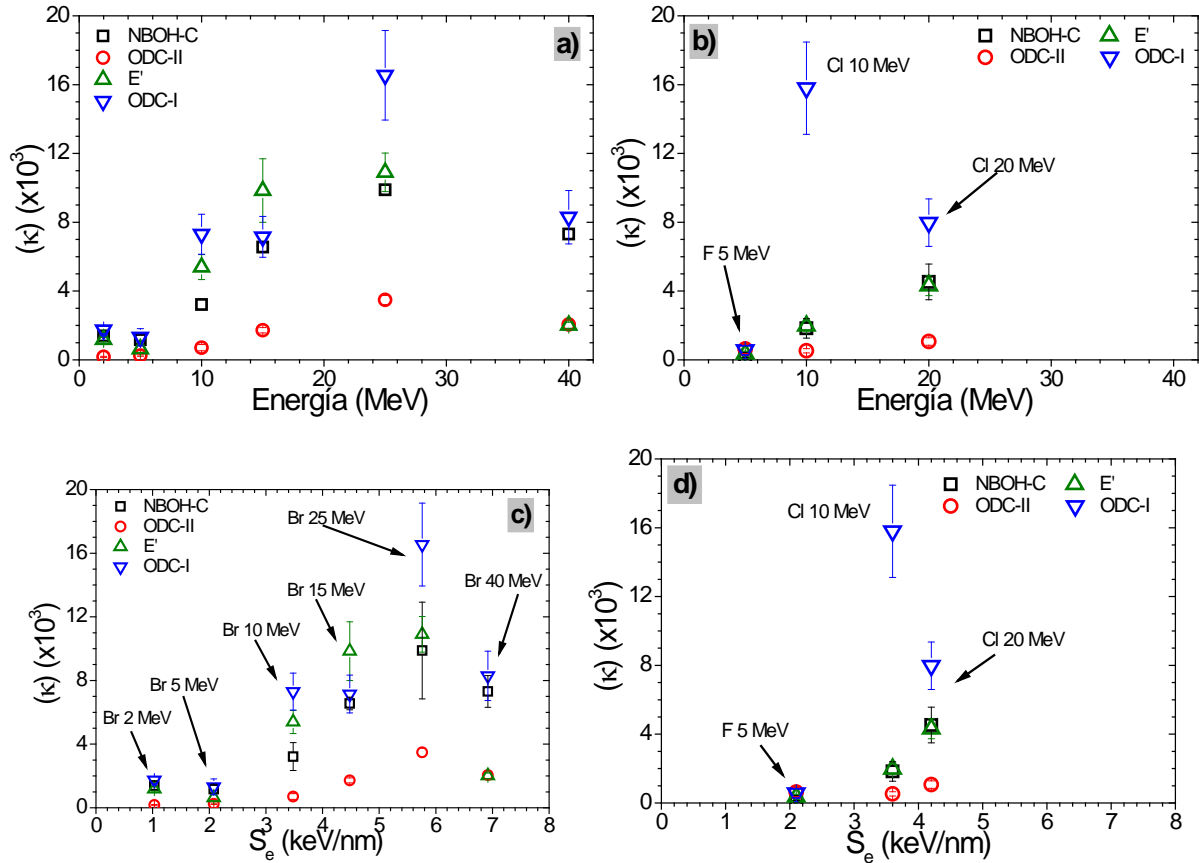


Fig. 1.12 Ritmo inicial de creación de centros de color en función de la energía total de los iones para la serie de irradiación del Bromo (a) y otros iones (b); también se ha representado en función del poder de frenado electrónico en superficie (c) y (d) respectivamente para los centros: NBOHC (\square), ODC-II (\circ), E' (\triangle) y ODC-I (∇).

Para la serie de irradiaciones con iones de Bromo se observa que a bajas energías, $E < 10$ MeV, el ritmo con el que se crean nuevos centros de color es aproximadamente constante tomando un valor aproximado de $\kappa \approx 1000$ centros / impacto para los ODC-II y de 2000 centros / impacto para el resto de defectos. Para energías de los iones mayores que 10 MeV, el ritmo de creación de centros crece lo que indica que excitación electrónica generada por los iones es la principal responsable de la creación de nuevos centros de color. Se hace patente de nuevo un valor umbral para el poder de frenado electrónico en superficie de los iones de 2 keV / nm, Fig. 1.12 (c) que coincide con el observado en la sección eficaz. Sin embargo, el Bromo 40 MeV presenta una disminución en el ritmo de creación de centros de color, que como se ha justificado anteriormente no sería debida a un incremento de la temperatura. Solo la disminución observada en los defectos E' tendría una componente térmica. Centrando ahora la

atención en las irradiaciones con los iones más ligeros se observa que el Flúor presenta un ritmo inicial de crecimiento inferior al que mostraban las irradiaciones de baja energía del Bromo, con un $\kappa \approx 600-700$ centros / impacto para todos sus defectos. Por otro lado parece que el ritmo de creación del Cloro aumenta al incrementarse la energía Fig. 1.12 (b), pero hay pocos puntos como para poder estar seguro de su evolución. Lo que sí se puede decir es que en función de masa de los iones, parece que los más ligeros presentan un ritmo inicial de creación de defectos más bajo, lo que podría estar relacionado con la componente nuclear, que sería mucho más baja.

1.1.4. Borde de absorción

La sílice es uno de los principales materiales utilizados en sistemas ópticos que trabajan en el rango ultravioleta (UV) y ultravioleta de vacío (UVV). Dada su gran transparencia, por encima de los 8 eV, se utiliza multitud de sistemas ópticos como en lámparas de Xe₂ ($\lambda=172$ nm, E=7.2 eV) y láseres de F₂ ($\lambda=157$ nm, E=7.9 eV). La transmisión en el UVV viene limitada principalmente por el borde de absorción intrínseco de la sílice y la presencia de defectos puede reducir la transmisión en ese rango espectral debido a un desplazamiento o ensanchamiento del borde.

Como se ha descrito brevemente en el apartado III.1.1.2, el borde de absorción de la sílice en el rango de los 8-9 eV viene descrito por la ecuación (1.7) conocida como Ley de Urbach [218,219]:

$$\alpha(E) = \exp\left(\frac{E - E_g}{E_u}\right) \quad (1.7)$$

donde $\alpha(E)$ es el coeficiente de absorción, E_g es la energía del gap y E_u es la energía de Urbach y que depende de la temperatura.

Existen múltiples estudios [221,222] que demuestran que el desorden estructural de la sílice modifica las características de la cola exponencial de la ecuación (1.7), justo en la zona UVV. En la descomposición gaussiana realizada a los espectros de densidad óptica se ha

incluido una función exponencial, ecuación (1.1), que permite extrapolar el valor de la posición del borde de absorción. Aunque esta extrapolación presenta una gran incertidumbre, puesto que solo se analiza el final de la cola exponencial, sí permite intuir el comportamiento del borde con la fluencia de la irradiación. En la Fig. 1.13 se muestra la evolución del borde de absorción en función de la fluencia para las irradiaciones con iones de Bromo a 2 MeV (a), a 5 MeV (b), a 10 MeV (c), a 15 MeV (d), a 25 MeV (e) y a 40 MeV (f). En la Fig. 1.14 se han representado los datos correspondientes con las irradiaciones con iones de Flúor a 5 MeV (a) e iones de Cloro a 10 MeV (b) y a 20 MeV (c) en la. Como referencia se ha representado, en todas las gráficas, el valor del borde de absorción para la sílice sin irradiar extrapolado al analizar una muestra sin irradiar, que da un valor de 8.24 eV, siendo este valor del borde de absorción es muy aproximado al que otros autores proporcionan [223]. También se ha representado el valor mínimo del borde que se ha extrapolado de todas las muestras irradiadas y que se identifica como “sílice compactada”. En las irradiaciones con iones de Bromo se observa un desplazamiento del borde de absorción hacia energías más bajas, siendo más sutil este desplazamiento en los iones de menor energía, Bromo 2 MeV y 5 MeV, y estando más claro en los iones de mayor energía. Por el contrario, en las irradiaciones con Flúor y Cloro es menos evidente el corrimiento del borde de absorción. Si se observan los espectros de absorción mostrados en el apartado III.1.1.1, se ve que las bandas de absorción tienen mucha menor intensidad que las obtenidas con las irradiaciones con Bromo. Por otro lado la zona ultravioleta de los espectros está mucho menos definida, no pudiendo diferenciarse bien la banda asociada con los ODC-I (7.6 eV) y el borde de absorción. Esto conlleva que la descomposición realizada tenga un mayor error y que no pueda observarse adecuadamente el corrimiento del borde.

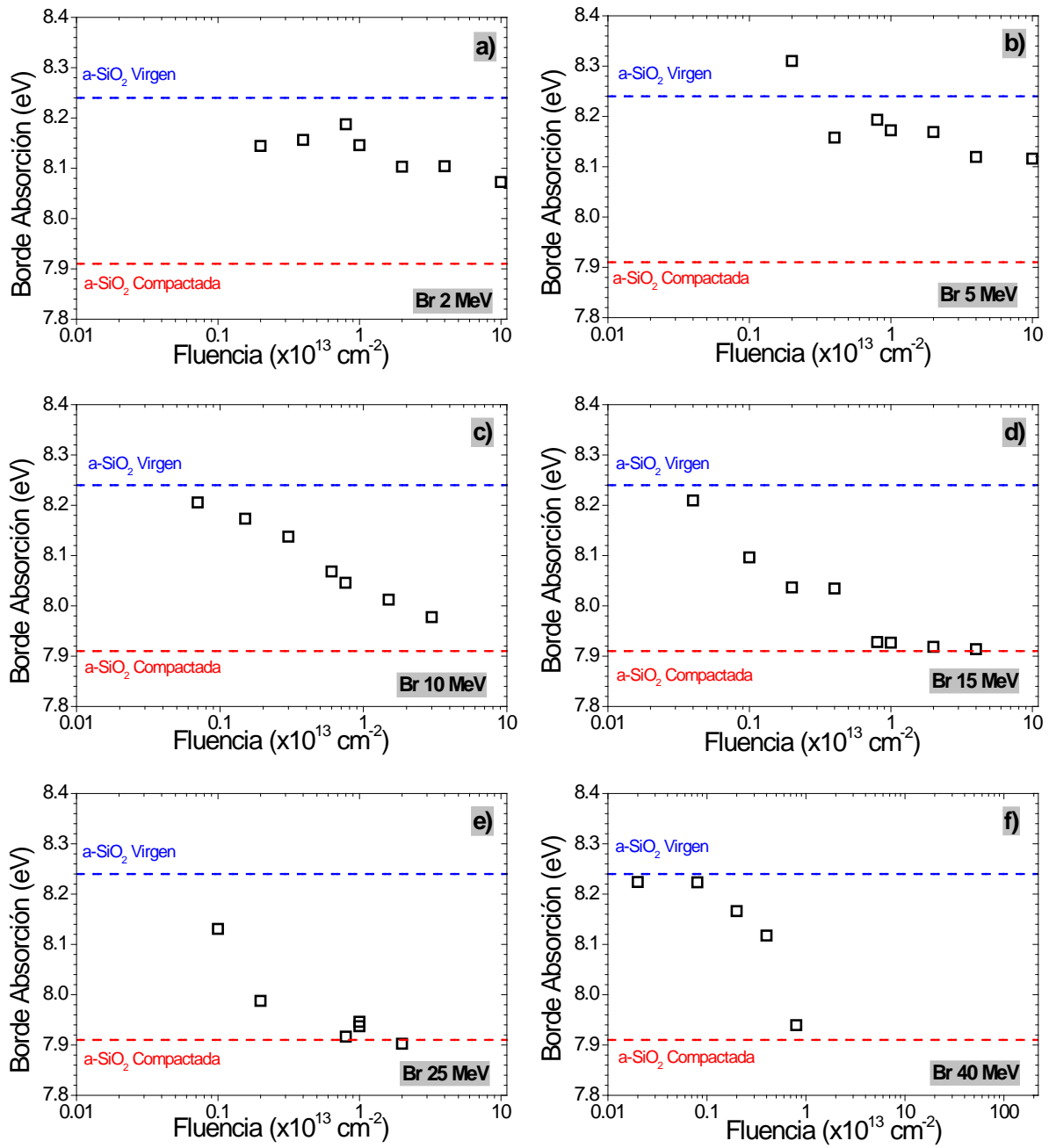


Fig. 1.13 Evolución de la posición del borde de absorción en función de la fluencia para las muestras de sílice irradiadas con iones de Bromo a 2 MeV (a), 5 MeV (b), 10 MeV (c), 15 MeV (d), 25 MeV (e) y 40 MeV (f).

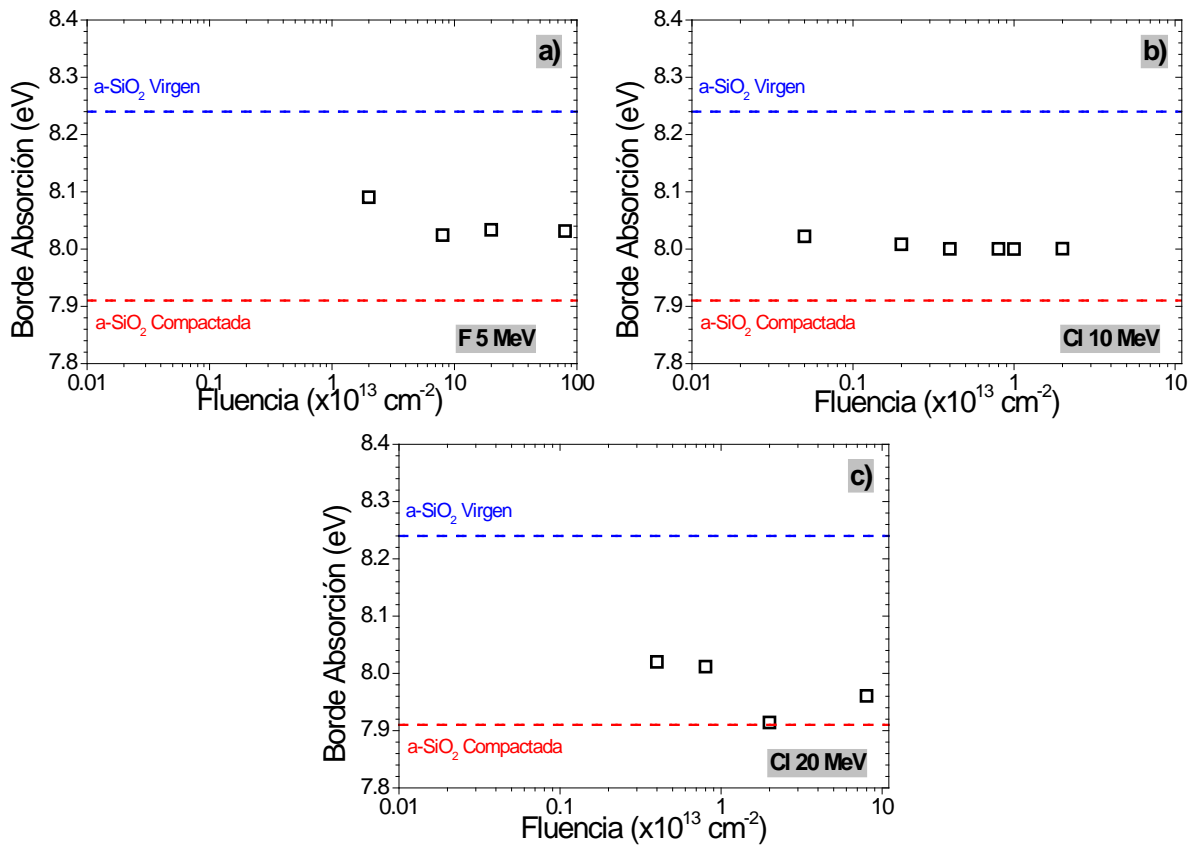


Fig. 1.14 Evolución de la posición del borde de absorción en función de la fluencia para las muestras de sílice irradiadas con iones de Flúor a 5 MeV (a) y con iones de Cloro a 10 MeV (b) y 20 MeV (c)

El corrimiento del borde de absorción extrapolado de los ajustes realizados a los espectros de absorción demuestra que la radiación con iones pesados de alta energía modifica la estructura de la sílice lo que se traduce un incremento de la densidad del material. Los resultados mostrados sugieren que podría existir un valor mínimo para el corrimiento del borde inducido por la radiación con iones y su valor estaría situado alrededor de 7.9 eV. Esto indicaría que la radiación está induciendo cambios en la estructura de la sílice que termina por estabilizarse en una nueva “fase” que se puede denominar “sílice compactada”.

Por otro lado, existen estudios que asocian el corrimiento del borde de absorción con cambios en la estructura de anillos de la sílice [224]. De este modo, la irradiación con iones en régimen electrónico induce la ruptura de los anillos más grandes, 7-10 miembros, en otros más pequeños originando la compactación de la sílice y el consiguiente aumento de densidad. Trabajos recientes sugieren que la densidad de determinados defectos puede verse influida por

el número de anillos grandes que al romperse formen anillos más pequeños además de defectos [225].

1.1.5. Irradiación Gamma

Uno de los objetivos del trabajo desarrollado es demostrar que la radiación con iones pesados de alta energía genera nuevos defectos puntuales. Está aceptado generalmente que la radiación puramente ionizante como rayos gamma, láseres de alta potencia o electrones por ejemplo, crean defectos puntuales a partir de precursores existentes en el material [210-212] o bien excitan la estructura electrónica de defectos que se hayan presentes en el material haciéndolos visibles. Para evidenciar las diferencias en la densidad de defectos puntuales inducida por ambos tipos de radiación, se realizó una serie de irradiaciones con rayos gamma en muestras de sílice a diferentes dosis y analizó la absorción óptica inducida.

En la Fig. 1.15 se muestran los espectros de densidad óptica obtenidos al irradiar muestras de sílice con rayos gamma a unas dosis de 0.2 MGy, 0.9 MGy, 2.5 MGy, 5 MGy, 9 MGy y 14 MGy. Aparecen 4 bandas visibles asociadas a diferentes centros de absorción:

- Una banda centrada en 2.2 y 4 eV que está asociada con impurezas de Aluminio [227,228]
- Una banda centrada en 5.8 eV aproximadamente asociada a los centros E' [229,230,231]
- Una banda situada en 7.7 eV aproximadamente que se asocia con la vacante de un átomo de oxígeno en la red, ODC-I [232-234].

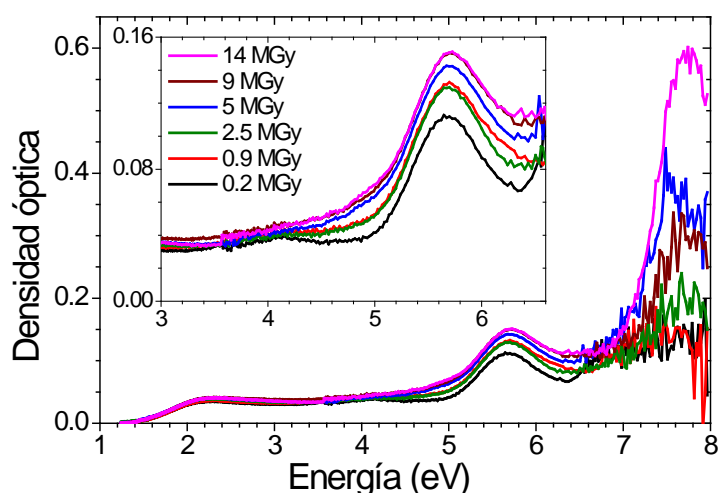


Fig. 1.15 Espectros de densidad óptica medidos en muestras de sílice irradiadas con rayos gamma a diferentes dosis: de 0.2 MGy, 0.9 MGy, 2.5 MGy, 5 MGy, 9 MGy y 14 MGy.

En la Fig. 1.16 se han representado los espectros de dos muestras de sílice, una irradiada con iones de Bromo a 15 MeV y una fluencia de $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (curva negra) y otra muestra irradiada con gammas a una dosis de 14 MGy (curva roja). Lo primero que se ve es la gran diferencia entre ambos espectros con bandas presentes en la sílice irradiada con gammas que no se ven en la muestra irradiada con iones, en concreto una banda situada en 2.2 eV asociada y otra en 4 eV asociadas ambas con impurezas de aluminio. Estas bandas de absorción no se observan en las muestras irradiadas con iones debido a que el volumen irradiado en ese caso no sobrepasa las 10 micras y la absorción debida a estas impurezas no es suficiente para ser detectada con los equipos utilizados. Por otro lado el pico que se observa en 7 - 8 eV presenta una gran diferencia en su intensidad y en su posición lo que puede ser debido al corrimiento del borde de absorción observado en las irradiaciones con iones además de a la diferencia en la densidad de centros asociados a las bandas de absorción presentes en el ultravioleta. Por último destacar la diferencia en la estructura de bandas presente en la zona de los 4.5-6.5eV donde bandas claramente visibles en la muestra irradiada con iones casi no se vislumbran en la muestra irradiada con gammas.

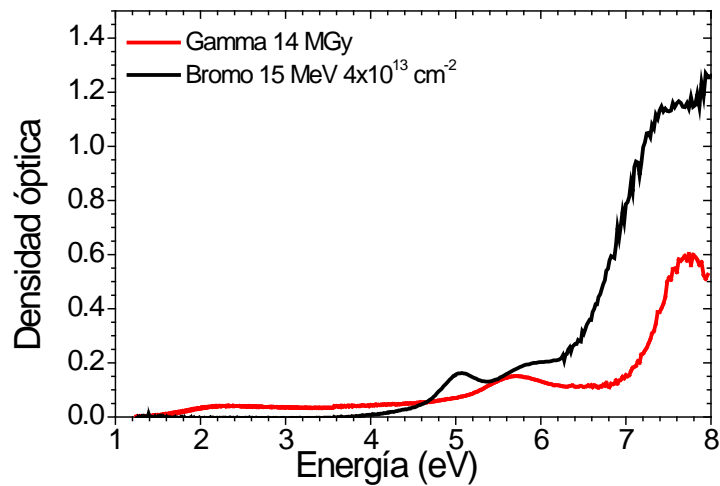


Fig. 1.16 Comparación entre un espectro de densidad óptica correspondiente con una irradiación con iones de Bromo a 15 MeV y una fluencia de $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (espectro negro) y un espectro correspondiente con una irradiación con gamma a una dosis de 14 MGy (espectro rojo)

Los espectros de absorción se analizaron varias veces cambiando el número de bandas gaussianas utilizadas para su descomposición. El mejor resultado se obtuvo utilizando 6 bandas gaussianas y una función de Urbach que simula el borde de absorción del material. Los parámetros asociados con las bandas utilizadas se muestran en la Tabla 1.4.

	AI [227,228]	AI [227,228]	E' [229,230,231]	NBOHC [229,230,231]	B.Extra [217]	ODC-I [229,230,231]
Posición (eV)	2.2	4	5.8	6.8	7.3	7.6
FWHM (eV)	--	--	0.8-0.9	1.8	0.6	0.5
f	--	--	0.15	0.5	--	0.4

Tabla 1.4 Anchura a media altura, FWHM, y posición en eV de las bandas gaussianas utilizadas para la descomposición de los espectros de absorción óptica. f corresponde con el factor de oscilador.

En la Fig. 1.17 se presenta un ejemplo de descomposición gaussiana para espectro obtenido de una muestra de sílice irradiada con una dosis de 14 MGy.

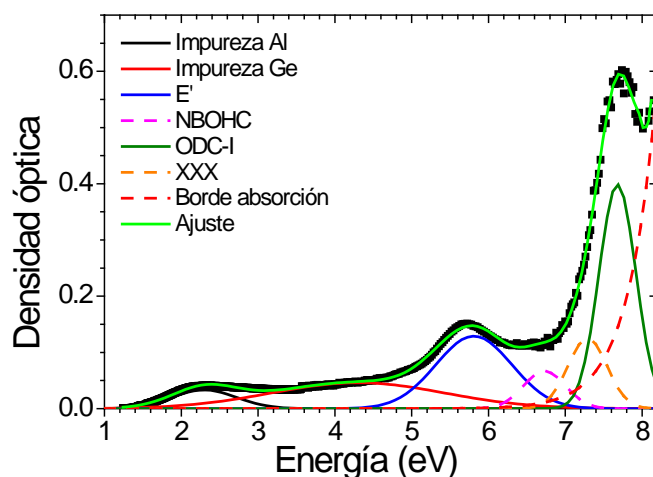


Fig. 1.17 Descomposición gaussiana de un espectro de absorción obtenido de una muestra irradiada con rayos gamma y una dosis de 14 MGy.

En la Fig. 1.18 se muestra la evolución del área, producto de la intensidad por la anchura a media altura (**FHWM**), de cada una de las bandas asociadas a los centros NBOH-C, E' y ODC-I obtenidas de la descomposición realizada en función de la dosis para las irradiaciones realizadas con gamma y donde las líneas discontinuas son una ayuda visual que muestra cómo el área crece rápidamente para dosis bajas alcanzándose en los centros NBOH-C y E' la saturación a partir de los 2 MGy mientras que los centros ODC-I siguen creciendo de forma monótona.

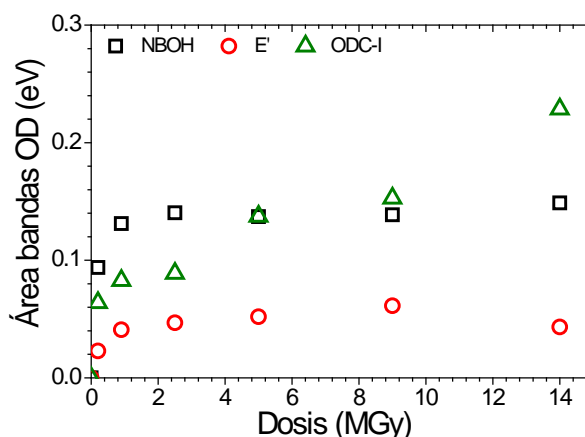


Fig. 1.18 Evolución con la dosis del área de las bandas gaussianas obtenidas de la descomposición de los espectros de densidad óptica para las irradiaciones con gamma en una muestra de sílice y donde las líneas discontinuas son ayudas visuales

1.1.5.1. Densidad de centros de color: Cinética en Sílice

La densidad de centros de color por unidad de área se obtiene a partir de la ecuación de Smakula, ecuación (1.2), y utilizando los parámetros de las bandas gaussianas obtenidos de la descomposición de los espectros. En la Fig. 1.19 se muestra la densidad de centros de color para los NBOH (a), los centros E' (b) y los centros ODC-I (c) en función de la dosis de irradiación para una muestra de sílice irradiada con gammas. Junto con los datos experimentales se muestran los ajustes realizados considerando un único proceso de creación de defectos, líneas negras, o dos procesos diferentes de creación de defectos, líneas rojas.

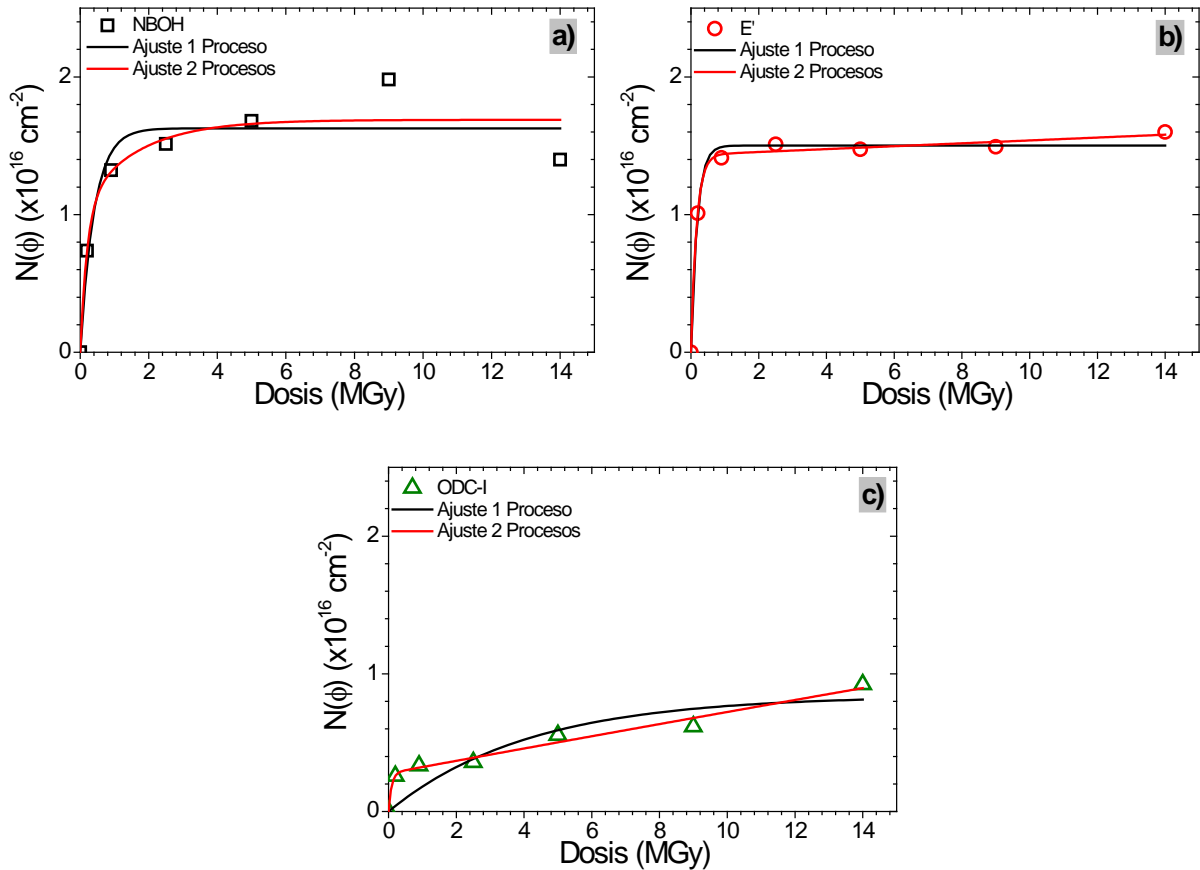


Fig. 1.19 Densidad de centros de color NBOH (a), E' (b) y ODC-I (c) en función de la dosis para muestras de sílice irradiadas con gamma donde se ha incluido el ajuste realizado considerando un único proceso de creación de defectos, línea negra, y 2 procesos de creación, línea roja.

Se observa un brusco incremento en la densidad de centros de color en las dosis más bajas alcanzándose un valor de saturación rápidamente para todos los centros de color. Existen varios

trabajos donde se muestra que la creación de defectos E' en sílice mediante irradiación gamma está sujeta a dos procesos diferenciados [213] dependiendo del tipo de sílice que se tenga. Existe un proceso a baja dosis muy rápido que se asocia a la ruptura de los enlaces “≡Si-O” dando lugar a la aparición de un defecto E' y un NBOH-C. El proceso más lento estaría asociado a la ruptura de los enlaces “≡Si-Si≡” de los defectos ODC-I que daría lugar a la formación de dos centros E'. Los datos mostrados en la Fig. 1.19 sugieren que los centros E' y NBOH-C proceden de un único mecanismo de creación aunque para los últimos, se observa que el ajuste mediante dos mecanismos es ligeramente mejor. Por otro lado, los centros ODC-I se ajusta mucho mejor mediante un sistema de dos mecanismos.

En la Tabla 1.5 se muestran la densidad de saturación por unidad de área, N_s y la sección eficaz, σ , obtenidos de los ajustes realizados, donde se indica con (1) y (2) el proceso correspondiente. También aparece el crecimiento inicial de los centros de color, κ , que se deriva de ellos, ecuación (1.4).

	NBOHC	E'	ODC-I
(1) N_s [$\times 10^{15} \text{cm}^{-2}$]	6.4	64.7	2.8
(1) σ [MGy^{-1}]	0.61	0.001	11.4
(1) κ [$\times 10^{15} \text{cm}^{-2} \text{MGy}^{-1}$]	3.9	0.064	32
(2) N_s [$\times 10^{15} \text{cm}^{-2}$]	10.5	14.3	132
(2) σ [MGy^{-1}]	5.0	6.1	0.003
(2) κ [$\times 10^{15} \text{cm}^{-2} \text{MGy}^{-1}$]	52	87	0.40

Tabla 1.5 Valores de densidad de saturación y sección eficaz de creación de centros de color, N_s y σ respectivamente, obtenidos mediante los ajustes Poisson y el crecimiento inicial, κ , para la muestra irradiada con gammas.

La mejor forma de ver las diferencias entre las irradiaciones con gamma y con iones es representar en una misma gráfica la densidad de defectos alcanzada en función de la dosis normalizada a la profundidad de la irradiación, en $\text{MGy} / \mu\text{m}$. Para ello se puede hacer una estimación de la equivalencia entre la fluencia de irradiación y la dosis depositada en las muestras según la ecuación (1.8):

$$Dosis \approx \frac{E \cdot Fluencia}{R_p \cdot f} [MGy] \quad (1.8)$$

donde **E** es la energía de los iones, **R_p** el rango proyectado y **f** un factor que depende de la densidad de la muestra, siendo $f = 1.37 \times 10^{16} \text{ eV/cm}^3$ para la sílice.

En la Fig. 1.20 se ha representado la densidad de defectos, E' (a), NBOH-C (b) y ODC-I (c) por unidad de volumen, frente a la dosis normalizada por la profundidad de la irradiación para las irradiaciones con gamma y con iones de Bromo a 5 MeV, 15 MeV, 25 MeV y a 40 MeV; en el caso de los centros E' se han incluido datos sacados de la Ref. [235] donde se realizan irradiaciones con gamma y con electrones a dosis muy elevadas. Lo primero que destaca de las figuras es que la densidad de defectos creada por la radiación gamma es casi dos órdenes de magnitud inferior a la densidad de centros originada por la radiación con iones, tal y como se había comentado previamente. Por otro lado, al aumentar la dosis en la irradiación gamma, los defectos E' y NBOH-C inducidos crecen muy poco mientras que para los ODC-I se aprecia un aumento de su densidad conforme aumenta la dosis de irradiación. Existen estudios en los que se determina la densidad de defectos E' mediante REP [235] al irradiar muestras de sílice con gammas y electrones. En esos experimentos se alcanza una dosis de $2 \times 10^4 \text{ kGy} / \mu\text{m}$ y obteniéndose una densidad de $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ aproximadamente, muy por debajo de la densidad de defectos alcanzada con los iones.

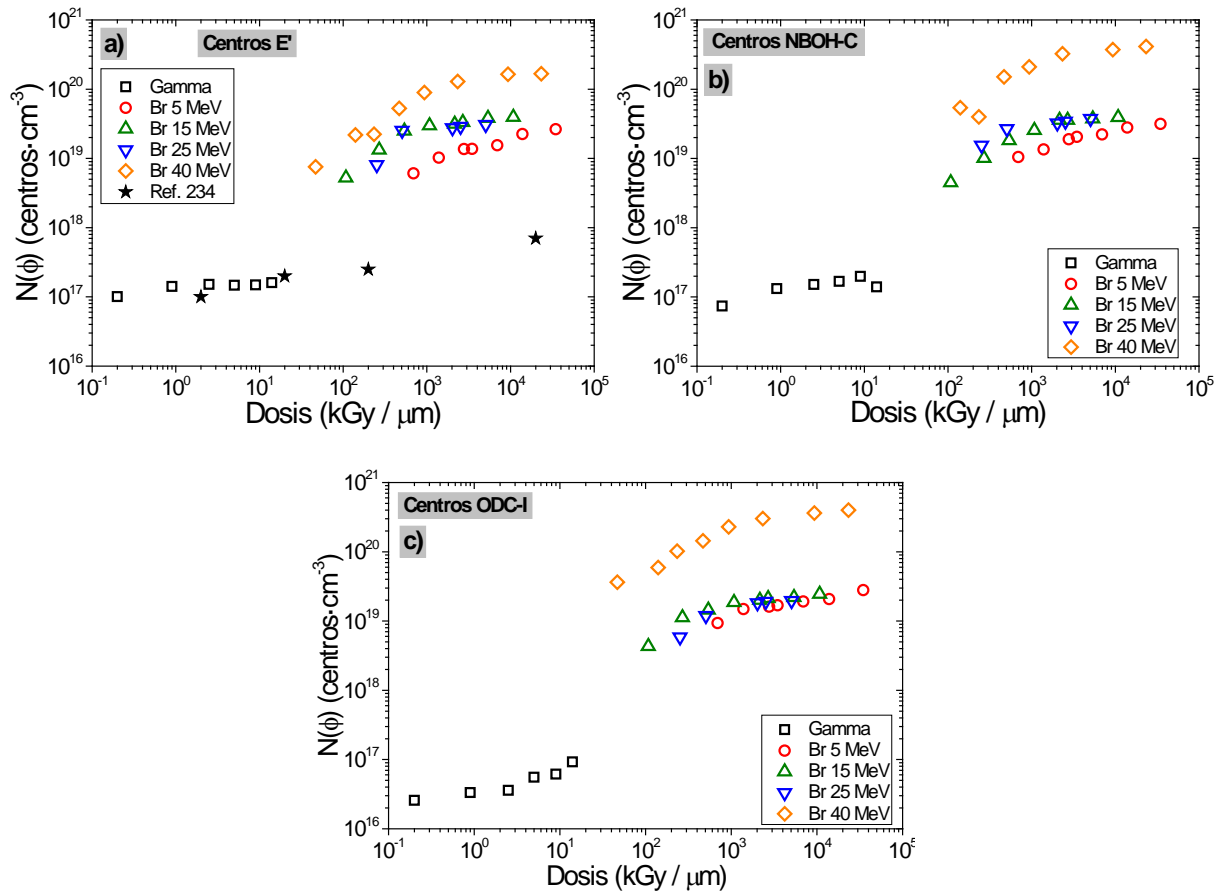


Fig. 1.20 Evolución de la densidad de defectos por unidad de volumen para los centros E' (a), los centros NBOH-C (b) y los ODC-I (c), en función de la dosis para varias irradiaciones realizadas con iones y con gamma.

De los resultados mostrados en la Fig. 1.20 y los datos de la Ref. 235 se desprende que la radiación con iones y con gamma muestran claramente procesos diferentes de daño y que un incremento elevado de dosis con radiación puramente ionizante como los gamma o los electrones no consigue alcanzar las densidades de defectos que se obtienen con iones, al menos para los centros E'.

1.2. Modificación del índice de refracción

Para estudiar el daño estructural inducido por la irradiación con iones en muestras de sílice, se han realizado series de irradiaciones con iones de Flúor a 5 MeV, Cloro a 20 MeV y Bromo a 25 MeV. La elección de estos iones y energías se debió a que el grosor de la zona irradiada era el adecuado para obtener una guía de onda que pudiese medirse con la técnica de acoplo con prisma. En la Tabla 1.6 se muestran los parámetros más importantes de estas irradiaciones: el ion utilizado, la energía de irradiación, **E**, y las fluencias mínima y máxima utilizadas, **Φ (min)** y **Φ (max)** respectivamente. También se muestran el poder de frenado electrónico y nuclear en superficie, **S_e** y **S_n**, y el rango proyectado, **R_p**, obtenidos a partir de las simulaciones realizadas con el código SRIM 2008 [202].

Ion	E [MeV]	S_e (z=0) [keV/nm]	S_n (z=0) [keV/nm]	R_p [μ m]	Φ (min-max) [iones/cm ²]
Flúor	5	2.1	0.008	3.9	1x10 ¹³ - 8x10 ¹⁴
Cloro	20	4.2	0.01	7.2	4x10 ¹² - 2x10 ¹⁴
Bromo	25	5.8	0.08	7.6	5.2x10 ¹² - 2.6x10 ¹⁴

Tabla 1.6 Principales parámetros de las irradiaciones realizadas para el estudio de las guías de onda obtenidas.

El cambio de índice de refracción de la sílice se ha estudiado mediante la técnica de acoplo con prisma que proporciona un valor para el índice efectivo de una guía de onda superficial a partir de la separación angular de los diferentes modos de guiado. En la Fig. 1.21 se muestra la evolución del índice efectivo para los diferentes modos ($m=0, m=1, \dots$) obtenido en muestras irradiadas con iones de Flúor a 5 MeV (a), Cloro a 20 MeV (c) y Bromo a 25 MeV (d) en función de la fluencia de irradiación. El índice efectivo presenta un crecimiento monótono con la fluencia que parte del valor de la sílice sin irradiar, $n = 1.458$, hasta alcanzar un valor de saturación para el primer modo ($m=0$) de $n_{\text{eff}} \approx 1.475$ aproximadamente. Este valor máximo es común a todas las irradiaciones tal y como se ve en las gráficas (a), (c) y (d) presentadas en la Fig. 1.21 y es independiente del ion utilizado o de su energía. Por otro lado, se observa que cuanto más energético es el ion incidente menor es la fluencia necesaria para alcanzar la saturación; en el caso del Flúor se alcanza en $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ aproximadamente mientras que en los otros dos casos solo es necesaria una fluencia de $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Esto se verá corroborado cuando

se comparan los perfiles de índice de refracción de las guías con los perfiles de ionización obtenidos con SRIM.

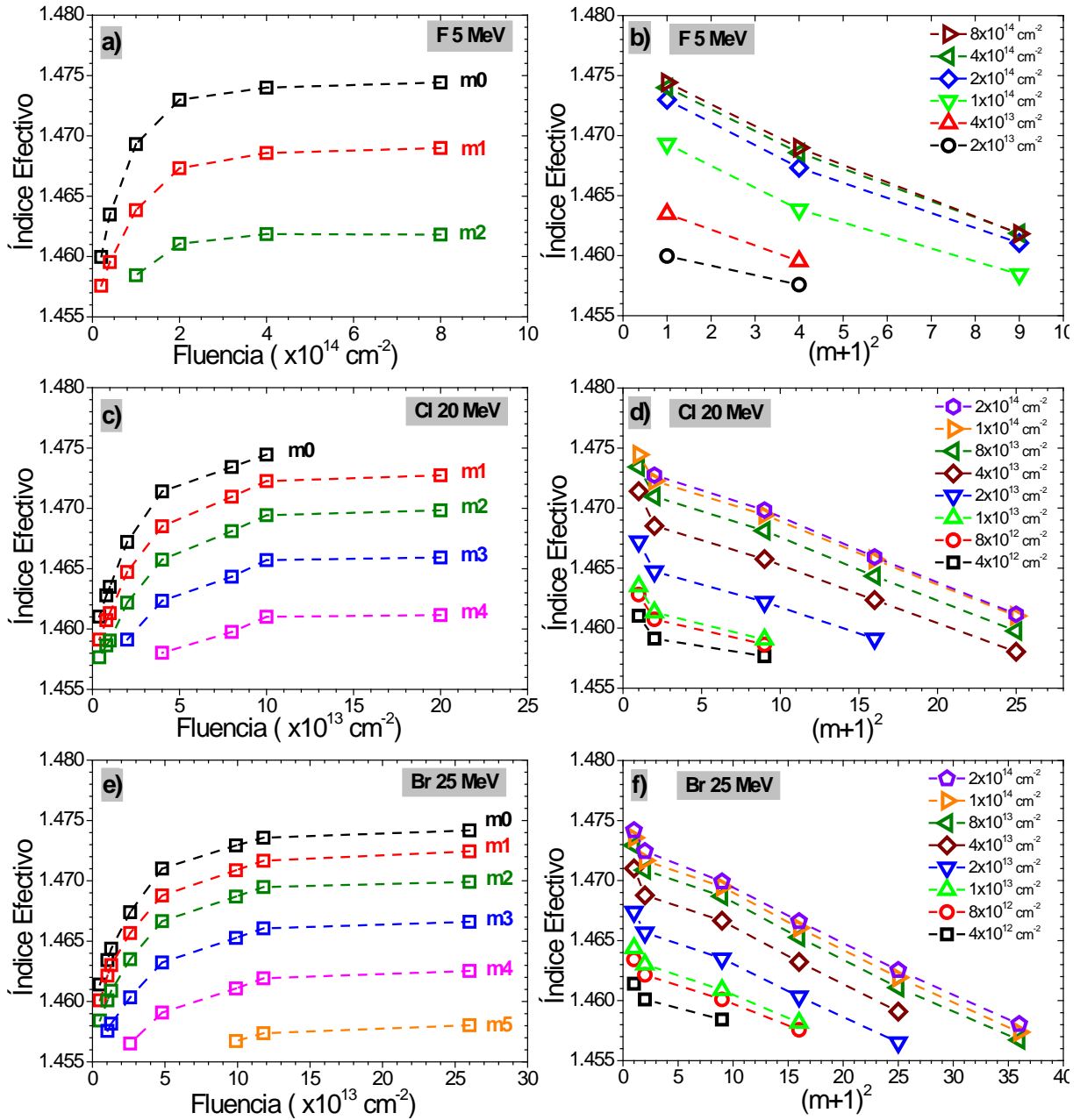


Fig. 1.21 Evolución del índice efectivo con la fluencia para dos irradiaciones diferentes: (a) Flúor a 5 MeV, (c) Cloro 20 MeV y (d) Bromo 25 MeV. Junto a cada figura se muestra el índice efectivo en función del modo de guiado al cuadrado.

Existen diferentes aproximaciones que pueden utilizarse para obtenerlo en función del tipo de guía de onda que se tenga. Para determinarlo, se representa el índice efectivo frente a

$(m+1)^2$, Fig. 1.21 (b), (d) y (f). Un comportamiento lineal indica que el perfil de índice de refracción de la guía de onda es de tipo escalón, con cambios bruscos de índice en las fronteras, de forma que se utiliza el método **WKB** inverso [236-238] para reconstruir el perfil de índice de refracción de la guía en función de la profundidad.

En la Fig. 1.22 se presentan los perfiles de índice de refracción obtenidos utilizando el método **WKB** inverso para una irradiación con Flúor a 5 MeV (a), Cloro a 20 MeV (c) y Bromo a 25 MeV (e) sobre Sílice. Así mismo se adjuntan los perfiles en profundidad del poder de frenado electrónico obtenidos mediante el código SRM 2008 [202] para cada una de las irradiaciones en (b), (d) y (f) respectivamente. Se observa en todos los casos como el índice de refracción en la superficie aumenta conforme la fluencia de irradiación es mayor, alcanzándose un máximo alrededor de $n=1.477$. Así mismo se ve que el grosor calculado de la guía para cada uno de los casos presenta un valor muy próximo al rango proyectado estimado mediante SRIM. Por último se observa que la máxima modificación del índice de refracción ocurre en la superficie, donde S_e es máximo, y disminuye progresivamente conforme el poder de frenado electrónico disminuye. Esto corrobora la idea de que es el poder de frenado electrónico el responsable de los cambios de índice de refracción que se miden.

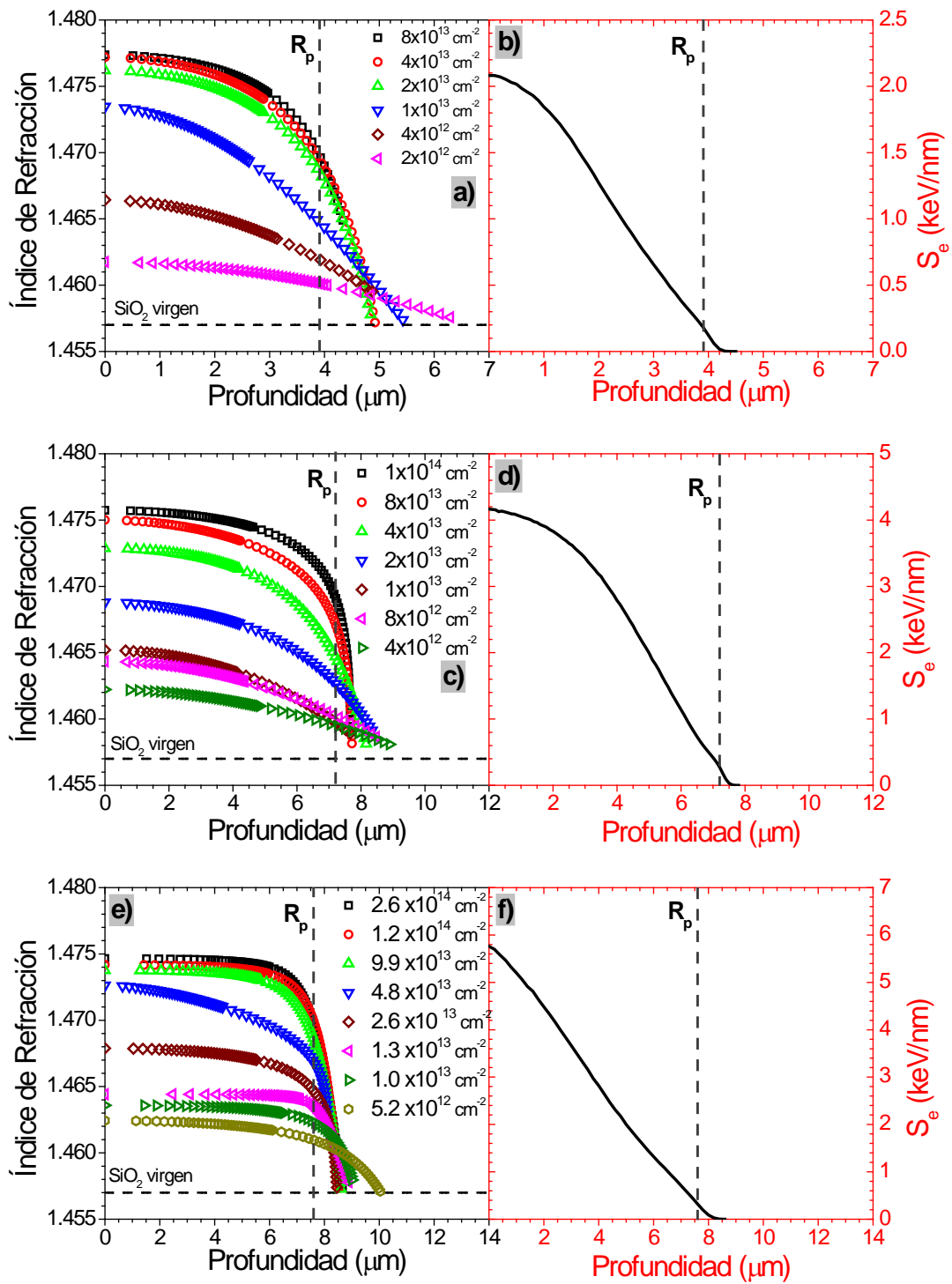


Fig. 1.22 Perfil de índice de refracción en función de la profundidad para irradiaciones de Flúor 5 a MeV (a), Cloro a 20 MeV (c) y Bromo a 25 MeV (e) sobre sílice. En (b), (d) y (f) se muestran los perfiles de poder de frenado electrónico obtenidos con SRIM 2008 para cada una de las irradiaciones respectivamente.

En la Fig. 1.23 se representa el índice de refracción en superficie frente a la fluencia para las irradiaciones en Sílice. Se observa claramente cómo el índice de refracción crece

rápidamente con la fluencia hasta alcanzar un valor de saturación común a todas las irradiaciones lo que se corresponde con un comportamiento Poisson. Esto permite, a través del modelo de campo medio, obtener el radio de una traza de material dañado generada por el impacto de un único ion.

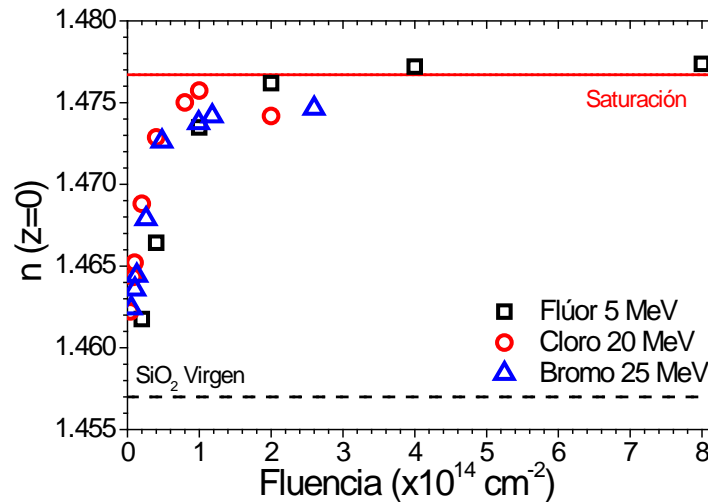


Fig. 1.23 Evolución del índice de refracción en superficie frente a la fluencia para las distintas irradiaciones realizadas en Sílice. La línea roja indica el valor de saturación observado.

1.2.1. Trazas de sílice compactada

En el apartado anterior se ha mostrado cómo el índice de refracción de la Sílice aumenta con la irradiación con iones. Este aumento del índice de refracción está asociado con la compactación y el consiguiente aumento de la densidad de la zona dañada. Los dos modelos utilizados para describir los procesos de daño en Cuarzo son aplicables en el caso de la Sílice. Ambos tienen en común que el impacto de un ion con suficiente energía genera una traza cilíndrica, que en el caso de la Sílice sería de material compactado cuyo índice de refracción es mayor que el del material sin irradiar.

Se puede utilizar la aproximación de campo medio [47,49] para obtener el radio de la traza generada por el impacto de un ion a partir de los perfiles de índice de refracción. El “modelo” asume que el impacto de un ion aislado, sobre la sílice, genera una traza de material compactado que presenta una estructura cilíndrica [50-52] en las primeras micras de su

trayectoria. Podemos describir la guía de onda como una fracción, de grosor z , de material compactado embebido en un volumen de sílice homogénea sin dañar. El área dañada, $\Sigma(z, \phi)$, puede ser descrita por una cinética de tipo Poisson:

$$\Sigma(z, \phi) = 1 - \exp\{-\sigma(z)\phi\} \quad (1.9)$$

donde $\sigma(z) = \pi R^2(z)$ corresponde con el área asociada a una única traza. Asumiendo una sencilla aproximación, se puede escribir el perfil de la constante dieléctrica como:

$$\begin{aligned} \varepsilon(z) &= \varepsilon_0\{1 - \Sigma(z, \phi)\} + \Sigma(z, \phi)\varepsilon_t \\ &= \varepsilon_0 + (\varepsilon_t - \varepsilon_0)\exp\{-\sigma(z)\phi\} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \varepsilon(z) &= \varepsilon_0\{1 - \Sigma(z, \phi)\} + \Sigma(z, \phi)\varepsilon_t \\ &= \varepsilon_0 + (\varepsilon_t - \varepsilon_0)\exp\{-\sigma(z)\phi\} \end{aligned}} \right\} \quad (1.10)$$

donde ε_0 y ε_t corresponden con la constante dieléctrica de la sílice virgen y compactada respectivamente.

Desde un punto de vista microscópico, el índice de refracción refleja las características eléctricas y magnéticas del material:

$$\mathbf{n}(z) = \sqrt{\varepsilon(z)\mu(z)} \rightarrow \varepsilon(z) = \mathbf{n}^2(z) \quad (1.11)$$

siendo $\mu \approx 1$ para materiales no ferro eléctricos como el SiO_2 . A partir de la variación de la constante dieléctrica en superficie, ecuación (1.12), y de la relación de ésta con el índice de refracción, podemos obtener una estimación del radio de la traza generada por el impacto de un ion.

$$\Delta\varepsilon(z = 0) = \frac{(\varepsilon_f - \varepsilon_0)}{\varepsilon_0} \quad (1.12)$$

donde “ n_t ” es el índice de refracción de la traza y corresponde con el índice en superficie, “ ε_0 ” es la constante dieléctrica del material sin dañar y “ ε_f ” es la constante dieléctrica de la traza.

En la Fig. 1.24 se ha representado la evolución, normalizada, de la variación de la constante dieléctrica en la superficie en función de la fluencia de irradiación para los experimentos realizados con Flúor a 5 MeV (\square), Cloro a 20 MeV (\circ) y Bromo a 25 MeV (\triangle). El daño total inducido para una fluencia dada se puede considerar como acumulación del daño individual generado por cada una de las trazas individualmente de modo que los datos se han ajustado mediante una ley de Poisson modificada, [239], expresada en la ecuación (1.13). El ajuste realizado se muestra en la Fig. 1.24 mediante líneas continuas.

$$Y = A(1 - e^{-\sigma\phi}) \quad (1.13)$$

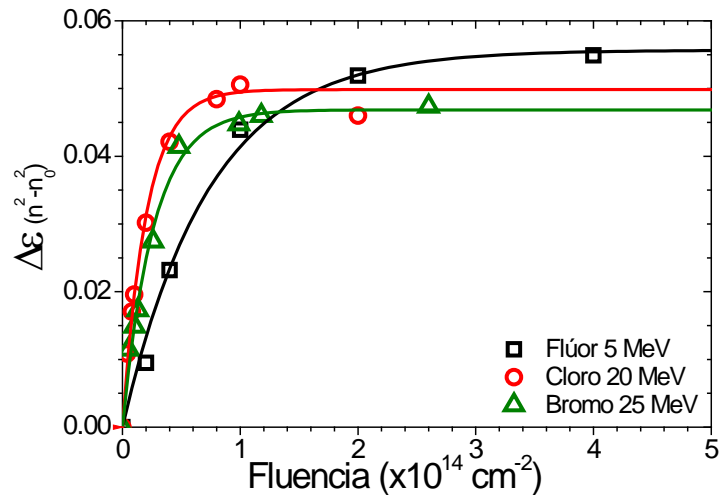


Fig. 1.24 Variación normalizada de la constante dieléctrica, $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_f - \varepsilon_0) / \varepsilon_0$, para las diferentes irradiaciones realizadas, donde ε_0 y ε_f son la constante dieléctrica inicial y final respectivamente.

El parámetro “ σ ” de la ecuación (1.13) utilizada en el ajuste, tiene unidades de área de modo que puede obtenerse un radio de traza ($r = \sqrt{\sigma/\pi}$) puesto que se acepta una estructura cilíndrica de la misma. Los valores obtenidos para el área y el radio de la traza, “ σ ” y “ R ” respectivamente, así como el ion y la energía y el poder de frenado electrónico de la irradiación, E y S_e respectivamente, se muestran en la Tabla 1.7.

Ion	E [MeV]	$S_e(z=0)$ [keV/nm]	σ [nm ²]	R [nm]
Flúor	5	2.1	1.4	0.7
Cloro	20	4.2	4.9	1.2
Bromo	25	5.7	3.8	1.1

Tabla 1.7 Parámetro σ y radio de traza que se deriva de el para las rradiaciones realizadas con Flúor a 5 MeV, Cloro a 20 MeV y Bromo a 25 MeV.

Los datos obtenidos para el radio de las trazas se han comparado con los resultados presentados en trabajos de otros autores y basados en técnicas de medida diferentes como SAX [70]. En la Fig. 1.25 se han representado los valores del radio de la traza obtenidos en este trabajo junto con los datos de la Ref. 70, donde se sugiere que las trazas generadas por el impacto de los iones tienen una estructura compleja formada por un núcleo de sílice compactada rodeada de un halo donde la densidad de defectos es elevada pero no suficiente para compactar el material.

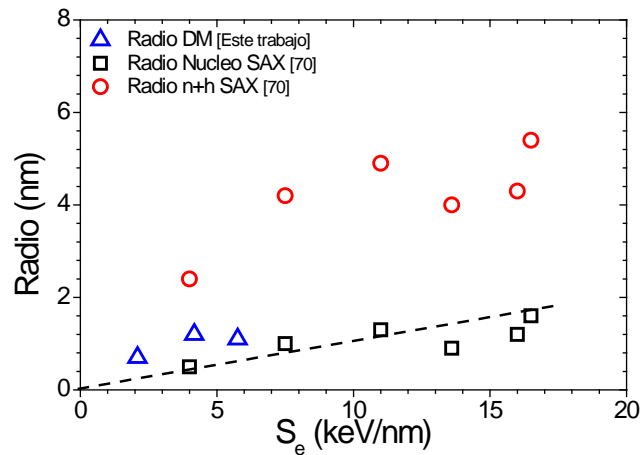


Fig. 1.25 Evolución del radio de traza generada por iones en función del poder de frenado electrónico en superficie obtenidos a partir de la medida de modos oscuros y de medidas con SAX reportadas en [70]

Se observa en la Fig. 1.25 que los datos presentados en este trabajo son muy similares a los valores del núcleo de la traza reportados en la Ref. 70, pero algo más elevados de lo que es de esperar si se supone que el radio del núcleo crece con el poder de frenado electrónico tal y como se desprende de los datos de SAX (línea discontinua). Una explicación puede ser que los valores de traza obtenidos mediante la técnica de modos oscuros no sólo sea el radio del núcleo, sino que incluya una parte del halo. Esto se debería a que la densidad de defectos sería más intensa cerca del núcleo que en el borde del halo de modo que la técnica de acoplo con prisma vería cambios del índice de refracción originados por el halo.

2. Modificaciones inducidas por la irradiación en Cuarzo

Uno de los objetivos de este trabajo es intentar identificar los procesos electrónicos que inducen la aparición de nuevos defectos puntuales inducidos por la irradiación con iones así como los cambios de estructura. Por este motivo se ha estudiado una de las fases cristalinas del SiO_2 y se han comparado los resultados obtenidos en ella con los de la sílice. La fase cristalina escogida es el cuarzo alfa que es una de las formas cristalinas del SiO_2 más comunes y la elección más lógica para llevar a cabo la comparación. En este apartado se presentan los resultados obtenidos al estudiar la evolución de la densidad de centros de color a partir de las medidas de absorción óptica así como los cambios estructurales inducidos por la irradiación con iones y que originan la amorfización del cuarzo utilizando la técnica de Espectroscopía por Retro-Dispersión de Rutherford en configuración de canal (**RBS-C**).

Para determinar las condiciones de irradiación adecuadas en las que el poder de frenado electrónico es máximo en la superficie y mucho mayor que el nuclear se realizaron diferentes simulaciones con el código SRIM 2008 [202] presentándose en la Tabla 2 los principales parámetros de todas las irradiaciones realizadas en muestras de cuarzo para los distintos experimentos: Aparecen los iones utilizados así como su energía y poder de frenado electrónico y nuclear en superficie, el rango proyectado y por último las fluencias mínima y máxima utilizadas. Hay que tener en cuenta que el código SRIM no distingue la estructura cristalina de un material, sólo tiene en cuenta la densidad del mismo. En la Fig. 2 se ha representado el poder de frenado electrónico (líneas continuas) y nuclear (líneas discontinuas) en función de la profundidad obtenidos de las diferentes simulaciones realizadas con SRIM 2008.

Ion	E [MeV]	$S_e(z=0)$ [keV/nm]	$S_n(z=0)$ [keV/nm]	R_p [μm]	Φ (min-max) [iones/ cm^{-2}]
Oxígeno	4	2.1	0.007	3.0	$2 \times 10^{12} - 8 \times 10^{14}$
Oxígeno	13	2.0	0.004	7.3	$1 \times 10^{13} - 8 \times 10^{14}$
Flúor	5	2.5	0.009	3.3	$2 \times 10^{12} - 1 \times 10^{14}$
Flúor	15	2.3	0.003	7.3	$1 \times 10^{13} - 2 \times 10^{14}$
Cloro	10	4.4	0.02	3.9	$2 \times 10^{12} - 3 \times 10^{13}$
Cloro	20	5.0	0.01	6.0	$4 \times 10^{12} - 2 \times 10^{14}$
Bromo	2	1.2	0.6	1.1	$2 \times 10^{12} - 2 \times 10^{14}$
Bromo	5	2.5	0.3	2.4	$2 \times 10^{12} - 1 \times 10^{14}$
Bromo	10	4.2	0.2	3.8	$7 \times 10^{11} - 6 \times 10^{13}$
Bromo	15	5.4	0.1	4.8	$1 \times 10^{12} - 4 \times 10^{13}$
Bromo	25	6.9	0.09	6.3	$1 \times 10^{12} - 2 \times 10^{13}$
Bromo	40	8.3	0.07	8.3	$2 \times 10^{11} - 1 \times 10^{14}$

Tabla 2 Principales parámetros de las irradiaciones realizadas en los distintos experimentos sobre cuarzo donde se muestra el ion utilizado así como su energía y el poder de frenado electrónico y nuclear en superficie además del rango proyectado y de las fluencias mínima y máxima utilizadas.

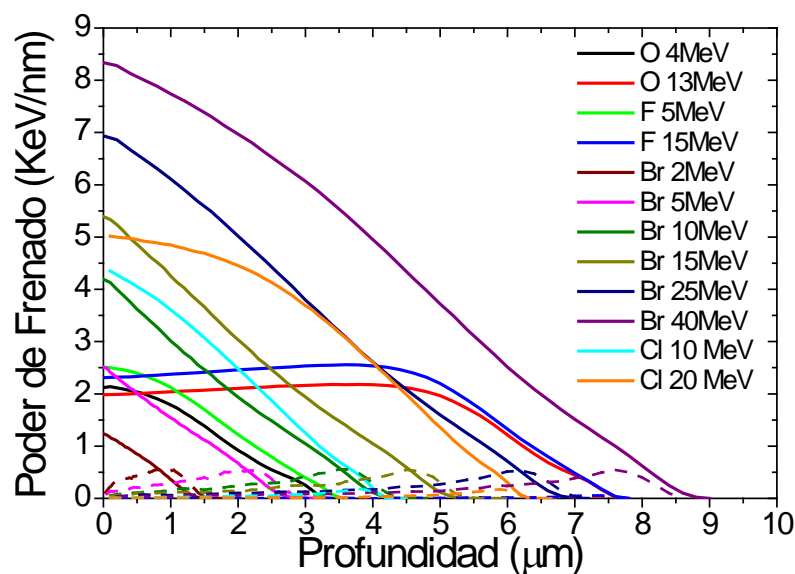


Fig. 2 Poder de frenado electrónico (líneas continuas) y nuclear (líneas discontinuas) obtenidos mediante el código SRIM 2008 que proporciona una estimación de la energía depositada por los iones en función de la profundidad.

2.1. Evolución de la absorción óptica

En este apartado se presentan los resultados obtenidos al estudiar los cambios de absorción óptica inducidos en muestras de cuarzo al ser irradiadas con diferentes iones a varias energías. Las condiciones experimentales que se escogieron son las mismas que se usaron en las irradiaciones de las muestras de sílice y los parámetros más importantes se pueden encontrar en la Tabla 2.

En las Fig. 2.1 se muestran las series de espectros de densidad óptica obtenidas de muestras de cuarzo irradiadas con iones de Bromo a 2 MeV (a), a 5 MeV (b), a 10 MeV (c), a 15 MeV (d), a 25 MeV (e) y a 40 MeV (f); por último en la Fig. 2.2 se han representado los espectros de densidad óptica de las irradiaciones con iones de Flúor a 5 MeV (a) e iones de Cloro a 10 MeV (b) y a 20 MeV (c). En todos los casos se observa que la densidad óptica aumenta al incrementarse la fluencia de irradiación y parece no alcanzarse la saturación con las fluencias utilizadas. Por otro lado se ve que para las fluencias más bajas de cada serie, existe un único pico bien definido situado alrededor de 7.6 eV; conforme aumenta la fluencia de irradiación aparecen nuevos picos en 5 y 6 eV aproximadamente lo que confirma la creación de nuevos centros de color que antes no se encontraban en el material. Al igual que ocurría en la sílice, estos picos son en realidad un conjunto de bandas gaussianas solapadas que conforman el espectro observado. Por último, una mayor energía de irradiación conlleva que la densidad óptica aumente más rápidamente y alcance valores más elevados tal y como se observa en las distintas gráficas.

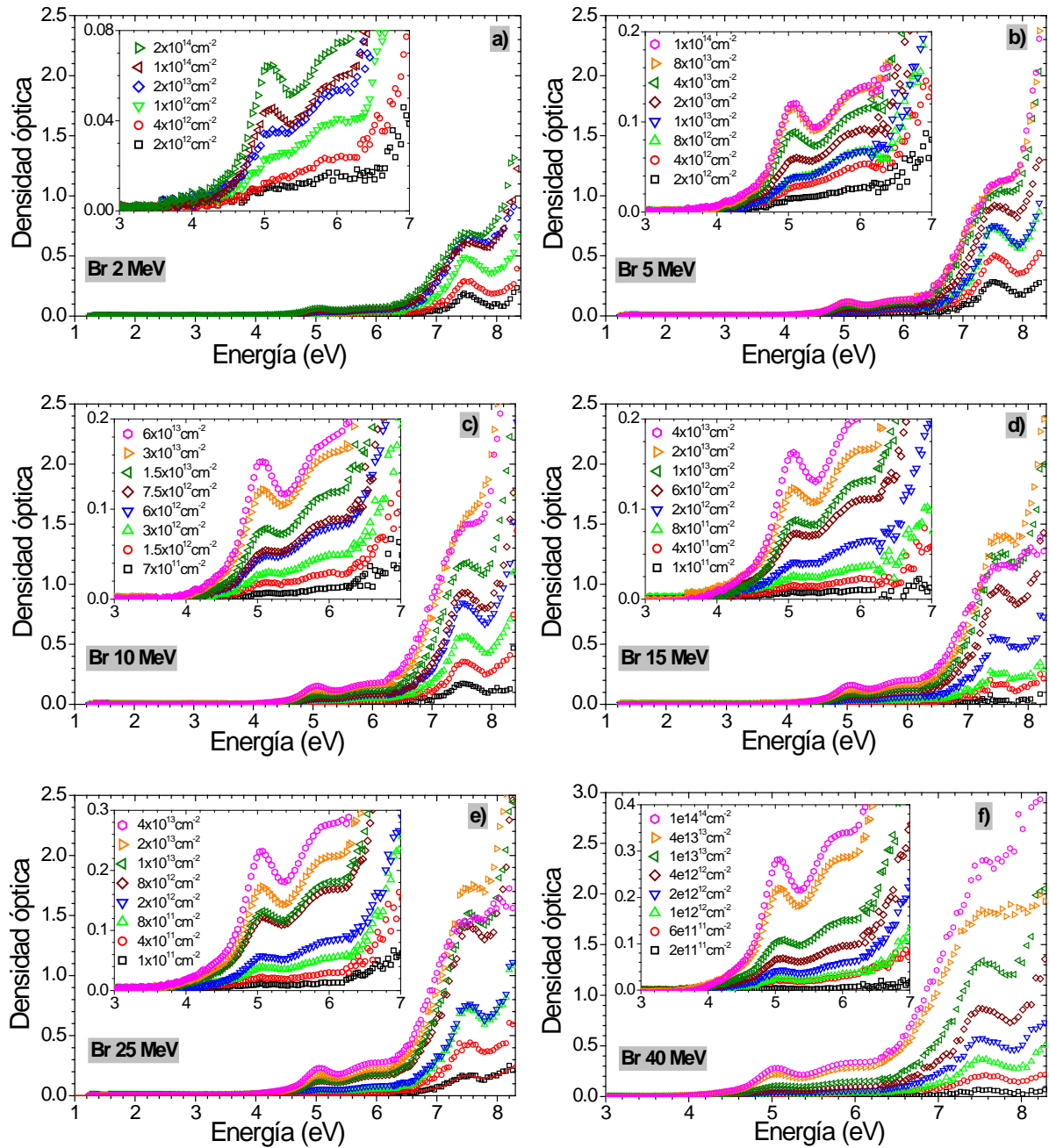


Fig. 2.1 Series de espectros de densidad óptica medidos en muestras de cuarzo irradiadas con Bromo a 2 MeV (a), a 5 MeV (b), a 10 MeV (c), a 15 MeV (d), a 25 MeV (e) y a 40 MeV (f) en los que se ha sustraído la contribución del sustrato sin irradiar. Se observan tres picos situados en 5 eV, 5.8 eV y 7.5 eV aproximadamente.

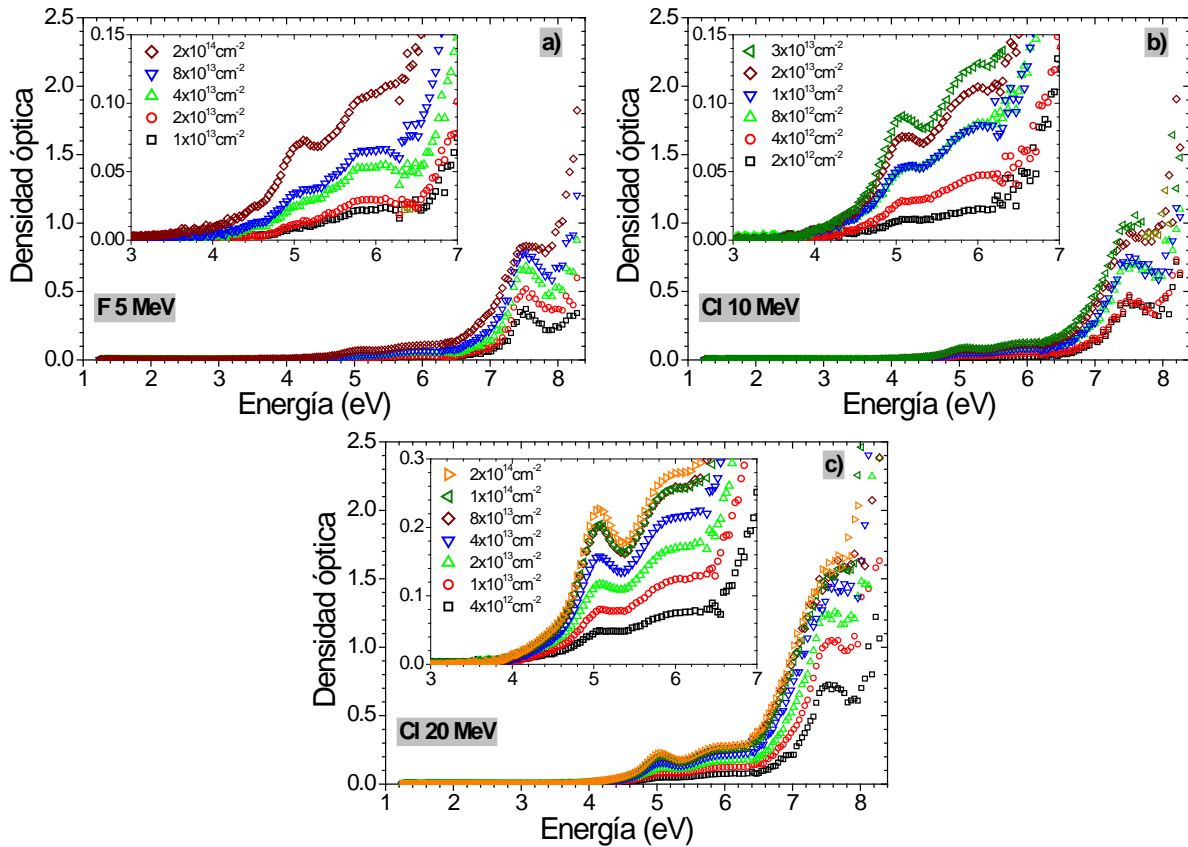
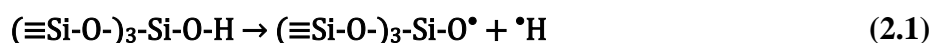


Fig. 2.2 Series de espectros de densidad óptica medidos en muestras de cuarzo irradiadas con Flúor a 5 MeV (a), Cloro a 10 MeV (b) y a 20 MeV (c) en los que se ha sustraído la contribución del sustrato sin irradiar. Se observan tres picos situados en 5 eV, 5.8 eV y 7.5 eV aproximadamente.

2.1.1. Descomposición de los espectros

La bibliografía existente relativa a los defectos en cuarzo es menos extensa si la comparamos con la que se encuentra sobre sílice. Desde los años 50 se conoce la existencia de centros E' en cuarzo- α [229] y desde entonces se han estudiado múltiples estructuras de este defecto que presentan señales características en medidas de Resonancia Electrónica Paramagnética (RPE) [229,242]. Esta misma técnica ha proporcionado pruebas de la existencia de centros NBOH-C en regiones de cuarzo amorfizado previamente [207,208] originados a partir de la radiólisis de los grupos hidroxilos:



Para estudiar la densidad de centros de color en las muestras de cuarzo se han descompuesto los espectros de densidad óptica en diferentes bandas gaussianas, las mismas que las utilizadas en el análisis de las muestras de sílice, existiendo varios motivos que apoyan esta elección. El primero es la similitud de los espectros obtenidos en las muestras de cuarzo y sílice irradiadas que sugieren la presencia del mismo tipo de centros absorbentes. Por otro lado, existen estudios de Resonancia Paramagnética Electrónica que muestran la existencia de defectos comunes en ambos materiales [243,244] y finalmente trabajos ópticos realizados en cuarzo y sílice muestran que ambos materiales tienden a una estructura similar al ser irradiados con la suficiente fluencia [229]. Para confirmar que la elección de las bandas era la más correcta si hicieron diferentes pruebas tratando de ajustar los espectros variando el número de bandas y su posición, obteniéndose el mejor resultado con las bandas utilizadas previamente en sílice.

En la Tabla 2.1 se muestran los parámetros de las bandas gaussianas utilizadas en la descomposición de los espectros de densidad óptica de las muestras de cuarzo irradiadas. Se ha considerado que dichas bandas se encuentran asociadas a los mismos defectos que en sílice por lo que se ha utilizado el mismo factor de oscilador en la ecuación de Smakula para obtener la densidad de centros de color a partir de dichas bandas.

	NBOHC	ODC-II	E'	NBOHC	Banda Extra	ODC-I
Posición (eV)	4.8	5	5.8	6.8	7.3	7.6
FWHM (eV)	1-1.2	0.35-0.4	0.8-0.9	1.8	0.6	0.5
<i>f</i>	0.05	0.15	0.15	0.05	--	0.4

Tabla 2.1 Parámetros de las bandas de absorción utilizadas para la descomposición gaussiana de los espectros de absorción medidos. Se muestran la posición donde se encuentra centrado cada banda, la anchura a media altura (FWHM) y la fuerza de oscilador. La primera línea de la tabla corresponde con los defectos asociados a cada banda y aceptados comúnmente.

En la Fig. 2.3 se muestra un ejemplo de descomposición gaussiana de un espectro de densidad óptica correspondiente con una irradiación con iones de Bromo 15 MeV y una fluencia de 2×10^{13} iones/cm² sobre una muestra de cuarzo donde aparecen las seis bandas gaussianas utilizadas para la descomposición así como la función de Urbach utilizada para describir el borde de absorción.

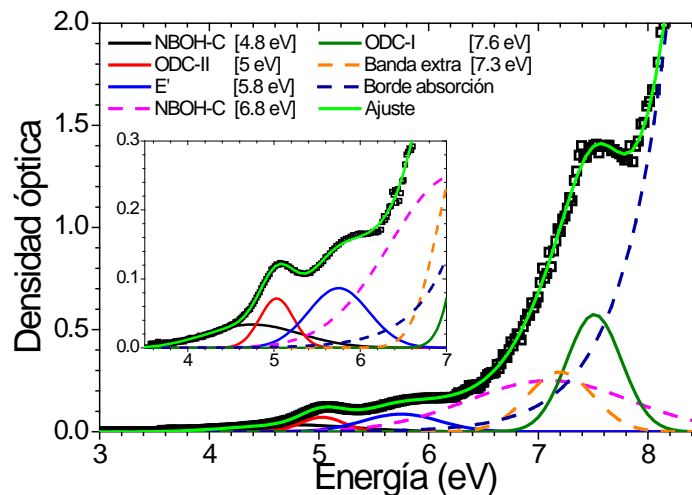


Fig. 2.3 Descomposición gaussiana de un espectro de absorción tomado en una muestra de cuarzo irradiada con Bromo a 15 MeV y una fluencia de 2×10^{13} iones/cm⁻².

A continuación se muestra la evolución del área de las bandas gaussianas, producto de la intensidad por la anchura a media altura (**FHWM**), en función de la fluencia de irradiación. En la Fig. 2.4 se muestran los datos correspondientes con las irradiaciones con iones de Bromo a 2 MeV (a), a 5MeV (b), a 10 MeV (c), a 15 MeV (d), a 25MeV (e), a 40 MeV (f); en la Fig. 2.5 se han representado los datos obtenidos al irradiar con iones de Flúor a 5 MeV (a) y Cloro a 10 MeV (b) y 20 MeV (c). Se observa que el comportamiento general de todos los centros de color es similar al obtenido en las irradiaciones de las muestras de sílice. El área de las bandas crece rápidamente para las fluencias más bajas y, en la mayoría de los casos, alcanza un cierto valor de saturación. Los casos en los que no se alcanza la saturación parece que no se han irradiado con suficiente fluencia y la evolución de los datos indica que con fluencias más elevadas el área de las bandas terminaría por alcanzar un máximo.

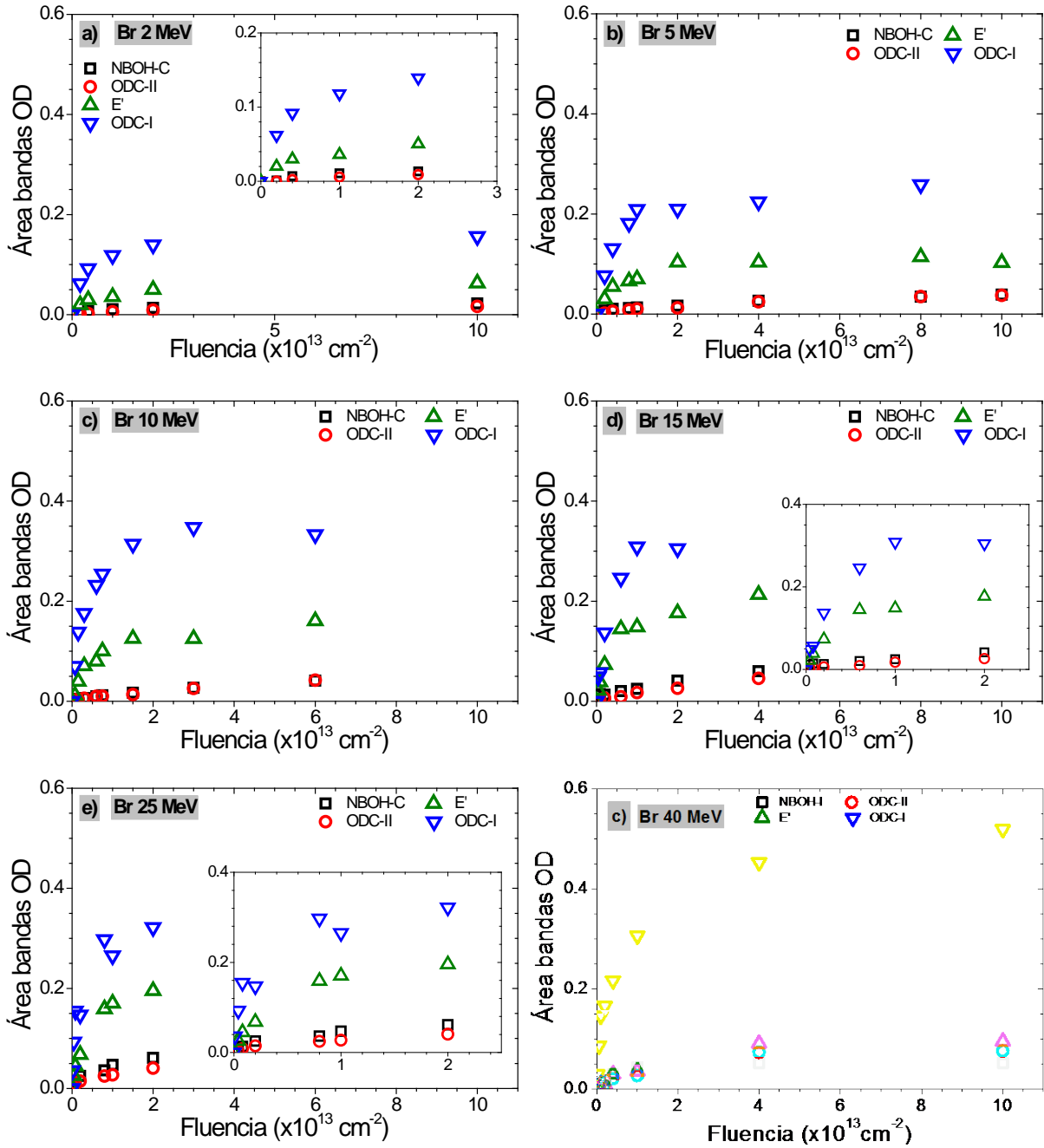


Fig. 2.4 Evolución con la fluencia del área de las bandas gaussianas obtenidas de la descomposición de los espectros de densidad óptica para las irradiaciones con iones de Bromo a 2 MeV (a), a 5 MeV (b), a 10 MeV (c), a 15 MeV (d), a 25 MeV (e) y a 40 MeV (f) en muestras de cuarzo.

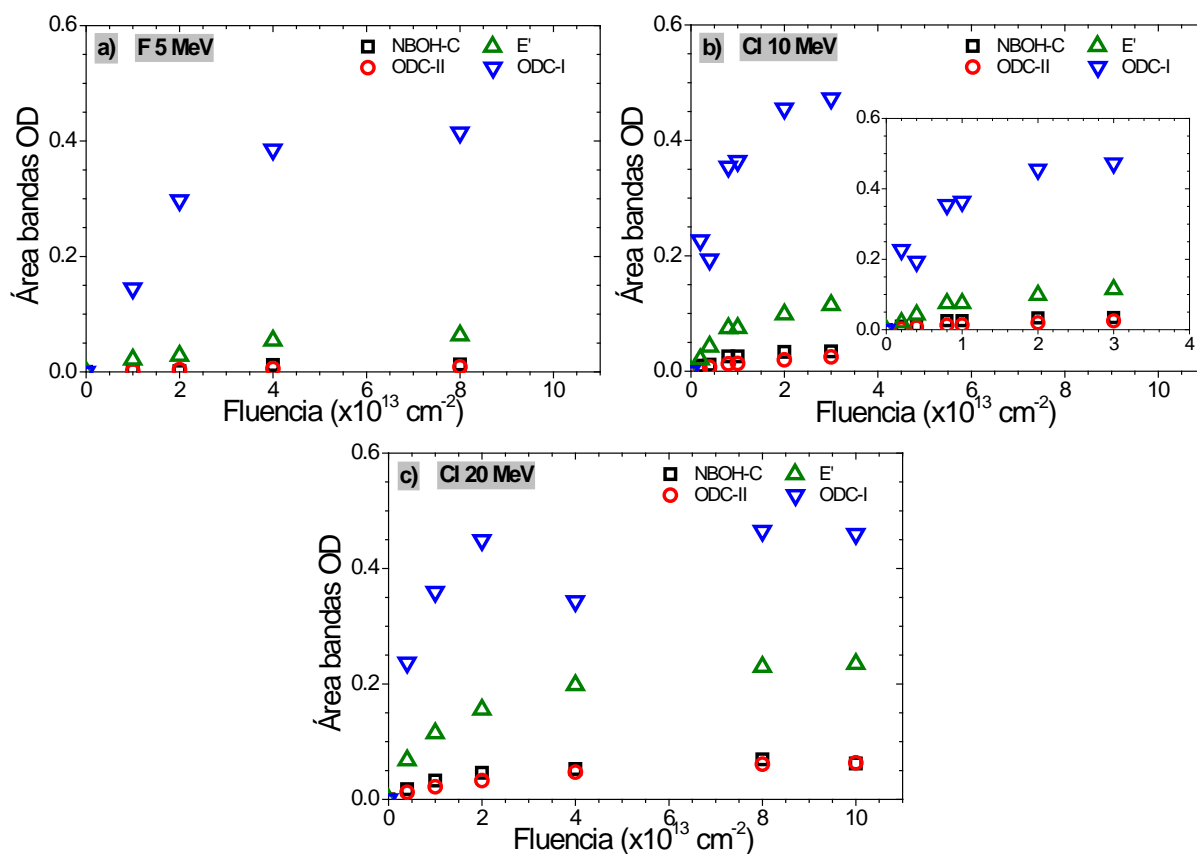


Fig. 2.5 Evolución con la fluencia del área de las bandas gaussianas obtenidas de la descomposición de los espectros de densidad óptica para las irradiaciones con iones de Flúor a 5 MeV (a) y con iones de Cloro a 10 MeV (b) y a 20 MeV (c) en muestras de cuarzo.

2.1.2. Densidad de centros de color

A partir de los datos de Anchura a Media Altura (**FHWM**) e intensidad máxima de las bandas de absorción obtenidas de la descomposición de los espectros de absorción, se utiliza la ecuación de Smakula [207], ecuación (1.2), para obtener la densidad de centros de color por unidad de área existentes en las muestras después de la irradiación. Dada la falta de bibliografía relativa a los defectos puntuales en muestras de cuarzo irradiado, se ha utilizado el mismo factor de oscilador para los diferentes defectos que en el análisis realizado en sílice y por tanto los resultados mostrados aquí deben ser verificados por futuros estudios.

En las Fig. 2.6 se muestra la evolución de la densidad de centros de color por unidad de área en función de la fluencia para las irradiaciones realizadas con iones de Bromo a 2 MeV (a),

a 5 MeV (b), a 10 MeV (c) y a 15 MeV (d); en la Fig. 2.7 los datos correspondientes con las irradiaciones con Bromo a 25 MeV (a), a 40 MeV (b) y con iones de Flúor a 5 MeV (c) e iones de Cloro a 10 MeV (d) y 20 MeV (e). En todos los casos hay un incremento muy rápido en el número de centros para las fluencias iniciales que termina alcanzando un valor de saturación. Cuanto menor es la energía de los iones menor es da densidad máxima de centros alcanzada y mayor es la fluencia necesaria para alcanzar ese valor de saturación. Los datos de la densidad de centros de color fueron ajustados mediante una ley Poisson (líneas continuas en las Fig. 2.6 y Fig. 2.7) dada por la ecuación (1.3) al igual que los datos correspondientes a la sílice.

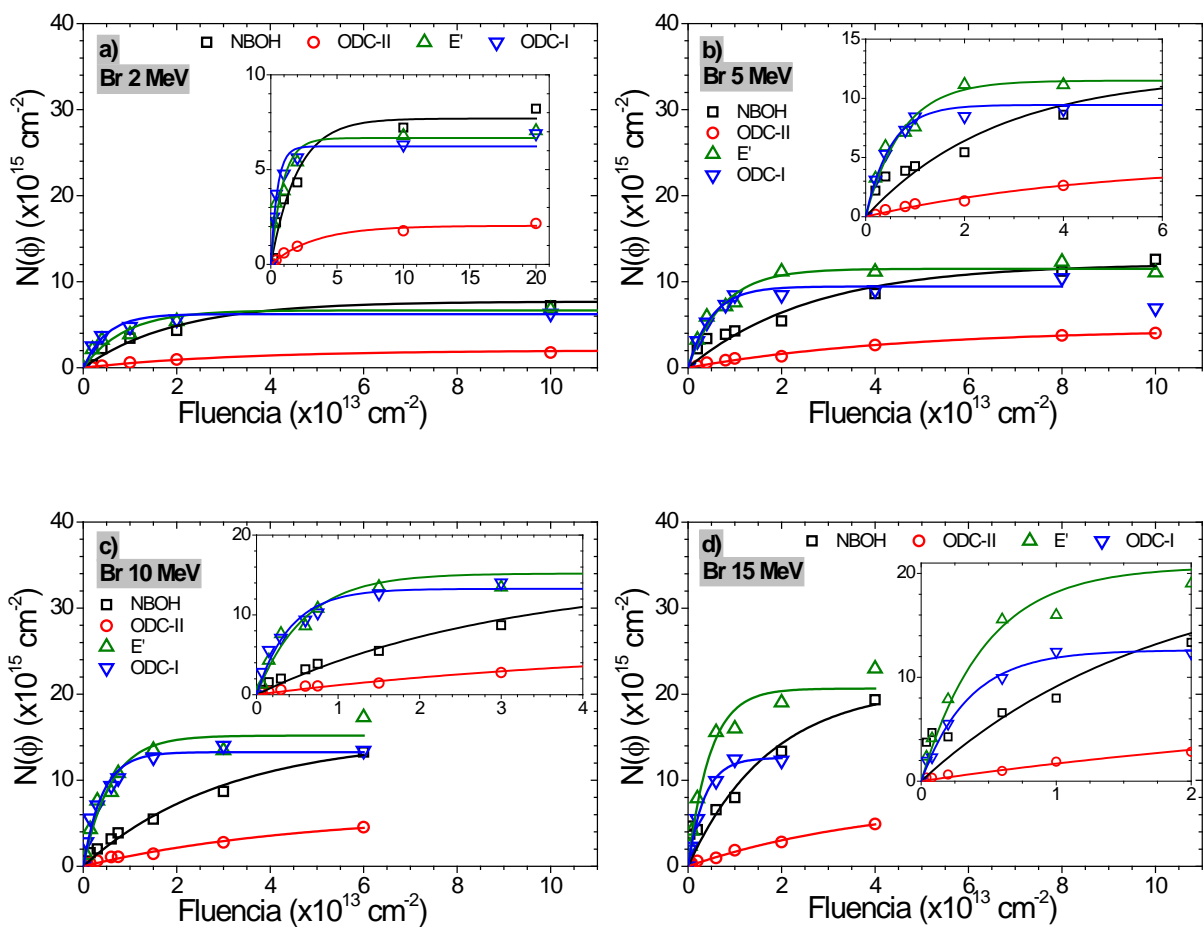


Fig. 2.6 Evolución de la densidad de centros de color en función de la fluencia para las irradiaciones realizadas en muestras de cuarzo con iones Bromo a 2 MeV (a), a 5 MeV (b), a 10 MeV (c) y a 15 MeV (d). Las líneas continuas corresponden con un ajuste Poisson realizado de los datos.

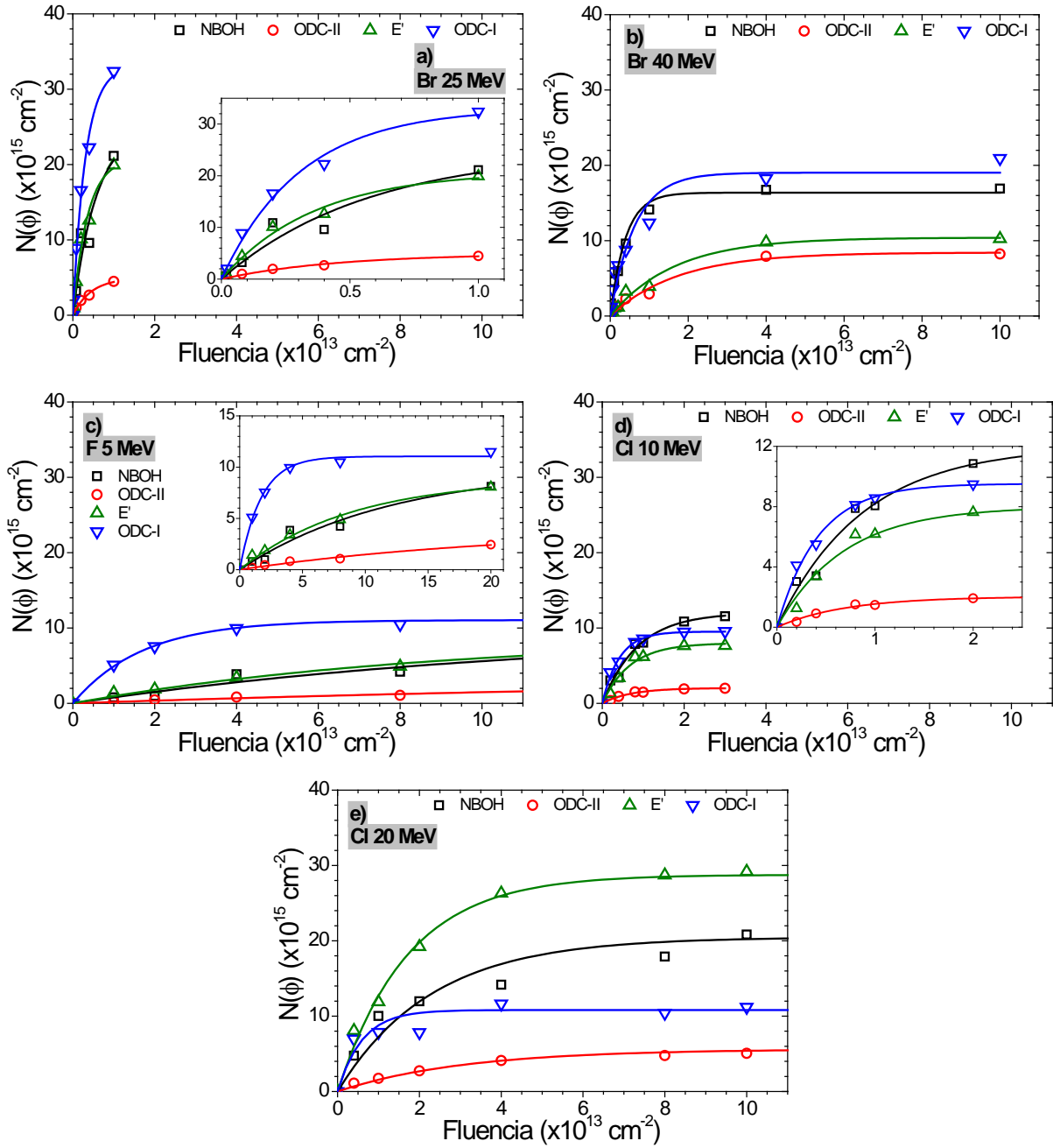


Fig. 2.7 Evolución de la densidad de centros de color en función de la fluencia para las irradiaciones realizadas en muestras de cuarzo con iones Bromo a 15 MeV (a), a 25 MeV (b) y a 40 MeV (c), Flúor a 5 MeV (a) e iones de Cloro a 10 MeV (b) y 20 MeV (c). Las líneas continuas corresponden con un ajuste Poisson realizado de los datos.

En la Tabla 2.2 se muestran la densidad de saturación por unidad de área, N_s , así como la sección eficaz, σ , obtenidos de los ajustes Poisson realizados. Los valores de crecimiento inicial de los centros de color, κ , que se deriva de ellos se presentan en la Tabla 2.3.

E [MeV]	NBOHC		ODC-II		E'		ODC-I	
	N_s [$\times 10^{15} \text{cm}^{-2}$]	σ [nm^2]	N_s [$\times 10^{15} \text{cm}^{-2}$]	σ [nm^2]	N_s [$\times 10^{15} \text{cm}^{-2}$]	σ [nm^2]	N_s [$\times 10^{15} \text{cm}^{-2}$]	σ [nm^2]
Br 2	7.7 ± 0.4	5.1 ± 0.8	2.1 ± 0.1	3.0 ± 0.4	6.7 ± 0.4	11 ± 2	6.2 ± 0.3	20 ± 4
Br 5	12.1 ± 0.9	3.8 ± 0.8	4.5 ± 0.3	2.2 ± 0.3	11.5 ± 0.4	14 ± 2	9.4 ± 3	20 ± 3
Br 10	15 ± 1	3.3 ± 0.6	6.2 ± 0.9	2.2 ± 0.6	15.2 ± 0.8	17 ± 3	13.3 ± 0.5	24 ± 3
Br 15	21 ± 4	5.7 ± 3	8 ± 1	2.4 ± 7	20.7 ± 0.9	21 ± 4	12.6 ± 0.3	28 ± 3
Br 25	19 ± 3	17 ± 6	4.4 ± 0.6	13 ± 4	20.8 ± 0.8	23 ± 4	11.7 ± 0.9	59 ± 9
Br 40	16.4 ± 0.9	24 ± 5	8.4 ± 0.4	5.8 ± 0.9	10.4 ± 0.5	6.1 ± 0.8	19 ± 2	16 ± 3
F 5	10 ± 2	0.2 ± 0.3	4 ± 1	0.5 ± 0.2	8.9 ± 0.6	1.2 ± 0.2	11.0 ± 0.2	5.9 ± 0.5
Cl 10	12.0 ± 0.7	11 ± 2	2.0 ± 0.8	14 ± 2	8.0 ± 0.4	15 ± 2	9.5 ± 0.2	24 ± 2
Cl 20	20.5 ± 2	4.4 ± 0.9	5.6 ± 0.3	3.2 ± 0.5	28.8 ± 0.6	5.8 ± 0.4	10.8 ± 0.7	17 ± 5

Tabla 2.2 Valores de densidad de saturación y sección eficaz de creación de centros de color, N_s y σ respectivamente, obtenidos mediante los ajustes Poisson.

E [MeV]	NBOHC	ODC-II	E'	ODC-I
	κ ($\times 10^2$)	κ ($\times 10^2$)	κ ($\times 10^2$)	κ ($\times 10^2$)
Br 2	3.8 ± 0.9	0.6 ± 0.1	8 ± 2	13 ± 3
Br 5	4.6 ± 0.8	1.0 ± 0.2	16 ± 2	19 ± 3
Br 10	4.9 ± 1	1.3 ± 0.5	26 ± 5	32 ± 5
Br 15	12 ± 4	1.9 ± 0.6	44 ± 9	36 ± 5
Br 25	30 ± 10	6 ± 2	48 ± 7	70 ± 10
Br 40	40 ± 10	4.8 ± 0.9	6.3 ± 0.9	30 ± 9
F 5	0.3 ± 0.3	0.2 ± 0.1	0.7 ± 0.3	5.8 ± 0.7
Cl 10	14 ± 2	2.9 ± 0.5	12 ± 2	23 ± 2
Cl 20	9 ± 2	1.8 ± 0.4	12 ± 2	18 ± 7

Tabla 2.3 Ritmo de crecimiento inicial de centros de color calculados a partir de N_s y σ obtenidos de los ajustes Poisson.

En la Fig. 2.8 se muestra la sección eficaz de creación de centros de color, σ , en función de la energía total para la serie de irradiaciones con iones de Bromo (a) y con otros iones (b);

también se muestran esos mismos datos en función del poder de frenado electrónico en superficie (c) y (d) respectivamente. A diferencia de lo que ocurría en la sílice, ahora la sección eficaz presenta una evolución muy constante con el incremento de la energía de los iones y del poder de frenado electrónico en superficie. Se observa, sin embargo, una ligera pendiente positiva en los centros E' y ODC-I. El cuarzo parece no presentar un valor umbral para σ tal y como ocurría en la sílice.

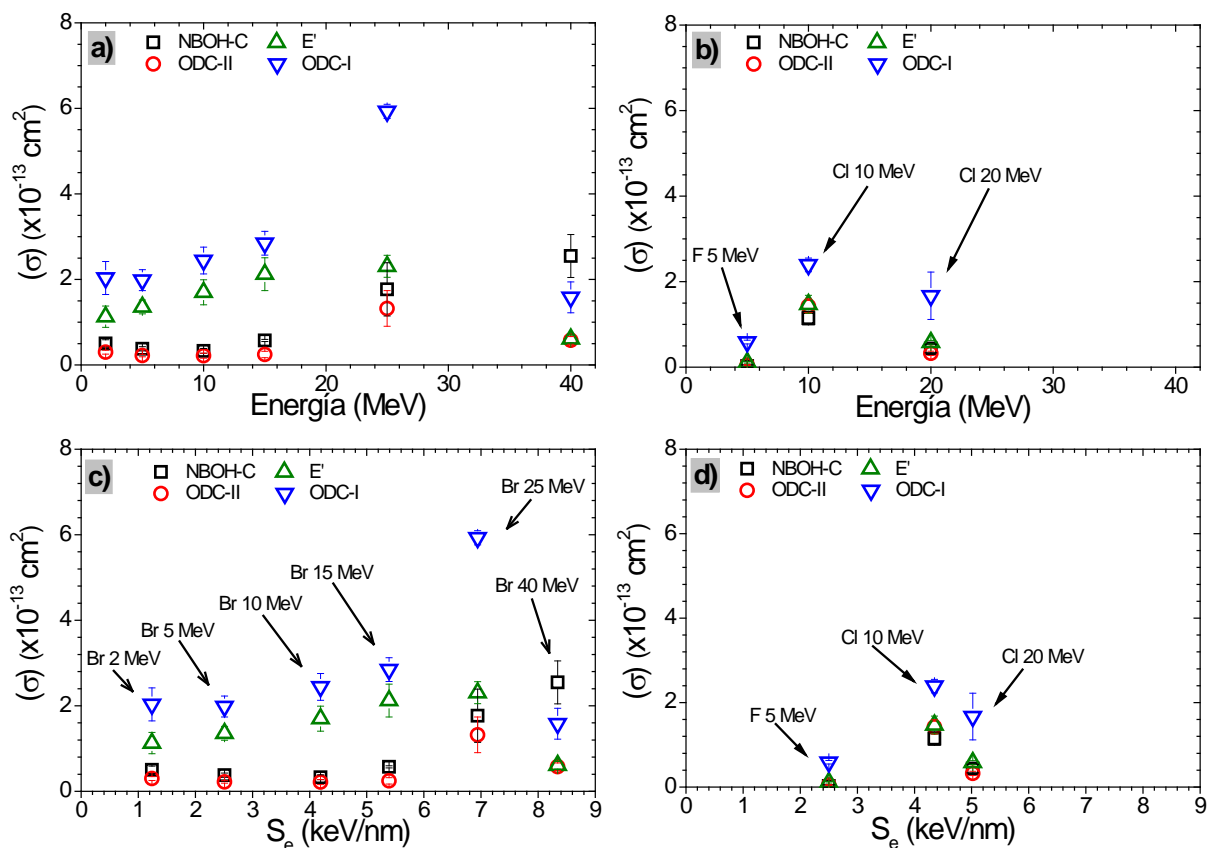


Fig. 2.8 Evolución de la sección eficaz, σ , de los centros de color en función de la energía total para la serie de irradiaciones con iones de Bromo (a) y con otros iones (b); también se muestran esos mismos datos en función del poder de frenado electrónico en superficie (c) y (d) respectivamente. NBOH-C (\square), ODC-II (\circ), E' (\triangle) y ODC-I (∇).

Al igual que con la sílice, se realizaron dos irradiaciones con iones de Bromo a 40 MeV y diferentes corrientes, 4nA (flujo $\approx 10^9$ iones/cm²·s) y 40 nA (flujo $\approx 10^{10}$ iones/cm²·s), con el objetivo de descartar un “annealing” inducido por un incremento en la temperatura durante la irradiación. En la Fig. 2.9 se muestra la evolución de la densidad de centros de color y se observa, tal y como ocurría con la sílice, que no existe un efecto apreciable de la corriente de

irradiación en la generación de defectos salvo para los centros E' que muestran un valor significativamente más bajo cuando la corriente de irradiación es mayor. El mismo mecanismo utilizado en la sílice para explicar este comportamiento explicaría el resultado mostrado en la Fig. 2.9.

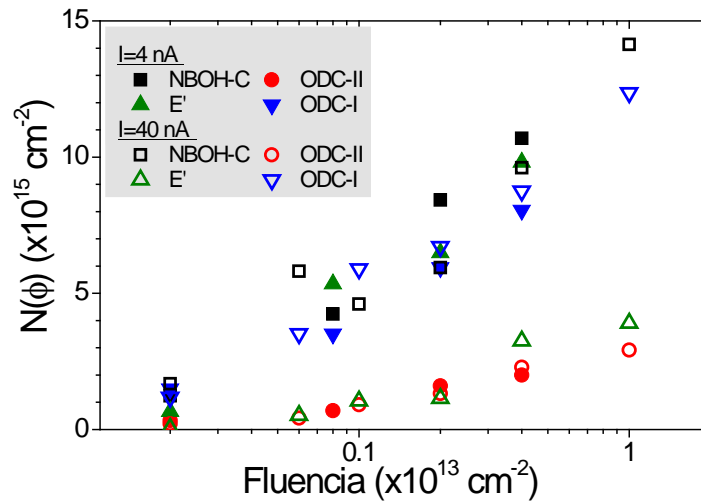


Fig. 2.9 Evolución de la densidad de centros de color para el cuarzo en función de la fluencia de irradiación para dos irradiaciones realizadas con iones de Bromo a 40 MeV y diferentes corrientes de irradiación.

El valor de saturación, N_s , alcanzado por la densidad de centros de color por unidad de área en función de la energía total de los iones y en función del poder de frenado electrónico en superficie se muestran en la Fig. 2.10 (a) y (c) para la serie de irradiaciones con iones de Bromo y para otros iones en (c) y (d) respectivamente. Se ve que, para la serie del Bromo, el número máximo de defectos generados por unidad de área aumenta conforme los iones son más energéticos. En los 10 MeV se alcanza un máximo para todos los defectos menos para los ODC-I que parecen seguir creciendo. Por otro lado, en 40 MeV se observa un decaimiento de los centros E', justificado anteriormente por un incremento de la temperatura. Centrando ahora la atención en los iones más ligeros, Flúor y Cloro, se observa que los centros ODC-I y II parecen ser aproximadamente constantes con el aumento de la energía mientras que los centros E' y NBOH-C aumentan al incrementarse la energía de irradiación. Considerando la masa de los iones, a igualdad de energía los más ligeros presentan un nivel de saturación ligeramente mayor que los más pesados.

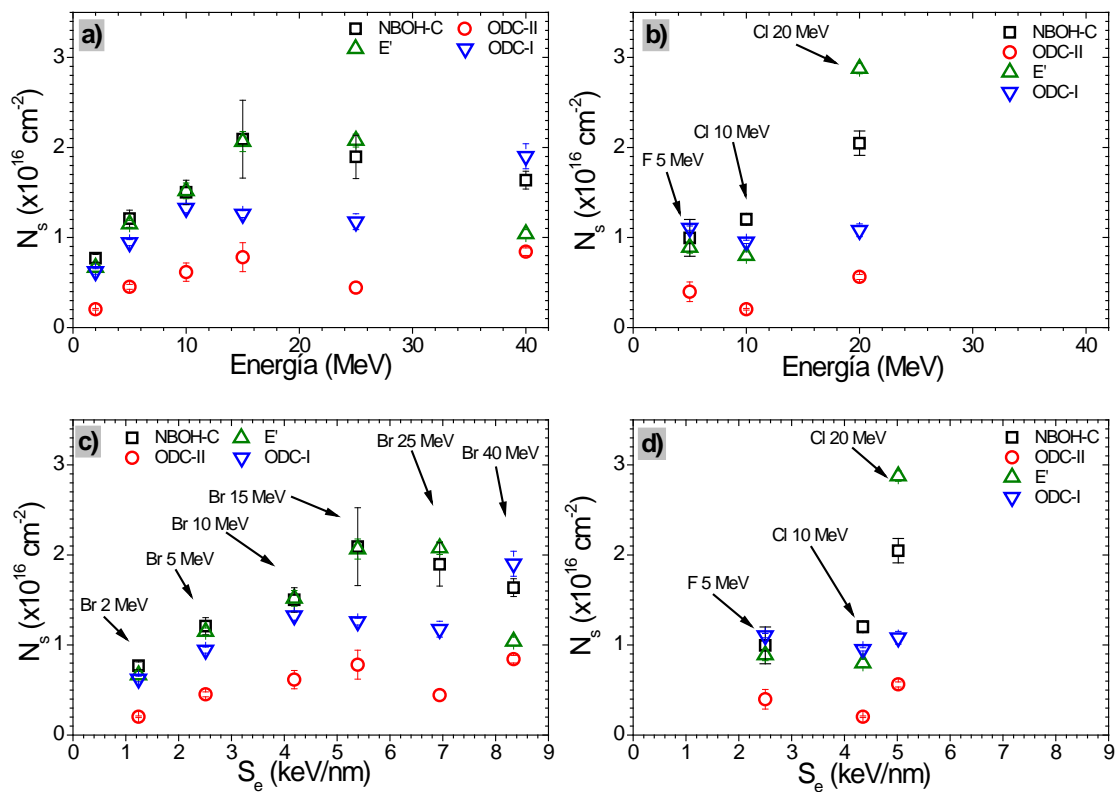


Fig. 2.10 Evolución de la saturación de la densidad de centros de color por unidad de área, N_s , en función de la energía total de los iones para la serie de irradiaciones con Bromo (a) y con Flúor y Cloro (b); también se muestran estos mismos datos en función del poder de frenado electrónico en superficie (c) y (d) respectivamente para los defectos: NBOH-C (\square), ODC-II (\circ), E' (\triangle) y ODC-I (∇) en muestras de cuarzo.

Al igual que se hizo en la sílice, para poder comparar los datos de las diferentes irradiaciones hay que tener en cuenta que tienen una penetración en el material diferente puesto que los iones más energéticos penetran más en el volumen y no es correcto comparar el nivel de saturación de centros de color por unidad de área. En la Fig. 2.11 se muestra la saturación de los centros de color por unidad de volumen en función de la energía total de los iones para la serie de irradiaciones con Bromo (a) y con Flúor y Cloro (b). Ahora se observa una disminución constante en el valor de N_s / R_p con el incremento de la energía de los iones para todos los centros de color menos los ODC-II en el caso de las irradiaciones con Bromo. Las irradiaciones con iones más ligeros muestran una mayor diversidad de comportamientos dado que la densidad de los centros E' parece crecer con la energía de irradiación mientras que los ODC-I disminuyen. Por otro lado los centros ODC-II y NBOH-C no presentan grandes variaciones.

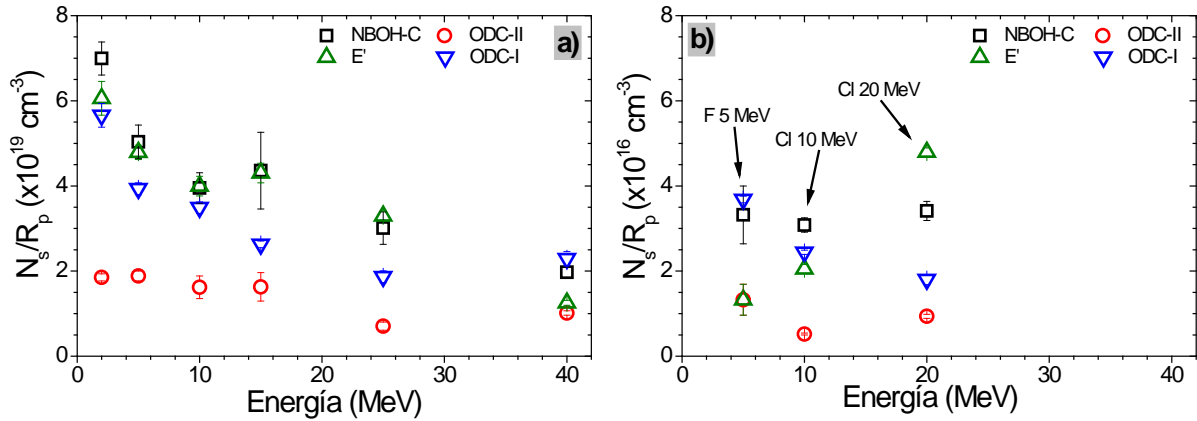


Fig. 2.11 Evolución de la densidad máxima de centros de color por unidad de volumen en función de la energía total de los iones para la serie de irradiaciones con Bromo (a) y con Flúor y Cloro (b) para los centros: NBOHC (\square), ODC-II (\circ), E' (\triangle) y ODC-I (∇) para las irradiaciones realizadas en cuarzo.

A partir de la sección eficaz y del nivel de saturación de la densidad de centros de color se deriva el ritmo inicial de creación de centros de color, κ , que se representa en la Fig. 2.12 frente a la energía total de los iones y al poder de frenado electrónico en superficie para las irradiaciones realizadas con Bromo (a) y (c) respectivamente así como con iones de Flúor y Cloro (b) y (d) respectivamente. Lo primero que destaca es que el ritmo de creación de centros es muy inferior al que se obtiene en sílice, Fig. 1.12, lo que indica que una menor presencia de impurezas y precursores contribuye a una mayor resistencia del material frente a la coloración inducida por la irradiación con iones. Por otro lado se observa que existe una diferencia en el ritmo de creación de centros para los diferentes tipos de ion a pesar de que su poder de frenado electrónico en superficie o su energía sea similar y al igual que ocurría con la sección eficaz, esta diferencia es menor que la observada en la sílice.

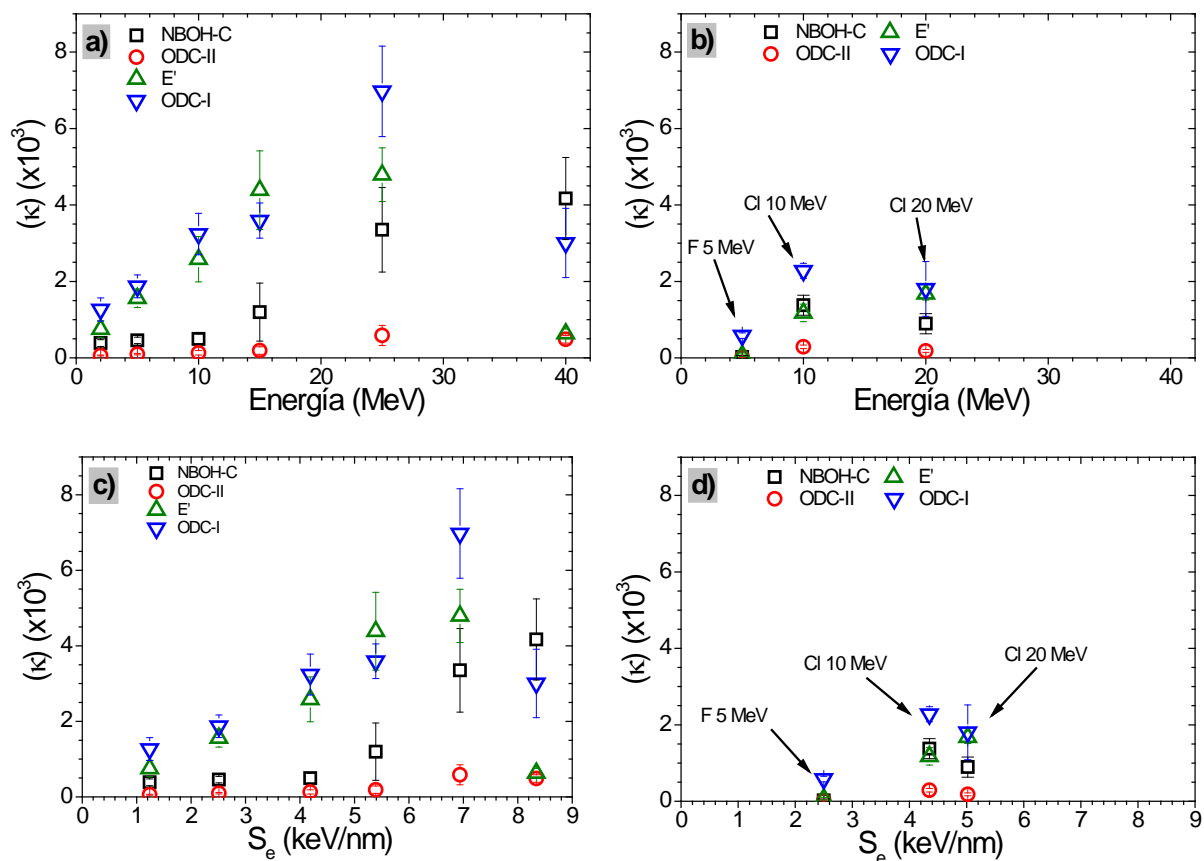


Fig. 2.12 Ritmo inicial de creación de centros de color en función de la energía total y del poder de frenado electrónico en superficie para las irradiaciones realizadas con Bromo (a) y (c) respectivamente así como con iones de Flúor y Cloro (b) y (d) respectivamente para los centros: NBOHC (\square), ODC-II (\circ), E' (\triangle) y ODC-I (∇) para las irradiaciones realizadas en cuarzo.

Centrando la atención en la serie de irradiaciones con iones de Bromo se observan claramente dos comportamientos bien diferenciados dependiendo del defecto que se considere. Por un lado, el ritmo inicial de creación de centros crece de forma continua con la energía hasta los 25 MeV para los defectos E' y ODC-I mientras que permanece constante para los NBOH-C y ODC-II hasta los 15 MeV, momento en el que comienza a aumentar con la energía. Esto proporciona un valor de $\kappa \approx 1000$ centros / impacto, muy similar al valor que se obtenía en la sílice. Por otro lado, implica la existencia un valor umbral del poder de frenado electrónico en superficie para los ODC-II y NBOH-C situado alrededor de los 4 keV / nm. Por otro lado se ve un descenso muy brusco κ para la irradiación con Bromo 40 MeV para todos los defectos menos para los NBOH-C. Al igual que en la sílice, esa disminución en el ritmo de creación de defectos no puede ser asociado con un incremento de la temperatura puesto que se ha mostrado

que solo los centros E' se ven afectados. Si se observan ahora las figuras correspondientes a las irradiaciones con iones más ligeros se ve que el ritmo de creación es inferior que para las irradiaciones con Bromo a energías similares.

2.1.3. Borde de absorción

El cuarzo sin irradiar presenta un borde de absorción estimado en 9.5 - 11 eV [245] y se encuentra fuera del rango de medida de los equipos utilizados en este estudio. Los espectros de densidad óptica obtenidos de las muestras de cuarzo presentados en el apartado III.2.1 muestran cómo el borde de absorción no se detecta para las fluencias más bajas, $\phi < 10^{11} \text{cm}^{-2}$, en ninguna de las irradiaciones. Conforme aumenta la fluencia de irradiación el borde se hace visible y se va desplazando hacia energías más bajas al ir aumentando la fluencia, lo que indica que se está produciendo un aumento del desorden estructural de la red cristalina del cuarzo.

La evolución del borde de absorción del cuarzo, extrapolado de los ajustes de los espectros de absorción óptica, en función de la fluencia para las irradiaciones realizadas con Bromo a 2 MeV (a), a 5 MeV (b), a 10 MeV (c), a 15 MeV (d), a 25 MeV (e) y a 40 MeV (f) se muestra en la Fig. 2.13. Los datos correspondientes con las irradiaciones realizadas con iones de Flúor a 5 MeV y con iones Cloro a 10 MeV y 20 MeV se muestran en la Fig. 2.14 (a), (b) y (c) respectivamente. En todas las gráficas se ha representado como referencia el valor de la sílice sin irradiar (línea azul), extrapolado del ajuste realizado al espectro de absorción de una muestra sin irradiar, y el valor del borde de absorción mínimo que se ha medido en la sílice irradiada (línea roja). Hay que mencionar que el valor máximo del borde de absorción que se muestra es superior al rango máximo de medida que tienen los equipos y esto se debe a que el valor de borde de absorción proviene de un ajuste y no de una medida directa. Por último se observa que cuanto menor es la energía de irradiación, mayor es la fluencia necesaria para que el borde de absorción alcance o se aproxime a su valor de saturación, 7.9 eV aproximadamente.

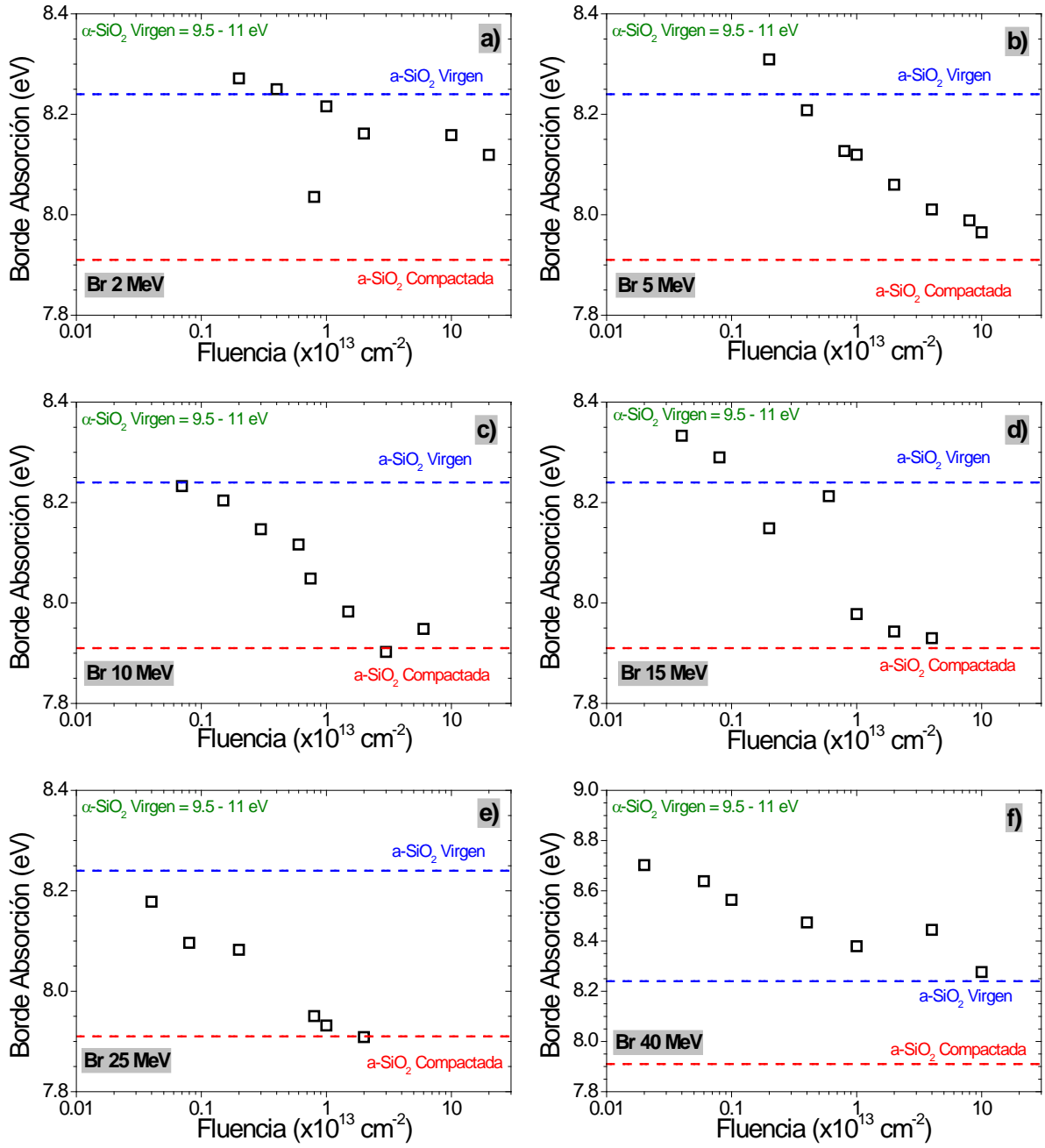


Fig. 2.13 Evolución de la posición del borde de absorción en función de la fluencia para las muestras de cuarzo irradiadas con iones de Bromo a 2 MeV (a), a 5 MeV (b), a 10 MeV (c), a 15 MeV (d), a 25 MeV (e) y a 40 MeV (f). Se ha indicado el valor del borde de absorción de la sílice sin irradiar así como el de la sílice compactada.

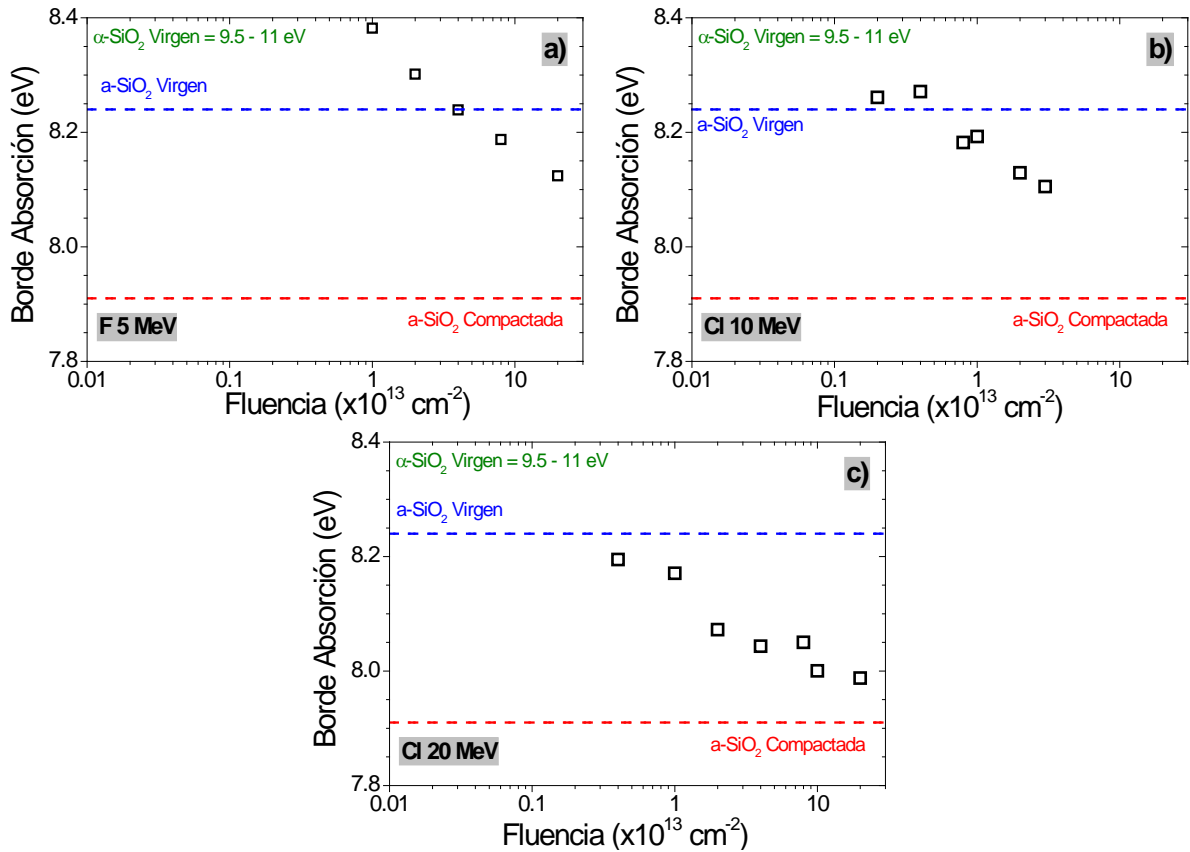


Fig. 2.14 Evolución de la posición del borde de absorción en función de la fluencia para las muestras de cuarzo irradiadas con iones de Fúor a 5 MeV (a) e iones de Cloro a 10 MeV (b) y a 20 MeV (c). Se ha indicado el valor del borde de absorción de la sílice sin irradiar así como el valor de la sílice compactada.

Como se ha mostrado, la energía del borde de absorción disminuye con el incremento de la fluencia de irradiación. Con los equipos de medida utilizados, el borde de absorción se hace visible aproximadamente cuando la fluencia alcanzada es del orden de 10^{11} cm^{-2} , ver apartado III.2.1. El valor aceptado para el borde de absorción del cuarzo oscila entre los 9.5 eV y los 11 eV dependiendo de los autores que se consulten, de modo que los datos mostrados indican que se produce un corrimiento de casi 3 eV en un rango de fluencias muy bajo, donde el impacto de los iones no ha solapado y se tienen trazas aisladas. Esto implica que el impacto de un ion está alterando en gran medida la estructura cristalina del cuarzo, pero, cómo se mostrará más adelante, sin llegar a amorfizar el material. Esta suposición se apoya en los resultados que se mostrarán en el apartado dedicado a los cambios estructurales inducidos por la radiación en cuarzo, III.2.2, donde se analizan las muestras mediante RBS-C. Esta técnica es capaz de

detectar la pérdida de la estructura cristalina y se mostrará que la fluencia necesaria para que el cuarzo se amorfice es mucho mayor que 10^{11}cm^{-2} .

2.1.4. Irradiación gamma

Se ha irradiado una muestra de cuarzo con radiación gamma para ver la evolución de los centros de color que se inducen y comparar los resultados con los obtenidos en las irradiaciones con iones en el mismo tipo de muestras. La Fig. 2.15 muestra los espectros de densidad óptica obtenidos al irradiar muestras de cuarzo con radiación gamma a unas dosis de 0.2 MGy, 0.9 MGy, 2.5 MGy, 5 MGy, 9 MGy y 14 MGy.

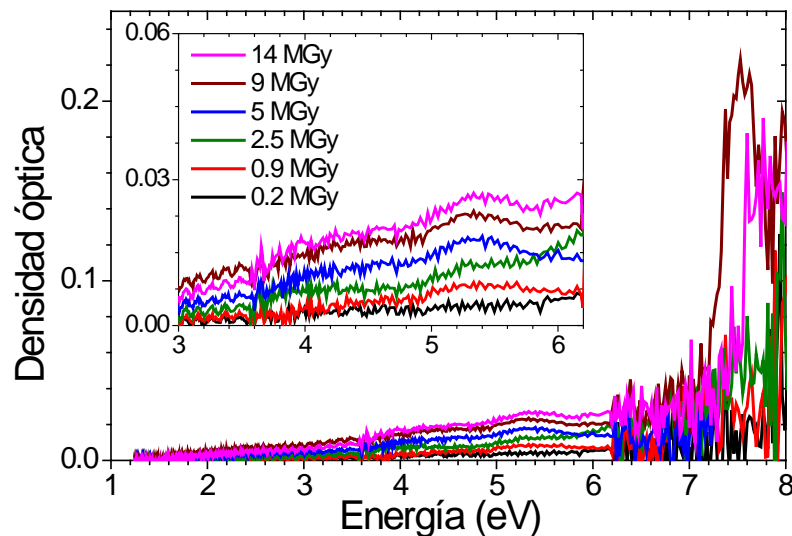


Fig. 2.15 Espectros de absorción óptica medidos en muestras de cuarzo irradiadas con rayos gamma a diferentes dosis.

Lo primero que destaca es la diferencia de intensidad con los espectros de densidad óptica obtenidos con iones, que es aproximadamente 10 veces superior que con gammas, así como la ausencia de bandas bien definidas. Como se ha visto en la sílice, la radiación gamma está excitando defectos preexistentes en el material principalmente, de modo que la elevada pureza de las muestras de cuarzo explican la baja intensidad de los espectros.

2.2. Amorfización del cuarzo

La evolución del daño inducido por iones en régimen electrónico, $S_e \gg S_n$, en la estructura cristalina del cuarzo se ha estudiado realizando irradiaciones con iones de Oxígeno, Flúor, Cloro y Bromo a diferentes energías; los parámetros más importantes de las irradiaciones aparecen en la Tabla 2 al comienzo del capítulo.

El desorden en la red cristalina se midió mediante **RBS-C**, técnica explicada en el apartado II.3.1.1, utilizando un haz de helio de 3.035 MeV [246,247] y un área de 2 mm² aproximadamente. Los espectros de **RBS-C** obtenidos para las irradiaciones realizadas en cuarzo con iones de Bromo a 2 MeV (a), a 5 MeV (b) y a 10 MeV (c), a 15 MeV (d), a 25 MeV (e) y a 40 MeV (f) se muestran en Fig. 2.16, para iones de Oxígeno a 4 MeV (a) y con iones de Flúor a 5 MeV (b) se muestran en la Fig. 2.17. Todas las series parten de una muestra sin irradiar identificada como “**Virgen**” en la leyenda, espectro gris, y terminan en una muestra dañada al 100% identificada como “**RND**”. Para determinar cuándo una irradiación ha amorfizado completamente la superficie de una muestra, 100% de daño, se compara el espectro de la muestra correspondiente con el tomado en una muestra cristalina que se mantiene en movimiento durante la adquisición de los datos. Esto simula una superficie completamente amorfa de modo que los iones incidentes no interactúan con ninguno de los canales cristalinos y corresponde con espectro identificado como “**RND**”. Conforme se pierde la estructura cristalina, los iones, que inicialmente atraviesan los canales cristalinos sin obstáculos, comienzan a ver las imperfecciones de la red y a interactuar con los átomos de la muestra. Esto hace que aumente el número de cuentas detectadas al aumentar la fluencia de irradiación.

Todas las irradiaciones muestran un incremento en el daño superficial de las muestras al aumentar la fluencia presentando dos picos situados a 950 y 1600 eV aproximadamente que corresponden con los iones de helio retro dispersados por el Oxígeno y el Silicio en superficie, respectivamente. El pico asociado con los átomos de Oxígeno superficial muestra una intensidad muy elevada debido a que los experimentos se realizaron con una energía de 3.035 MeV que corresponde con una de las energías de resonancia entre el Helio y el Oxígeno.

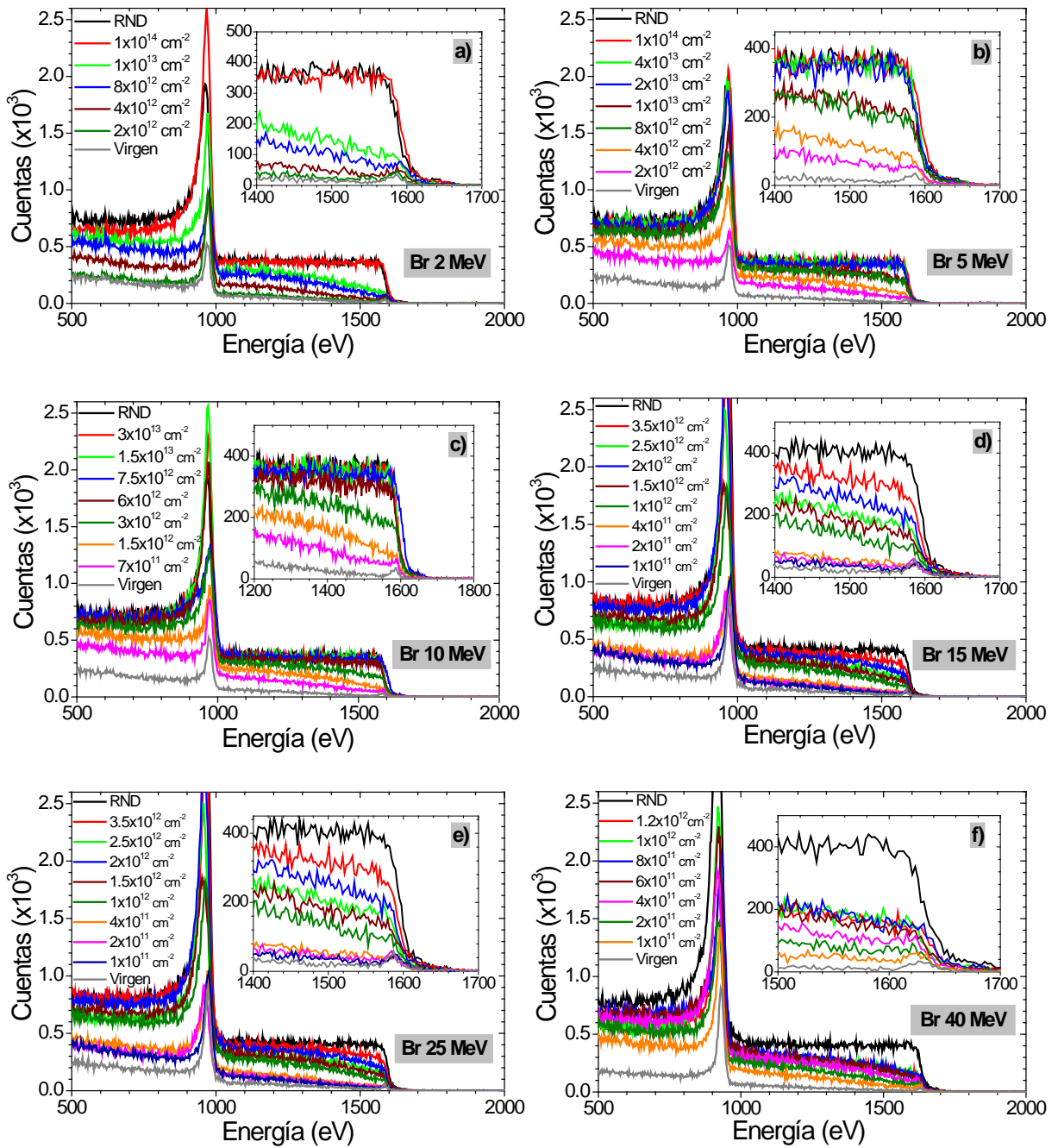


Fig. 2.16 Espectros de RBS-C correspondientes con las series de irradiaciones realizadas con iones Bromo a 2 MeV (a), a 5 MeV (b) y a 10 MeV (c), a 15 MeV (d), a 25 MeV (e) y a 40 MeV (f).

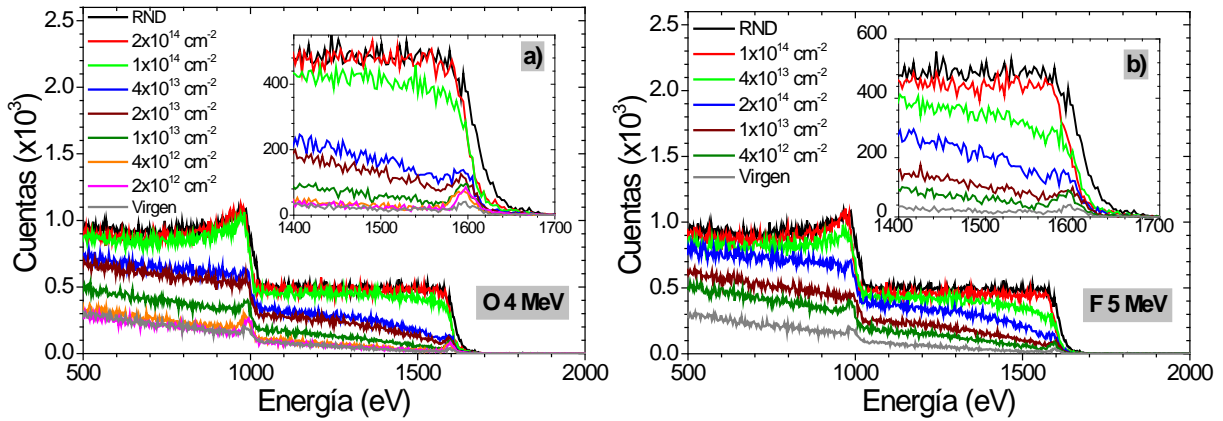


Fig. 2.17 Espectros de RBS-C correspondientes con las series de irradiaciones realizadas con iones de Oxígeno a 4 MeV (a) y Flúor 5 a MeV (b).

A partir de los espectros de **RBS-C** se determina la fracción dañada de material, f , que corresponde con la fracción de material que ha perdido su estructura cristalina y se define como:

$$f = \frac{\chi_i(\text{canal}) - \chi_v(\text{canal})}{\chi_v(\text{random}) - \chi_v(\text{canal})} \quad (2.2)$$

donde χ_i y χ_v corresponde con el número de cuentas medido para el pico de silicio de la muestra irradiada y sin irradiar respectivamente, tanto en configuración “**canalizada**” como en “**random**”, que corresponde con una muestra completamente amorfa.

En la Fig. 2.18 se muestra la evolución de la fracción de daño en función de la fluencia para alguna de las irradiaciones con iones realizadas: Flúor a 5 MeV, Bromo a 5 MeV, a 10 MeV y a 25 MeV donde las líneas continuas son una simple ayuda visual. La fracción de daño presenta una dependencia sigmoïdal con la fluencia, es decir, crece de manera suave para las fluencias más bajas de cada serie produciéndose un brusco incremento en la pendiente que se mantiene hasta alcanzar la amorfización completa de la superficie. Si se considera el poder de frenado electrónico de las irradiaciones, se observa que cuando menor sea este se necesita una fluencia mayor para alcanzar el 100% de daño en superficie.

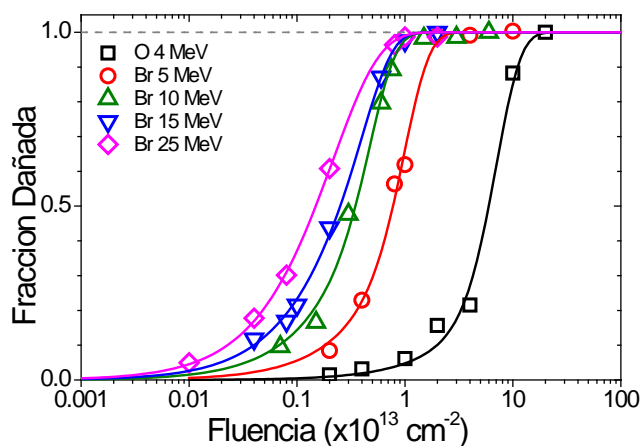


Fig. 2.18 Evolución de la fracción de daño inducida en función de la fluencia por la irradiación con iones de Oxígeno a 4 MeV (□) y Bromo a 5 MeV (○), a 10 MeV (△), a 15 MeV (▽) y 25 MeV (◇) en muestras de cuarzo.

En la Fig. 2.19 se muestran las fracciones dañadas en función de la fluencia para todas las irradiaciones realizadas con iones de Flúor a 5 MeV (a) y con iones de Oxígeno a 4 MeV (b); En la Fig. 2.20 se muestran los datos de fracción dañada para las irradiaciones con iones de Bromo 2 a MeV (a), 5 a MeV (b), a 10 MeV (b), a 15 MeV (c), a 25 MeV (d) y a 40 MeV (f).

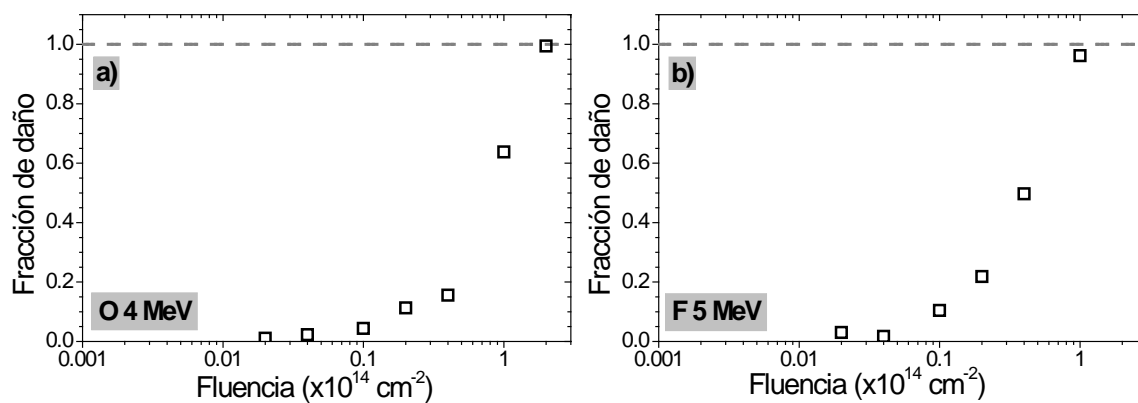


Fig. 2.19 Fracción dañada, f , obtenida de la evolución del pico de superficie del Silicio en función de la fluencia de irradiación de las irradiaciones realizadas con iones de Oxígeno a 4 MeV (a), Flúor a 5 MeV (b).

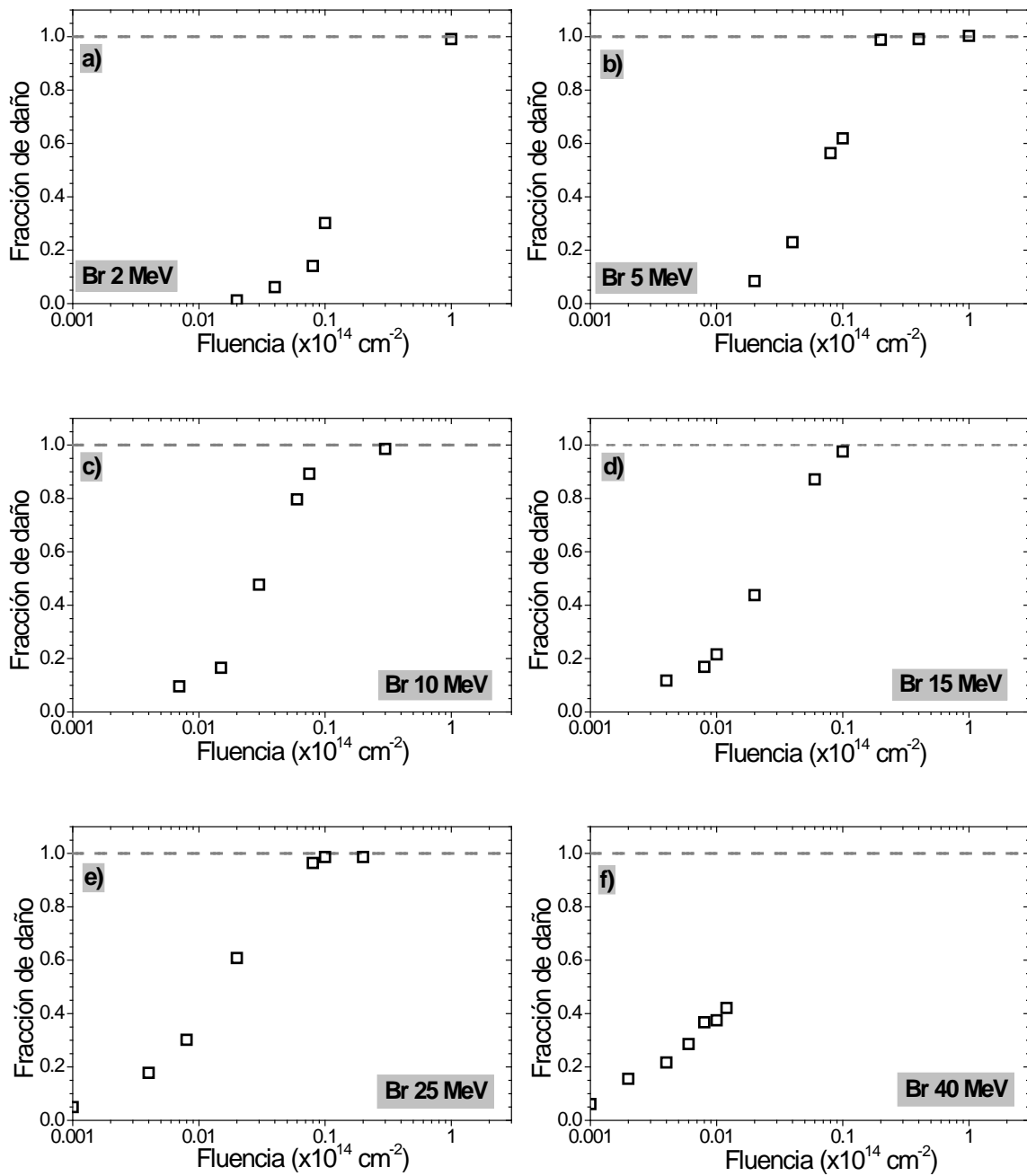


Fig. 2.20 Fracción dañada, f , obtenida de la evolución del pico de superficie del Silicio en función de la fluencia de irradiación de las irradiaciones realizadas con iones de Bromo a 2 MeV (a), a 5 MeV (b), a 10 MeV (c), a 15 MeV (d), a 25 MeV (e) y a 40 MeV (f).

2.2.1. Análisis mediante la cinética Avrami

En el estudio del daño inducido por irradiación con iones en muestras cristalinas, el método más utilizado para analizar los datos de fracción de daño es a través de cinéticas Avrami, que vienen dadas por la expresión (2.3):

$$f = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^n \right\} \quad (2.3)$$

donde n y ϕ_0 son dos parámetros que indican como de abrupto es la componente sigmoïdal y la fluencia de incubación inicial respectivamente, siendo esta última la fluencia mínima necesaria para que se produzca la amorfización del material. En este modelo, el impacto de un ion con suficiente energía genera una traza de material amorfo.

En la Tabla 2.4 se presentan los valores de los parámetros n y ϕ_0 obtenidos mediante el ajuste Avrami de las curvas de daño correspondientes con las irradiaciones realizadas. También aparecen el ion así como la energía de la irradiación, E , y el valor de poder de frenado electrónico en la superficie de la muestra, $S_e (z=0)$.

Ion	E [MeV]	$S_e (z=0)$ [keV/nm]	n	Φ_0 [cm ⁻²]
Oxígeno	4	2.1	2.1±0.2	(1.5±0.8)x10 ¹⁴
Flúor	5	2.5	1.5±0.1	(5.0±0.5)x10 ¹⁴
Bromo	2	1.2	2.8±0.8	(1.5±0.2)x10 ¹³
Bromo	5	2.5	1.6±0.1	(9.5±0.3)x10 ¹²
Bromo	10	4.2	1.4±0.1	(4.3±0.2)x10 ¹²
Bromo	15	5.4	1.2±0.1	(3.2±0.4)x10 ¹²
Bromo	25	6.9	1.0±0.1	(2.2±0.2)x10 ¹²
Bromo	40	8.3	1.0±0.1	(1.9±0.2)x10 ¹²

Tabla 2.4 Valores para los parámetros n y ϕ_0 del modelo Avrami obtenidos de los ajustes de los datos de fracción dañada obtenidos mediante RBS-C.

En la Fig. 2.21 se muestran ajustes realizados mediante la ecuación (2.3) de la fracción dañada correspondiente con las irradiaciones con iones de Oxígeno a 4 MeV, Flúor a 5 MeV, Bromo a 5 MeV, a 10 MeV, a 15 MeV, a 25 MeV y a 40 MeV. Se observa que las curvas presentan un comportamiento sigmoïdal con un crecimiento inicial suave conforme se incrementa la fluencia de irradiación seguido de un brusco aumento de la fracción dañada a partir de cierto valor de la fluencia, ϕ_0 en el modelo, que es diferente para cada irradiación. En función de la energía de los iones, vemos que los menos energéticos necesitan una mayor fluencia para producir la amorfización del material, reflejándose en un mayor valor de ϕ_0 en la Tabla 2.4. En la zona de fluencias más bajas se ve que el ajuste Avrami realizado no es capaz de simular bien la evolución de los datos de fracción dañada en las irradiaciones de menor S_e , iones menos energéticos, conforme aumenta el poder de frenado electrónico, el ajuste proporciona una mejor descripción a baja fluencia.

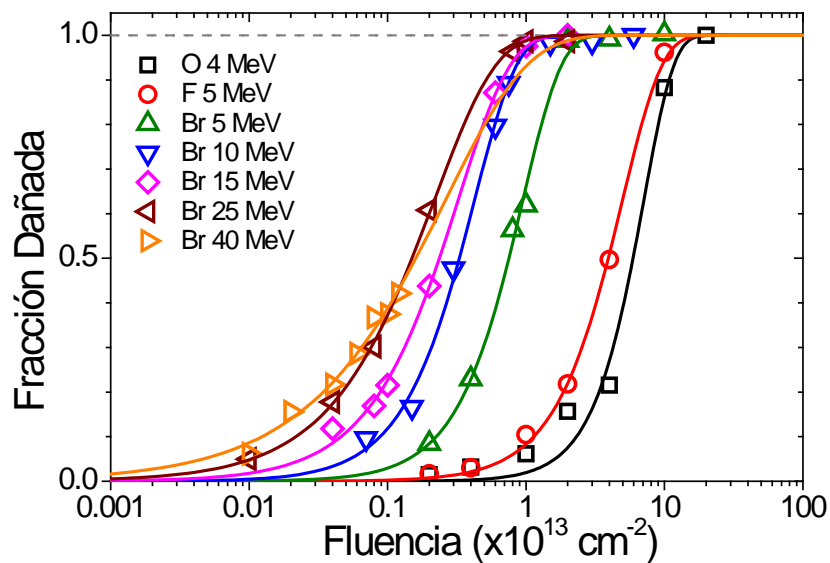


Fig. 2.21 Ajuste de la fracción dañada mediante la cinética Avrami para las irradiaciones con iones de Oxígeno a 4 MeV, Flúor a 5 MeV y Bromo a 5 MeV, 10 MeV, 15 MeV, 25 MeV y 40 MeV.

La fracción dañada en función de la fluencia para las irradiaciones realizadas con iones de Oxígeno a 4 MeV (a), Flúor a 5 MeV (b) e iones de Bromo a 2 MeV (c) y a 5 MeV (d) se muestra en la Fig. 2.22 mientras que los correspondientes datos de las irradiaciones con Bromo a 10 MeV (a), a 15 MeV (b), a 25 MeV (c) y a 40 MeV (d) se representan en la Fig. 2.23; todas

las gráficas muestran el ajuste realizado (líneas rojas) mediante la cinética Avrami a partir de la ecuación (2.3). Los datos correspondientes a las irradiaciones de menor energía, y por tanto de menor poder de frenado electrónico en superficie, presentan un comportamiento sigmoideal que no queda muy bien ajustado, conforme aumenta la energía de los iones y el valor de S_e , la forma de los datos evoluciona hacia una curva de tipo Poisson y la cinética Avrami es capaz de ajustarlos mejor. Esta evolución desde una forma sigmoideal hasta una de tipo Poisson se discute más en detalle en el apartado III.4.

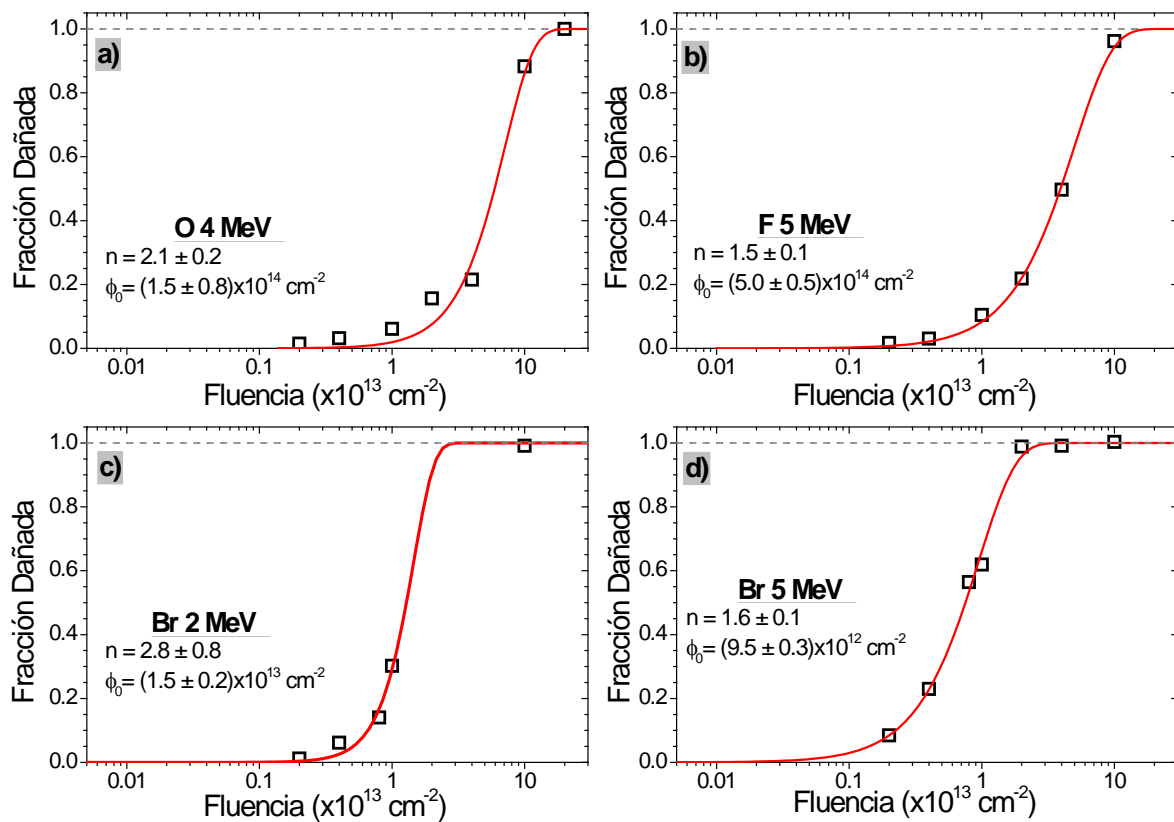


Fig. 2.22 Fracción dañada, f , en función de la fluencia de irradiación. En rojo se muestra el ajuste realizado con el modelo Avrami de daño para todas las irradiaciones realizadas: Oxígeno a 4 MeV (a), Flúor 5 a MeV (b), Bromo 2 a MeV (c), 5 a MeV (d).

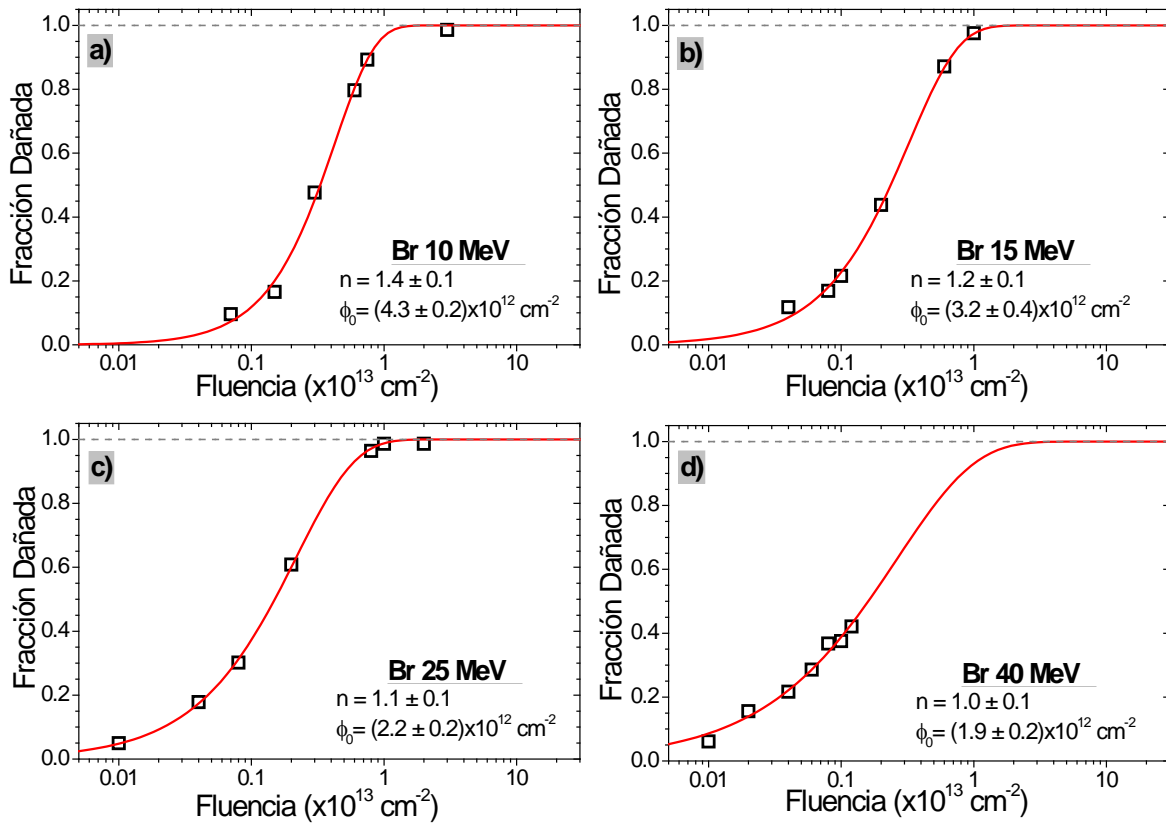


Fig. 2.23 Fracción dañada, f , en función de la fluencia de irradiación. En rojo se muestra el ajuste realizado con el modelo Avrami de daño para todas las irradiaciones realizadas: Bromo 10 a MeV (a), 15 a MeV (b), 25 a MeV (c), 40 a MeV (d).

Los parámetros n y ϕ_0 obtenidos de los ajustes Avrami se han representado en función del poder de frenado electrónico en la superficie en la Fig. 2.24 donde se observa un decrecimiento exponencial en la evolución de ambos parámetros. Estudios realizados en otros dieléctricos [246,248,249] muestran que para valores elevados de S_e el parámetro n tiende asintóticamente a uno [249], comportamiento que también se observa en la Fig. 2.24. Por otro lado ϕ_0 presenta una dependencia similar con S_e evolucionando asintóticamente hacia $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ al incrementarse el poder de frenado electrónicos de los iones.

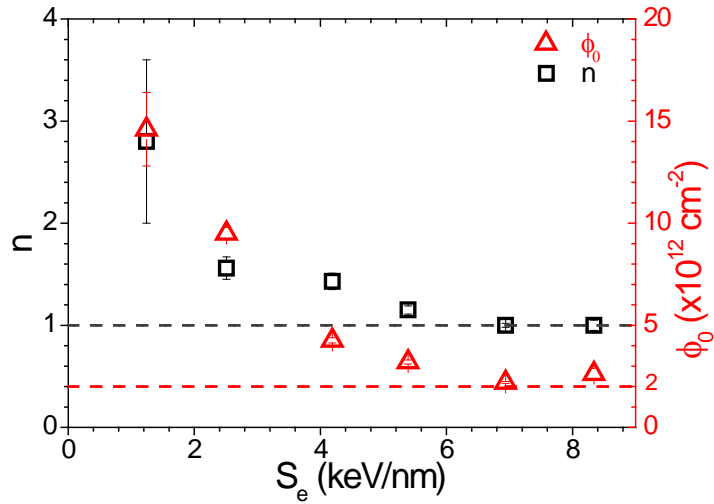


Fig. 2.24 Evolución de los parámetros n y ϕ_0 obtenidos de los ajustes Avrami en función del poder de frenado electrónico en superficie para las irradiaciones realizadas Oxígeno a 4 MeV, Flúor 5 a MeV, Bromo 2 a MeV, 5 a MeV, 10 a MeV, 15 a MeV, 25 a MeV y 40 a MeV.

A partir del ϕ_0 puede obtenerse un valor umbral para la generación de daño en régimen electrónico, S_e^{th} mediante un modelo desarrollado por Szenes [250,251] basado en procesos térmicos que relaciona el radio de una traza con el poder de frenado electrónico en superficie a partir de la ecuación (2.4). Este valor umbral es característico de cada material y corresponde con el poder de frenado mínimo que deben tener los iones en la superficie para ser capaces de amorfizar en el material.

$$R^2 = A \cdot \text{Ln} \left(\frac{S_e}{S_e^{\text{th}}} \right) \quad (2.4)$$

En la Fig. 2.25 se ha representado la inversa de ϕ_0 que tiene unidades de área y presenta un comportamiento logarítmico similar al observado en otros trabajos [250] de modo que puede utilizarse la ecuación desarrollada por Szenes para obtener un valor de S_e^{th} .

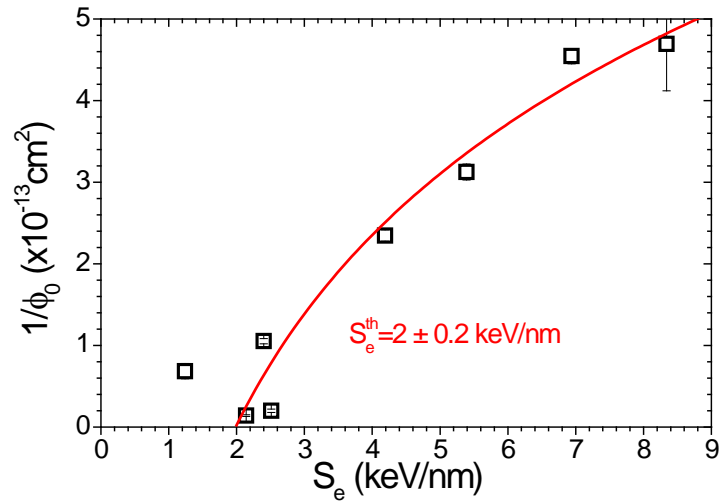


Fig. 2.25 Dependencia de la inversa de la fluencia de incubación, ϕ_0 , en función del poder de frenado electrónico en superficie. Se observa un valor umbral para S_e por debajo del cual no se produce la amorfización del material.

El valor umbral para el poder de frenado electrónico en superficie que se obtiene a partir de la cinética Avrami es $S_e^{\text{th}} = 2.0 \pm 0.2$ keV/nm, muy parecido a los obtenidos en otros estudios realizados en cuarzo [252-254] con iones diferentes a energías mucho más elevadas.

2.2.2. Análisis mediante el modelo de solapamiento de trazas.

En este apartado se utiliza un modelo alternativo a la cinética Avrami basado en procesos acumulativos de daño inducidos por excitación electrónica, apartado I.1.2.1, para analizar los datos de fracción dañada obtenidos a partir de los espectros de **RBS-C**. Este modelo, aplicado en otros dieléctricos como el Niobato de Litio [255], asume que el impacto de un ion sobre una muestra cristalina genera una traza compuesta por un “**núcleo**” de material amorfizado y un “**halo**” de material dañado o pre-amorfo y viene dado por la ecuación (1.16).

En la Tabla 2.5 se muestran los valores obtenidos para σ y h al ajustar los datos de fracción dañada con este modelo. También se presentan el tipo de ion utilizado así como la energía de la irradiación, E , y el poder de frenado electrónico en superficie, $S_e(z=0)$. Por último se muestran el radio, r_c , del núcleo y el grosor del halo, t_h , obtenidos a partir de los valores de σ y h asumiendo que la traza generada tiene una estructura cilíndrica en la zona más superficial.

Ion	E [MeV]	$S_e(z=0)$ [keV/nm]	σ [nm ²]	h [nm ²]	r_c [nm]	t_h [nm]
Oxígeno	4	2.1	0.6 ± 0.2	4.6 ± 0.8	0.5	0.8
Flúor	5	2.5	1 ± 0.5	6.4 ± 0.9	0.6	1
Bromo	2	1.2	0.7 ± 0.6	32 ± 4	0.5	2.8
Bromo	5	2.5	6 ± 1	41 ± 4	1.3	2.5
Bromo	10	4.2	15 ± 2	79 ± 9	2.2	3.3
Bromo	15	5.4	26 ± 4	53 ± 8	2.9	2.1
Bromo	25	6.9	46 ± 7	0	3.8	0
Bromo	40	8.3	52 ± 9	0	4.1	0

Tabla 2.5 Valores obtenidos para los parámetros σ y h del modelo de solapamiento de trazas, así como los valores del radio del núcleo y el grosor del halo derivados de estos.

Se observa que para los iones de menor S_e , menores de 2.5 keV/nm, se obtienen valores de σ inferiores a 1 nm². Está generalmente aceptado que las trazas generadas por los iones tienen unas dimensiones de al menos varios nanómetros, de modo que para $\sigma < 1$ nm² asumiremos que no se produce una traza amorfa real y únicamente se genera un halo.

En la Fig. 2.26 se muestra la fracción dañada en función de la fluencia junto con los ajustes realizados utilizando el modelo excitónico de solapamiento de trazas con iones de Oxígeno a 4 MeV, Flúor a 5 MeV y Bromo a 5 MeV, a 10 MeV, a 15 MeV, a 25 MeV y a 40 MeV. Todos los datos ajustan razonablemente bien siendo más precisos para las irradiaciones de mayor poder de frenado igual que ocurriría con los ajustes con el modelo Avrami.

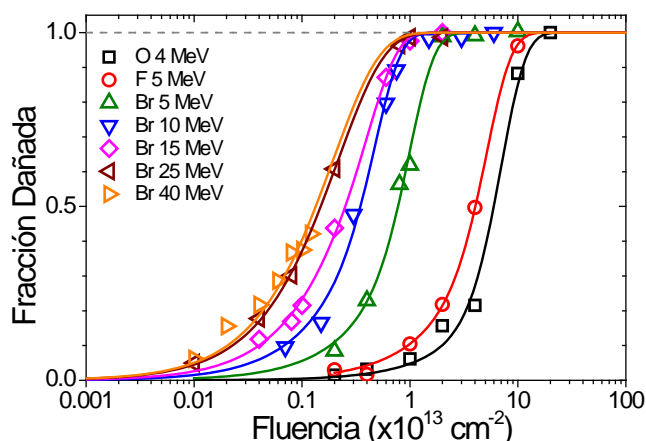


Fig. 2.26 Ajuste de la fracción dañada utilizando el modelo excitónico de solapamiento de trazas para las irradiaciones con iones de Oxígeno a 4 MeV, Flúor a 5 MeV y Bromo a 5 MeV, a 10 MeV, a 15 MeV, a 25 MeV y a 40 MeV.

A continuación se muestra en la Fig. 2.28 la fracción dañada en función de la fluencia para las irradiaciones realizadas con iones de Oxígeno a 4 MeV (a), iones de Flúor a 5 MeV (b) e iones de Bromo a 2 MeV (c) y a 5 MeV (d); en la Fig. 2.28 se muestran los datos correspondientes a las irradiaciones con iones de Bromo a 10 MeV (a), a 15 MeV (b), a 25 MeV (c) y a 40 MeV (d). En todas las gráficas se ha representado el ajuste realizado (líneas rojas) utilizando el modelo de solapamiento de trazas a partir de la ecuación (1.16).

Los resultados obtenidos con este modelo son capaces de reproducir los datos experimentales muy bien y, comparando con el ajuste realizado con la cinética Avrami, apartado III.2.2.1, se observa que los datos de las irradiaciones de menor energía, Oxígeno a 4 MeV y Flúor a 5 MeV, son mejores.

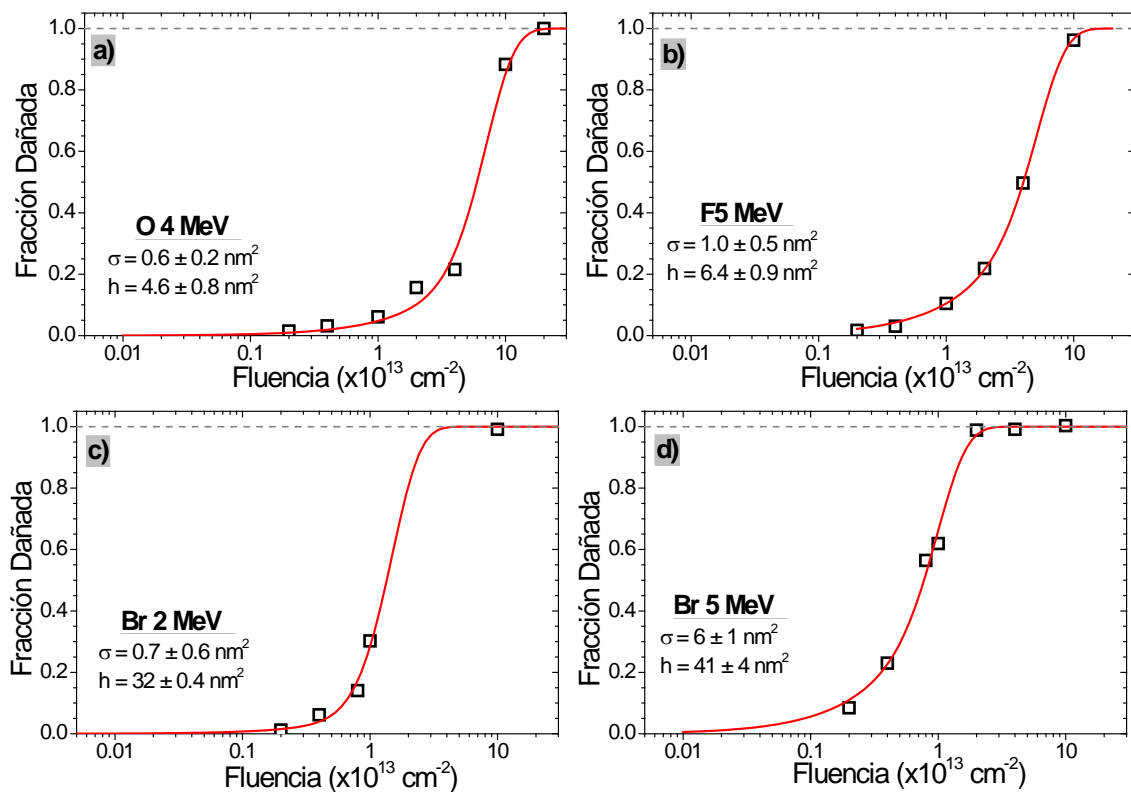


Fig. 2.27 Fracción dañada, f , en función de la fluencia de irradiación. En rojo se muestra el ajuste realizado con el modelo de solapamiento de trazas las irradiaciones realizadas con iones de Oxígeno a 4 MeV (a), Flúor a 5 MeV (b) y Bromo a 2 MeV (c) y a 5 MeV (d).

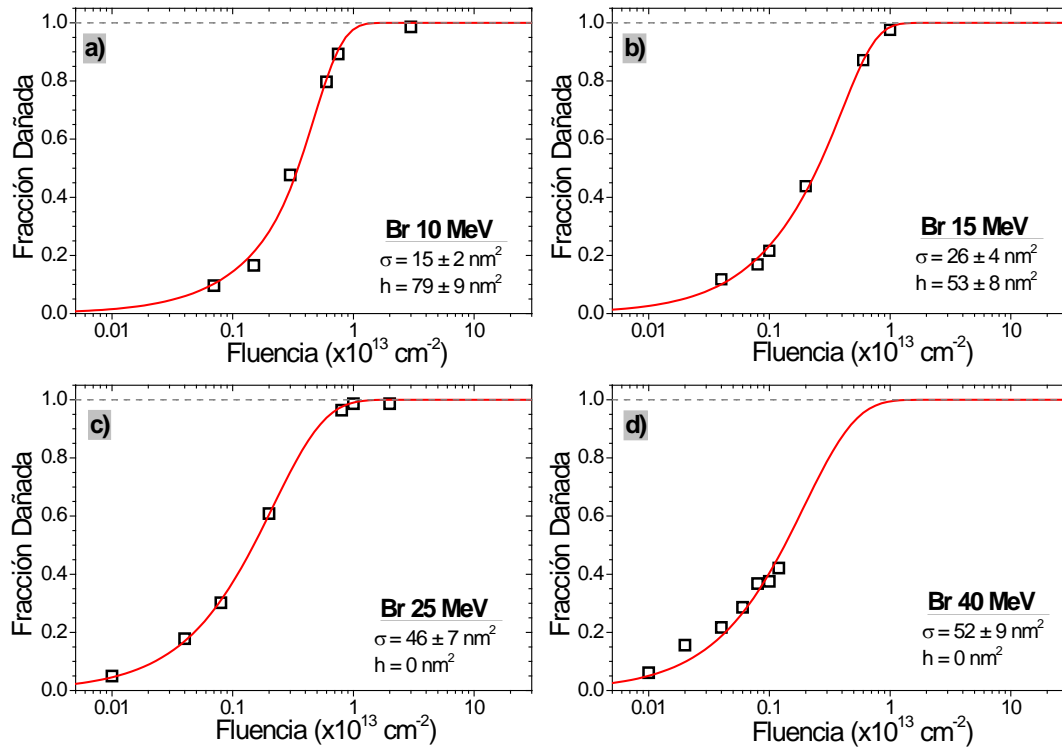


Fig. 2.28 Fracción dañada, f , en función de la fluencia de irradiación. En rojo se muestra el ajuste realizado con el modelo de solapamiento de trazas las irradiaciones realizadas con iones de Bromo a 10 MeV (a), a 15 MeV (b), a 25 MeV (c) y a 40 MeV (d).

En la Fig. 2.29 se ha representado la evolución del área del núcleo amorfo de una traza, dado por el parámetro σ de los ajustes, en función del poder de frenado electrónico en superficie. A partir del modelo de Szenes [250] y de la ecuación (2.4) se puede calcular un valor umbral para el poder de frenado electrónico en superficie, S_e^{th} , tal y como se hizo para los resultados obtenidos con las cinéticas Avrami. El ajuste realizado se muestra mediante una línea roja en la Fig. 2.29 obteniéndose un valor umbral $S_e^{th} = (2.4 \pm 0.2) \text{ keV/nm}$ por debajo del cual no se produce daño suficiente como para amorfizar el material con un único impacto, consistente con el dato obtenido previamente.

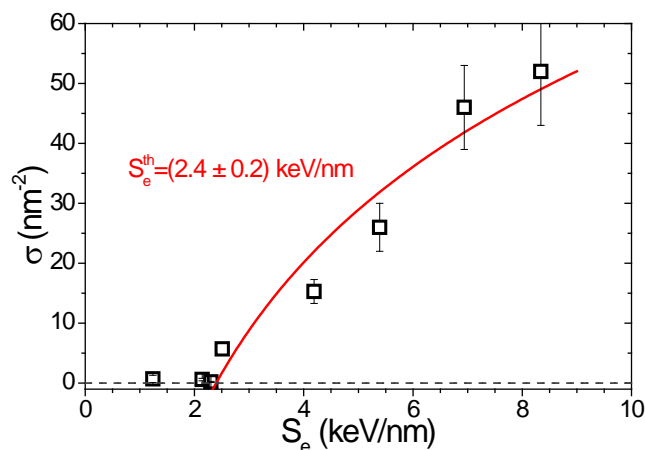


Fig. 2.29 Evolución del parámetro σ , obtenido del modelo de solapamiento de trazas, en función del poder de frenado electrónico en superficie. Se muestra el ajuste realizado con la ecuación (2.4), línea roja, que proporciona un valor umbral para la generación de daño.

La evolución del área del halo, parámetro h del ajuste, frente al poder de frenado electrónico en superficie se muestra en la Fig. 2.30. Se observa que los iones de menor S_e generan un halo pequeño que aumenta conforme el valor de S_e crece. Esto es consistente con lo que se observa en la Fig. 2.29 donde el área del núcleo es menor para los iones de menor poder de frenado electrónico superficial. La irradiación con Bromo a 2 MeV, punto rojo, sin embargo, presenta un valor de h muy elevado a pesar de tener el menor S_e superficial de todas las irradiaciones, 1.2 keV/nm. Esto se debe al elevado poder de frenado nuclear cerca de la superficie, $S_n=0.6$ keV/nm, lo que produce que el daño generado por el impacto de un ion sea más elevado del que le corresponde por su poder de frenado electrónico. El resto de irradiaciones presenta un poder de frenado nuclear en superficie inferior al 5% del electrónico con lo que la contribución de S_n es muy inferior. Si omitimos el dato correspondiente al Bromo 2 MeV vemos cómo en la Fig. 2.30 el halo crece inicialmente con el poder de frenado electrónico y alcanza un máximo alrededor de $S_e=4.1$ keV/nm decayendo posteriormente para los iones más energéticos y de mayor poder de frenado electrónico. Esta dependencia de h con S_e explica la evolución de la fracción dañada desde una curva sigmoide, para los iones menos energéticos, hasta una de tipo Poisson, para los iones con S_e elevado, observada previamente Fig. 2.18. La caída en el valor de h a partir de 4.1 keV/nm puede indicar la presencia de un calentamiento de la zona de impacto que induce una recuperación de la amorfización inducida y la desaparición de los defectos inducidos.

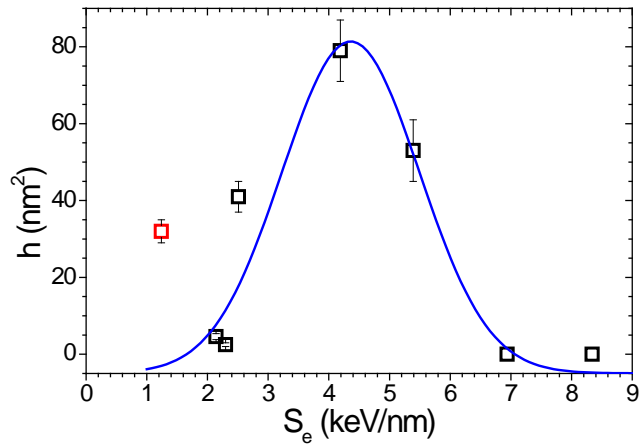


Fig. 2.30 Evolución del área del halo que rodea al núcleo amorfo de una traza en función del poder de frenado electrónico en superficie para diferentes irradiaciones realizadas. El punto rojo corresponde con la irradiación con Bromo a 2 MeV.

A partir de los valores de σ y h obtenidos de los ajustes puede obtenerse un valor para el radio del núcleo amorfo de la traza, r_c , y el grosor del halo que lo rodea, t_h a través de las ecuaciones (2.5) y (2.6):

$$\sigma = \pi r_c^2 \quad (2.5)$$

$$h = \pi(R^2 - r_c^2) \rightarrow t_h = R - r_c \quad (2.6)$$

En la Fig. 2.32 se han representado el radio del núcleo amorfo de la traza generada por el impacto de un ion aislado en función del poder de frenado electrónico en superficie junto con un ajuste de los datos utilizando la ecuación de Szenes (2.4) que proporciona un valor umbral para el poder de frenado electrónico en superficie $S_e^{th} = (2.3 \pm 0.2) \text{ keV/nm}$, por debajo del cual no se produce amorfización y por tanto el valor del radio del núcleo amorfo que se obtiene es cero tal y como se ve en la figura. Por encima de S_e^{th} el radio del núcleo amorfo de la traza crece al aumentar el poder de frenado electrónico de los iones lo que indica que el principal mecanismo por el que se producen las trazas es de origen excitónico.

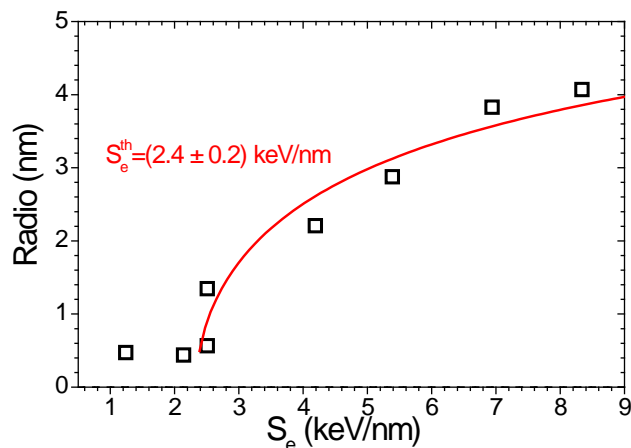


Fig. 2.31 Radio del núcleo amorfo de una traza en función del poder de frenado electrónico en superficie para diferentes irradiaciones realizadas.

En la Fig. 2.32 se ha representado el grosor del halo que rodea al núcleo amorfo de la traza en función del poder de frenado electrónico en superficie donde se observa que el grosor del halo para la irradiación con iones de Bromo a 2 MeV, punto rojo, es mucho mayor debido a la contribución del poder de frenado nuclear mientras que para el resto de irradiaciones, el grosor aumenta con S_e hasta que se alcanza un máximo alrededor de 4.1 keV/nm disminuyendo a partir de ese punto conforma aumenta el poder de frenado electrónico lo que se ha justificado mediante procesos de recristalización.

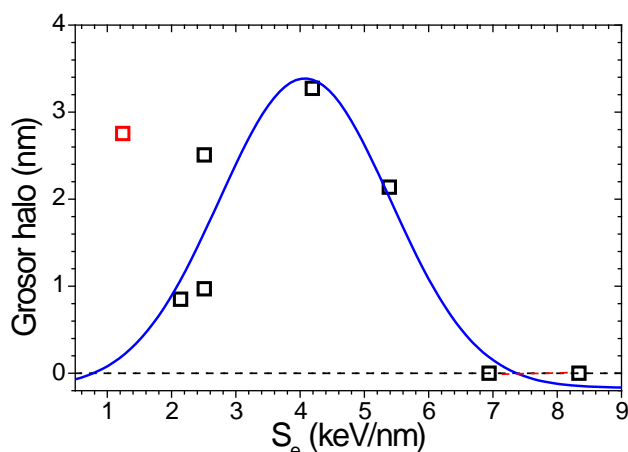


Fig. 2.32 Grosor del halo que rodea al núcleo amorfo de la traza en función del poder de frenado electrónico en superficie para diferentes irradiaciones realizadas. El punto rojo corresponde con la irradiación con Bromo a 2 MeV.

Se han analizado los datos de fracción dañada utilizando la cinética Avrami y el modelo de solapamiento de impactos y, aunque ambos son capaces de reproducir los datos experimentales, el segundo obtiene un mejor ajuste de las irradiaciones de bajo poder de frenado electrónico, Oxígeno 4 MeV y Flúor 5 MeV, que corresponden con irradiaciones cerca del umbral de poder de frenado electrónico.

La utilización de una traza compleja formada por un núcleo amorfo y un halo de alta densidad de defectos explica la amorfización de un material cristalino cuando se irradia con iones cuyo poder de frenado es inferior al umbral. El impacto de un ion no es capaz de generar una traza amorfa, pero cuando la densidad de defectos debida a la superposición de múltiples halos alcanza cierto valor crítico se produce la amorfización del material.

2.3. Modificación del índice de refracción

Al irradiar Cuarzo cristalino con iones se produce un aumento del volumen asociado a la disminución de la densidad del material dañado y a la pérdida de su estructura cristalina [243]. Esto puede aprovecharse para generar guías de onda enterradas seleccionando adecuadamente los iones y la energía de la irradiación de forma que el máximo poder de frenado electrónico se encuentre enterrado y de forma que sea inferior en la superficie. Se hicieron sucesivas simulaciones con el código SRIM 2008 [202] para definir las condiciones de irradiación correctas. En la Tabla 2.6 se muestran los iones utilizados así como su energía y poder de frenado electrónico y nuclear en superficie, E , S_e y S_n respectivamente. También aparece en la tabla el rango proyectado, R_p , y las fluencias mínima y máxima utilizadas en la irradiación, Φ (min) y Φ (max) respectivamente.

Ion	E [MeV]	S_e (z=0) [keV/nm]	S_n (z=0) [keV/nm]	R_p [μm]	Φ (min-max) [iones/cm ²]
Flúor	15	2.3	0.003	7.3	$1 \times 10^{13} - 2 \times 10^{14}$
Oxígeno	13	2	0.004	7.3	$1 \times 10^{13} - 8 \times 10^{14}$

Tabla 2.6 Principales parámetros de las irradiaciones realizadas con iones de Flúor a 15 MeV y Oxígeno a 13 MeV sobre muestras de cuarzo.

En la Fig. 2.33 se representa el índice de refracción efectivo en función de $(m+1)^2$, siendo $m=0, 1, 2, \dots$ el número de modo de guiado, para las irradiación con Oxígeno a 13 MeV (a) y Flúor a 15 MeV, (b). Como referencia se ha representado el índice de refracción ordinario del cuarzo virgen, línea verde discontinua, así como el índice de refracción de la sílice virgen ($n = 1.457$), línea negra discontinua. También como referencia se ha incluido el valor de saturación que se alcanza al irradiar con iones las muestras de sílice ($n \approx 1.475$) y que ha sido presentado en el apartado III.1.2 de resultados, línea morada discontinua.

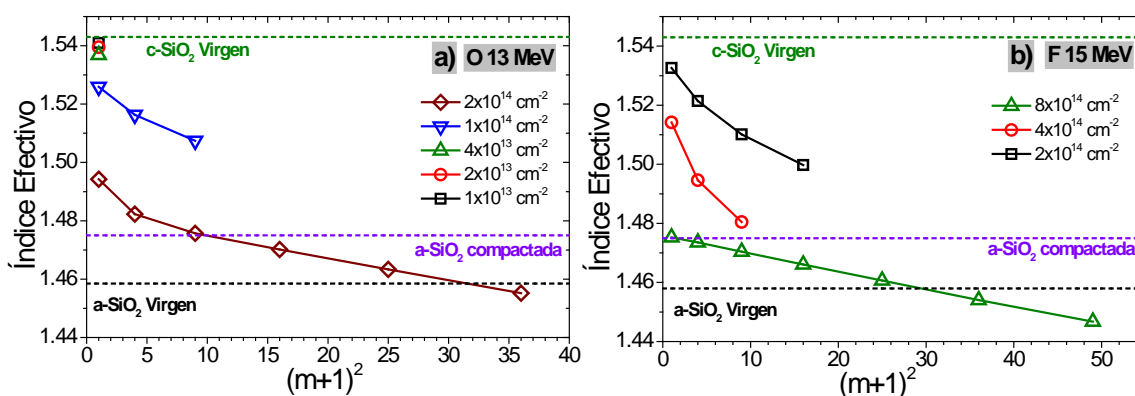


Fig. 2.33 Índice de refracción efectivo en función de $(m+1)^2$, donde “m” es el número de modo, para las irradiaciones realizadas sobre cuarzo con iones de Flúor a 15 MeV (a) y Oxígeno a 13 MeV (b). Como referencia se incluyen los valores de la sílice y del cuarzo sin irradiar así como el valor de saturación obtenido en muestras de sílice irradiadas, apartado III.1.2.

Los perfiles de índice obtenidos a partir de los índices de refracción efectivos de los modos se muestran en la Fig. 2.34 para la irradiación con Flúor a 15 MeV (a) y Oxígeno a 13 MeV (c) junto con los perfiles de ionización obtenidos con SRIM 2008, (b) para el flúor y (d) para el oxígeno así como el rango proyectado que se obtiene, R_p . Se ha incluido como referencia el valor del índice de refracción de la sílice sin irradiar, 1.458, así como el valor de saturación que se alcanza al irradiarla con iones, 1.477. En función de la profundidad de la irradiación, se observa que el índice de refracción disminuye conforme el ion penetra en la muestra. Se aprecia una tendencia del índice hacia el mismo valor que mostraba la sílice irradiada conforme aumenta la profundidad y el poder de frenado se hace mayor. Por otro lado se observa que al aumentar la fluencia de irradiación, el perfil de índice de refracción de la zona dañada disminuye haciéndose más evidente la tendencia a alcanzar el mismo valor de saturación que la sílice cuando el poder de frenado electrónico es máximo.

Los perfiles de índice de refracción mostrados por las muestras de cuarzo irradiadas demuestran que la radiación con iones induce un aumento del volumen de la zona irradiada lo que se traduce en la disminución del índice de refracción. Por otro lado, los valores medidos tanto en sílice como en cuarzo apoyan la idea de que ambos materiales adquieren la misma densidad al ser irradiados con iones lo que indicaría que la estructura final sería muy similar, con un índice de refracción de 1.477 aproximadamente.

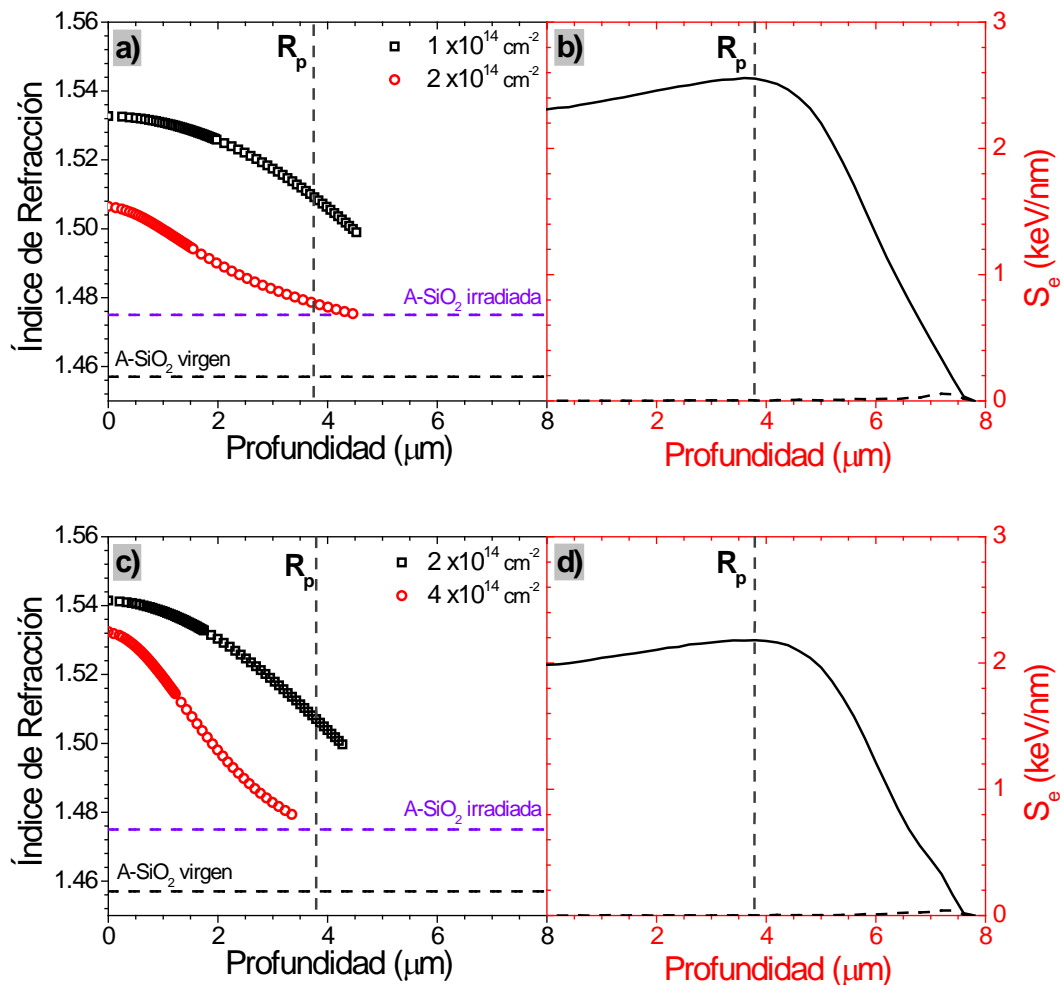


Fig. 2.34 Perfiles de índice de refracción en función de la profundidad para la irradiación con Flúor a 5MeV (a) y Oxígeno a 13MeV (b) donde además se muestran los valores del índice de la sílice sin irradiar y de saturación de la sílice irradiada. En (b) y (d) se ha representado el perfil de ionización obtenido con el código SRIM 2008 para esas irradiaciones.

3. Cinética de centros de color: Modelo

Para discutir un modelo que describa la cinética de creación de centros de color inducidos por la irradiación con iones en sílice y cuarzo, conviene comenzar considerando las cinéticas que describen la creación de defectos mediante radiaciones puramente ionizantes, como los rayos gamma. El modelo general aceptado consiste en que los centros de color se producen a partir de defectos preexistentes en el material mediante su activación al capturar una carga eléctrica o bien a partir de precursores como enlaces tensionados o impurezas. De hecho, el número de centros de color máximo que se obtiene por unidad de volumen (N_s / L , siendo L el grosor de la muestra) es alrededor de 10^{15} - 10^{16} cm^{-3} comparable con la densidad de precursores esperable en el material. Por otro lado, el hecho de que la saturación del número de centros sea independiente del flujo de radiación apoya este modelo dado que si se estuvieran generando nuevos centros de color, al incrementar el flujo de radiación debería observarse un aumento en el número de centros.

Las cinéticas de coloración en el caso de irradiaciones con iones en régimen electrónico son de tipo Poisson, ecuación (3.1), presentando unos parámetros σ y N_s muy similares para el cuarzo y la sílice, ver apartado III.1.1.3 y III.2.1.2 de los resultados. Al contrario que lo que sucedía en las irradiaciones con gamma, ahora la densidad de centros de color máxima que se alcanza por unidad de volumen (N_s / R_p , siendo R_p el rango proyectado) es de dos o tres órdenes de magnitud mayor (10^{18} - 10^{19} cm^{-3}) lo que indica que se están creando nuevos centros de color.

$$N(\phi) = N_s(1 - e^{-\sigma\phi}) \rightarrow \left(\frac{dN(\phi)}{d\phi} \right)_{\phi=0} = N_s\sigma = k \quad (3.1)$$

donde N_s es la densidad de saturación de los centros, σ es una sección eficaz de creación de defectos. En este modelo se define $k = N_s \cdot \sigma$ como el ritmo inicial de creación de centros para fluencias bajas, $\phi < 10^{12}$ cm^{-2} donde las trazas aún no se han solapado del todo, y que proporciona el número de defectos generados por el impacto de un ion a lo largo de toda su trayectoria.

Al comparar los resultados obtenidos con las irradiaciones con iones y con gamma en muestras de sílice y cuarzo, hay destacar la diferencia que se observa en la velocidad a la que se alcanza la saturación para cada tipo de irradiación. La estimación realizada de la equivalencia entre fluencia y dosis para las irradiaciones con iones muestra que la saturación se alcanza $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ para la sílice y que en dosis equivalente oscila entre los 10 MGy / μm y los 50 MGy / μm dependiendo de la energía del ion. Por el contrario, la saturación con la irradiación con gammas se alcanza aproximadamente en los 10^{-2} MGy / μm , de forma que es un proceso mucho más rápido. En el caso del cuarzo, la diferencia entre ambos tipos de irradiación es mayor puesto que con los rayos gamma, para las dosis alcanzadas, no se consigue generar una densidad de defectos suficiente como para poder descomponer los espectros en bandas independientes.

De este modo se puede afirmar que la radiación con iones está generando nuevos defectos mientras que la radiación gamma solo excita defectos preexistentes en el material. En el siguiente apartado se analizan las cinéticas obtenidas en las irradiaciones con iones centrandó la atención en las series de irradiaciones con Bromo de forma que la contribución nuclear sea siempre la misma.

3.1. Modelo

El comportamiento Poisson observado en la evolución de la densidad de defectos ha sido reportado en otros estudios realizados con radiación de sincrotrón [256] y con iones a energías del orden de GeV [257]. En esos trabajos, la densidad de centros NBOH-C y E' es muy similar a la que se ha presentado en los apartados previos, III.1.1.3 y III.2.1.2, de forma que se deduce que los procesos de daño deben ser similares.

En las Fig. 3.1 (a) y (b) se muestra de nuevo la densidad máxima de centros de color por unidad de volumen, N_s / R_p , en función de la energía total de los iones para la sílice (a) y el cuarzo (b). Como se ha mencionado previamente, la densidad de defectos por unidad de volumen permanece casi constante en las irradiaciones de sílice y disminuye en el caso de las irradiaciones de cuarzo al incrementarse la energía de irradiación. Esto indica que debe existir un proceso de aniquilación de defectos. En los dos apartados previos, donde se han presentado

los resultados obtenidos al irradiar sílice y cuarzo, se ha mostrado que la densidad máxima de defectos por unidad de volumen generados por la irradiación con iones permanece aproximadamente constante en la sílice mientras que en cuarzo se observa una disminución conforme aumenta la energía de los iones; Este comportamiento indica que existe un mecanismo de aniquilación de centros de color común en ambos materiales que es más efectivo en el caso del cuarzo.

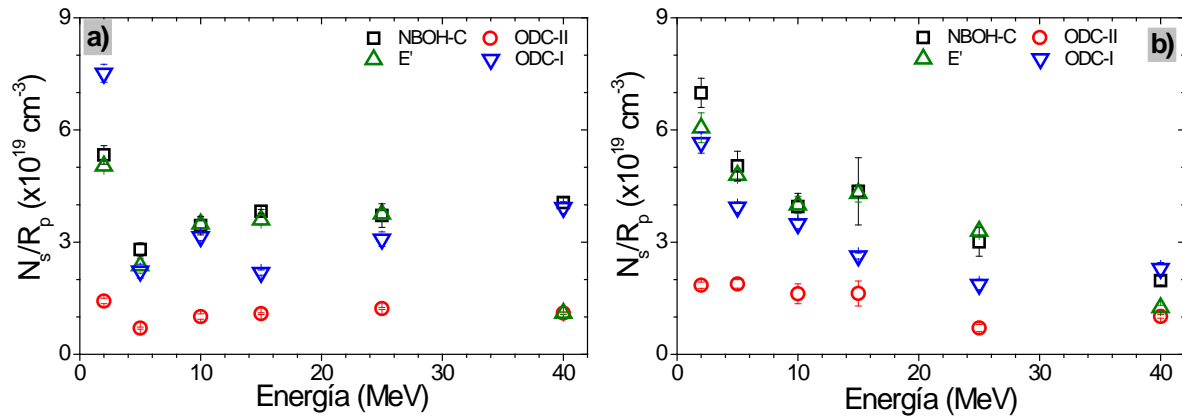


Fig. 3.1 Evolución de la densidad máxima de centros de color, N_s , inducida por la irradiación con iones de alta energía en muestras de sílice (a) y en muestras de cuarzo (b) en función de la energía total de los iones.

El que la densidad de centros de color máxima por unidad de volumen se mantenga aproximadamente constante o incluso disminuya con el aumento de la energía depositada en forma de procesos electrónicos hace suponer que existe una competición entre dos mecanismos, uno de creación de centros de color y otro de aniquilación, que podría venir descrito por la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dN(\mathbf{z}, \phi)}{d\phi} = g(S_e(\mathbf{z})) \cdot S_e(\mathbf{z}) - a(S_e(\mathbf{z})) \cdot N(\mathbf{z}, \phi) \quad (3.2)$$

donde $g(S_e(\mathbf{z}))$ y $a(S_e(\mathbf{z}))$ son los ritmos de creación y aniquilación de centros de color respectivamente a una profundidad \mathbf{z} de la muestra donde el poder de frenado de los iones tiene

un valor S_e . Integrando a lo largo de la trayectoria de los iones asumiendo que la energía depositada es $E_d = \int S_e(\mathbf{z}) d\mathbf{z}$ se obtiene:

$$\frac{dN(\phi)}{d\phi} = \bar{g} \cdot E_d - \bar{a} \cdot N(\phi) \quad (3.3)$$

donde \bar{g} es el ritmo de creación de centros de color por unidad de energía depositada y \bar{a} el ritmo de aniquilación de centros a lo largo de la trayectoria de los iones, estando definidos como:

$$\bar{g} = \frac{\int g(S_e) \cdot S_e \cdot d\mathbf{z}}{E_d}, \quad \bar{a} = \frac{\int a(S_e) \cdot N(\phi, \mathbf{z}) \cdot d\mathbf{z}}{N} \quad (3.4)$$

La solución de la ecuación (3.3) es una curva Poisson como las utilizadas para ajustar la evolución de la densidad de centros de color en función de la fluencia de irradiación, ecuación (3.1), ahora descrita de la siguiente forma:

$$N(\phi) = \frac{\bar{g} \cdot E}{\bar{a}} (1 - e^{-\bar{a} \cdot \phi}) \quad (3.5)$$

donde $\bar{g} \cdot E / \bar{a}$ corresponde con N_s (nivel de saturación de los centros de color), y \bar{a} con σ (sección eficaz) de los ajustes Poisson realizados.

El ritmo inicial de aniquilación y de creación de centros de color para la sílice, (a) y (c), y para el cuarzo, (b) y (d), en función de la energía total de los iones se muestra en la Fig. 3.2 respectivamente. Se observa un comportamiento muy similar en ambas magnitudes, aunque el

valor máximo alcanzado sea diferente, lo que sugiere que dichos procesos tiene su origen en un mismo mecanismo físico.

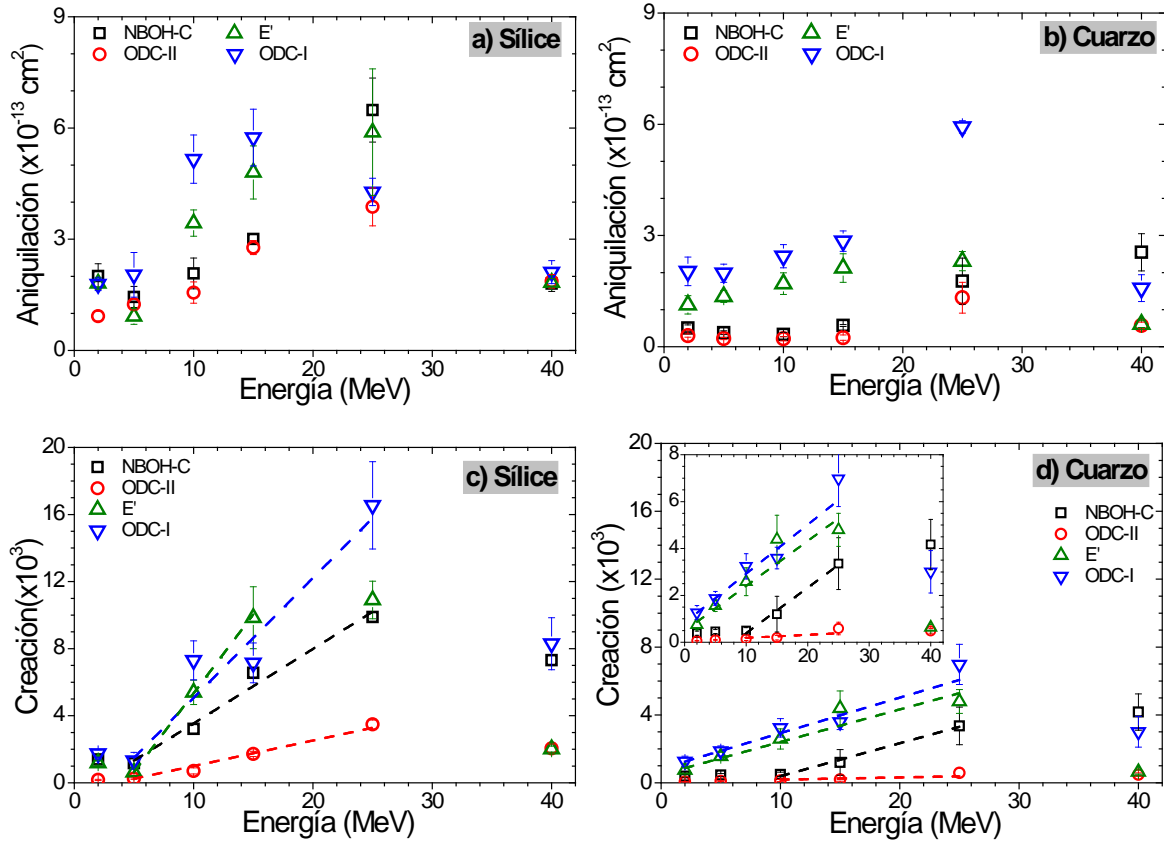


Fig. 3.2 Dependencia con la energía total de los iones del ritmo de aniquilación de centros de color, en el caso de la sílice (a) y del cuarzo (b), y del ritmo inicial de creación de centros para la sílice (c) y el cuarzo (d) para los defectos NBOH-C (□), ODC-II (○), E' (△) y ODC-I (▽)

Se observa que los ritmos de creación de defectos presentan una etapa de crecimiento lineal, presente en todos los defectos en cuarzo y en algunos de los centros en sílice, NBOH-C y ODC-II, mientras que los E' y ODC-I es menos clara esta dependencia lineal con la energía. De todas formas, si se considera este comportamiento lineal de crecimiento con la energía se puede hacer una estimación para la eficiencia de creación de centros de color, g , en el régimen electrónico, es decir, el número de centros de color por MeV de energía depositada generados mediante un ajuste lineal, líneas discontinuas en Fig. 3.2 (c) y (d). Los valores de g que se obtienen al hacer un ajuste lineal se muestran en la Tabla 3.1 siendo mucho menores los correspondientes al cuarzo lo que indica que la eficiencia de generación de centros de color es

menor que para la sílice. Estos datos sugieren la mayor eficiencia de creación de defectos podría estar relacionada con la existencia de defectos previos en el material así como de precursores.

	NBOHC [MeV ⁻¹]	ODC-II [MeV ⁻¹]	E' [MeV ⁻¹]	ODC-I [MeV ⁻¹]
Sílice	440 ± 40	150 ± 10	940 ± 20	710 ± 90
Cuarzo	194 ± 20	13 ± 3	190 ± 20	210 ± 20

Tabla 3.1 Eficiencia de creación de centros de color, g , en el régimen electrónico por unidad de energía depositada.

En la Fig. 3.3 se ha representado ahora la dependencia de κ frente al poder de frenado electrónico en superficie para la sílice (a) y para el cuarzo (b) donde se observa un umbral de aproximadamente 2 keV/nm, para la primera, necesarios para que la eficiencia aumente en sílice. Por debajo de ese valor no se observa una producción de centros asociada a la excitación electrónica. El cuarzo por el contrario, parece mostrar un umbral solo para determinados centros de color, NBOH-C y ODC-II, siendo de 4 keV / nm aproximadamente. El valor umbral de la sílice es muy similar al calculado para la generación de trazas mediante la técnica de acoplo con prisma, apartado III.1.2 de resultados, y del que se deduce de las medidas de SAXS [258] donde se aprecia una disminución del radio de la traza conforme S_e se hace más pequeño.

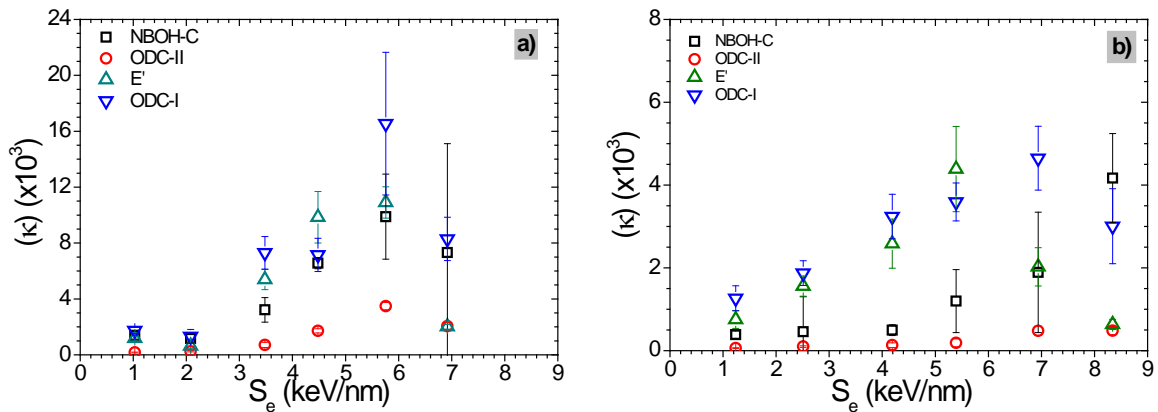


Fig. 3.3 Ritmo de crecimiento inicial de los centros de color por impacto de un ion: NBOH-C (\square), ODC-II (\circ), E' (\triangle) y ODC-I (∇) en función del poder de frenado electrónico en superficie para la sílice (a) y el cuarzo (b).

De acuerdo con el modelo presentado de creación y aniquilación de centros de color, el impacto de un único ion sobre una zona previamente irradiada con una concentración homogénea de defectos, $\mathbf{N}(\phi)$, generará $\kappa = \bar{g} \cdot E$ nuevos centros de color. A su vez, ese mismo impacto induce una reducción en el número de centros que había previamente en $\zeta = \bar{a} \cdot \mathbf{N}(\phi)$ de modo que cuando $\mathbf{N}(\phi) = \mathbf{N}_s$ se alcanza un punto en el que el número de defectos creados es igual al número de defectos destruidos.

4. Resumen de resultados y discusión

Los resultados mostrados en los apartados III.1 y III.2 sobre la creación de centros de color inducidos por la radiación con iones muestran que, a diferencia de lo que se obtiene con la radiación puramente ionizante, se originan nuevos centros de color debido a la energía depositada en forma de excitación electrónica. Por otro lado, ambos materiales muestran la existencia de un cierto valor umbral en el poder de frenado electrónico por debajo del cual la creación de nuevos defectos se mantiene constante. Esta fase correspondería a la creación de defectos inducida por desplazamientos atómicos debidos a las colisiones entre los iones incidentes y los núcleos atómicos del blanco, Fig. 1.12 y Fig. 2.12. En el caso de la sílice este valor umbral es muy similar en todos los defectos estudiados y se encuentra situado en 2 keV / nm aproximadamente. Por el contrario, en el caso del cuarzo los defectos ODC-I y E' no parecen presentar un umbral, mostrando un crecimiento de su ritmo de creación desde las energías de irradiación más bajas. Los defectos NBOH y ODC-II sí que presentan un umbral situado alrededor de los 4 keV / nm. Un valor superior del umbral en el cuarzo indica que puede ser necesario introducir un cierto desorden en el material previo a la creación de nuevos centros de color.

La correlación entre el ritmo de creación de centros y la energía de los iones deja de ser válida para energías de irradiación por encima de los 40 MeV donde se ha observado un descenso brusco en el ritmo con el que se crean los centros de color. Esto indica que puede existir algún mecanismo, ligado a la propia irradiación, que disminuya la eficiencia con la que se crean los nuevos defectos. El posible origen térmico de este efecto puede descartarse ya que existen estudios realizados en sílice sobre la estabilidad térmica de los centros de color [259-262] que indican que por debajo de 200°C se produce un blanqueamiento inferior al 10% de los centros de color generados. Durante las irradiaciones la temperatura de las muestras no superó nunca los 70°C de modo que debe existir un mecanismo no térmico que explique este comportamiento. Otro argumento en contra del origen térmico del decaimiento de la densidad de defectos en las irradiaciones con Bromo a 40 MeV es que al incrementar la corriente de irradiación y por tanto la temperatura, únicamente se observó un decaimiento en la densidad de centros E', apartado III.1.1.3.

Una vez demostrado que los nuevos centros de color tienen un origen electrónico hay que preguntarse cuáles pueden ser los mecanismos que los originan pudiendo proceder de la ruptura térmica de los enlaces durante el pico térmico o bien por el decaimiento no radiativo de los excitones auto-atrapados tal y como se ha propuesto para los halógenos alcalinos [263], el niobato de litio [264] e incluso el SiO₂ [265]. Utilizando el modelo excitónico desarrollado por Itoh y Stoneham [266] se requieren energías pequeñas para romper los enlaces y esta energía procedería de los excitones. El modelo, aplicado en LiNbO₃ [264,267, 268], considera que después de la termalización, el decaimiento no radiativo de los excitones auto-atrapados (STE) en la red conduce a la producción de nuevos defectos. Este proceso requiere que se sobrepase una barrera energética ϵ de forma que existe una sinergia entre el modelo puramente excitónico y térmico, siendo responsable de la fuerte correlación observada en la producción de defectos con el poder de frenado electrónico en el LiNbO₃ [269]. Un modelo similar podría aplicarse al SiO₂ dada la amplia bibliografía existente sobre los STE en sílice [262-267] existiendo evidencias de la producción de defectos, ODC, NBOH-C y E', a través del decaimiento de excitones auto-atrapados utilizando pulsos de electrones de alta energía [263,268], láseres pulsados [270,271] y pulsos de radiación de sincrotrón [272] con energías del orden del gap (8-9 eV). Los dos procesos de formación de defectos serían:



Según el proceso (4.1) la energía liberada del excitón sirve para romper los enlaces de un átomo de oxígeno y liberarlo en forma intersticial de forma que se genera un centro ODC-I. Por otro lado puede ocurrir que se rompa uno de los enlaces que une el átomo de oxígeno con los silicios formándose un centro NBOH-C y un centro E', proceso (4.2).

Si se aplica el modelo excitónico [269] al SiO₂ puede estimarse la densidad de pares electrón-hueco creados en función de la energía depositada [273] viene dado por la expresión (4.3):

$$N_{e-h} \approx \frac{E}{I} \approx \frac{E}{(1 + 3E_g)} \quad (4.3)$$

donde E es la energía de los iones en eV, I es una energía de ionización efectiva y E_g es la energía del gap en eV, de forma que para la sílice se estima que el número de pares electrón-hueco es aproximadamente $N_{e-h} \approx 0.04 \cdot E$ y para el cuarzo $N_{e-h} \approx 0.03 \cdot E$. De la relación casi lineal que se observa entre el ritmo de creación de centros y la energía de los iones, Fig. 3.2 (c) y (d) para la sílice y el cuarzo respectivamente, se puede estimar que aproximadamente menos de un 1-5 % de los pares electrón hueco se transforman en excitones auto-atrapados que posteriormente decaen de forma no radiativa formando defectos. Para ello basta con multiplicar la energía de la irradiación por la eficiencia de cada defecto, Tabla 3.1, y obtener un valor aproximado para el número total de defectos que se generan.

En este trabajo se ha mostrado también que el tipo de radiación influye claramente en las cinéticas de creación de defectos. Las irradiaciones con gammas han mostrado que alcanzando una dosis elevada, equivalente a las dosis calculadas para los iones, no se obtiene una densidad de defectos comparable.

Una vez analizadas las similitudes y discrepancias obtenidas en las propiedades microscópicas de la sílice y del cuarzo, centros de color, es momento de revisar las propiedades macroscópicas: Cambios de densidad y de estructura cristalina.

Las medidas del índice de refracción realizadas con la técnica de acoplo con prisma demuestran que la sílice irradiada aumenta su índice de refracción debido a un aumento en la densidad del material mientras que el cuarzo irradiado el índice de refracción disminuye debido a la disminución de su densidad. Estas modificaciones tienen su origen en procesos electrónicos y no nucleares y se obtienen con fluencias de irradiación bastante más bajas que en los experimentos desarrollados en régimen nuclear. En la Fig. 13.1. se ha representado la evolución del perfil de índice de refracción en función de la profundidad para una muestra de sílice irradiada con iones de Flúor a 5 MeV y otra muestra de cuarzo irradiada con iones de Flúor a 15 MeV donde se observa que el índice de refracción de la sílice presenta un valor de

saturación, $n \approx 1.478$, que no se sobrepasa a pesar de aumentar la fluencia de irradiación. En el caso del cuarzo, el índice de refracción disminuye con la fluencia de forma que, dentro del volumen donde el poder de frenado electrónico es máximo, el índice se aproxima al valor de saturación de la sílice compactada, comportamiento que se observa en los dos casos analizados en cuarzo, Fig. 2.34.

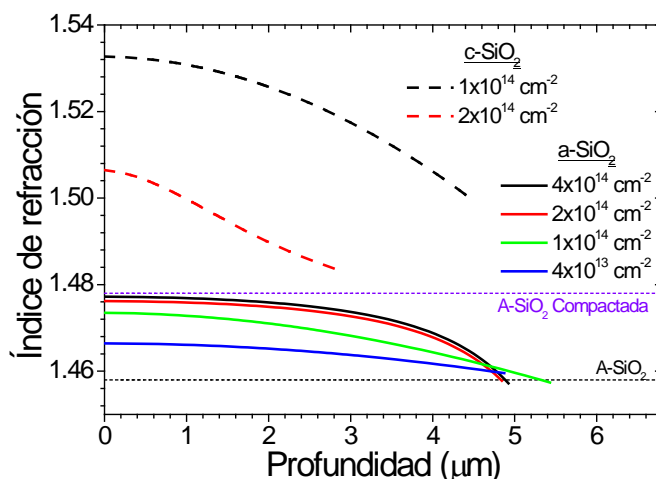


Fig. 13.1. Comparación de los perfiles de índice de refracción obtenidos para una muestra de sílice irradiada con Flúor a 5 MeV (líneas continuas) y una muestra de cuarzo irradiada con Flúor a 15 MeV (líneas discontinuas).

Las medidas de índice de refracción parecen indicar pues que la sílice y el cuarzo irradiados con suficiente fluencia tienden a alcanzar una estructura que presenta un índice de refracción y, por tanto, una densidad común.

Existen trabajos que han demostrado que el borde de absorción óptico es un parámetro indicativo del orden estructural de la sílice [222-221] estudiando para ello el corrimiento que sufre hacia energías menores de 8 eV cuando se induce un desorden en la estructura a través del calentamiento y posterior enfriamiento de las muestras. En los apartados III.1.1.4 y III.2.1.3 de los resultados se ha mostrado el corrimiento del borde de absorción que sufre tanto la sílice como el cuarzo al ser irradiados. En la Fig 13.2 se ha representado dos ejemplos de la evolución con fluencia del borde de absorción para muestras de sílice (□) y cuarzo (○) irradiadas con iones de Bromo a 10 MeV (a) y otra serie de muestras, también de ambos materiales, irradiadas

con iones de Bromo a 15 MeV. Se observa claramente como el borde de absorción en ambos casos evoluciona de forma muy similar hacia los 7.9 eV, habiendo medido un valor para la sílice virgen de 8.24 eV y tomando como valor del borde de absorción para el cuarzo aproximadamente 11 eV según la literatura, puesto que este valor queda fuera del rango de medida de los equipos utilizados.

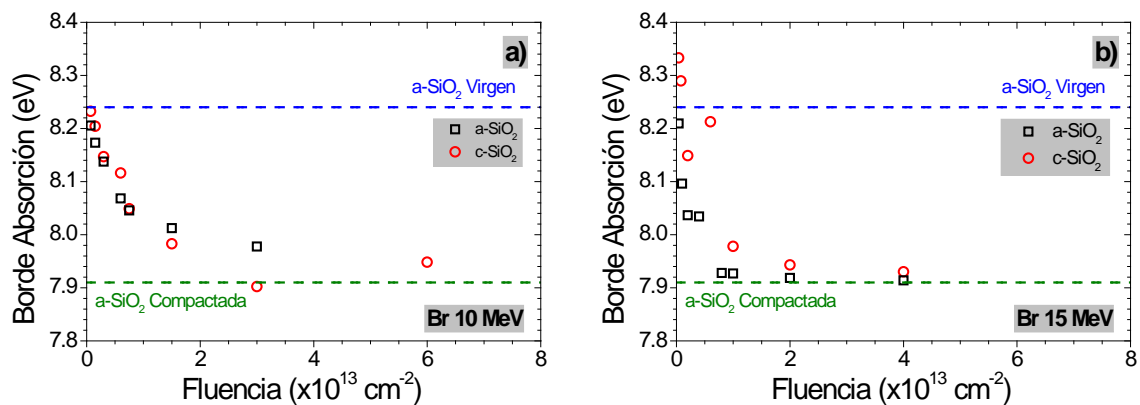


Fig. 13.2. Evolución del borde de absorción en función de la fluencia de irradiación para dos series de muestras de sílice (□) y cuarzo (○) irradiadas con iones de Bromo a 10 MeV (a) y a 15 MeV (b).

Este resultado, junto con la evolución del índice de refracción en ambos materiales indica que el estado final que alcanzan la sílice y el cuarzo con suficiente fluencia presenta una estructura de red similar con una densidad de anillos de 3 y 4 miembros superior a la que se encuentra en la sílice virgen.

Al comienzo de este apartado se sugiere que el umbral de 2 keV/nm para la sílice y de 4 keV/nm para algunos defectos del cuarzo que se obtiene para que el ritmo inicial de creación de centros de color comience a aumentar puede ser debido a que es necesario aumentar el número de enlaces tensos, presentes en los anillos de 3 y 4 miembros. En el cuarzo, la densidad de estos anillos es muy pequeña en comparación con la que existe en la sílice, de ahí que para irradiaciones de baja energía y bajo poder de frenado electrónico el ritmo inicial de creación de centros permanezca constante puesto que el impacto de los primeros iones no generaría la suficiente densidad de enlaces tensos necesarios para crear los nuevos defectos. En la sílice, por el contrario, al presentar una mayor densidad de estos enlaces se necesita una menor excitación

para crear la densidad de enlaces tensos necesaria de modo que el umbral para el ritmo inicial de creación de centros es menor.

Una vez mostrados y analizados alguno de los efectos macroscópicos y microscópicos de la radiación con iones se puede plantear la pregunta de si estos procesos están correlacionados de alguna manera. Para ello se puede comparar la evolución del ritmo inicial de creación de centros de color en cuarzo con el ritmo inicial de amorfización obtenido de la fracción dañada. En la Fig. 13.3 se han representado ambos parámetros en función de la energía total de los iones y donde se ha normalizado el ritmo inicial de creación de centros de color al valor de saturación ($N(\phi)/N_s$) para poder comparar con los datos de fracción dañada. Se observa que el ritmo inicial de amorfización crece de forma monótona y casi lineal con la energía total de los iones mientras que el ritmo inicial de creación de centros de color permanece casi constante e incluso disminuye para la irradiación con Bromo a 40 MeV. Esto implica que ambos procesos, la amorfización y la creación de centros de color, son procesos desacoplados que siguen cinéticas diferentes, al menos en cuarzo.

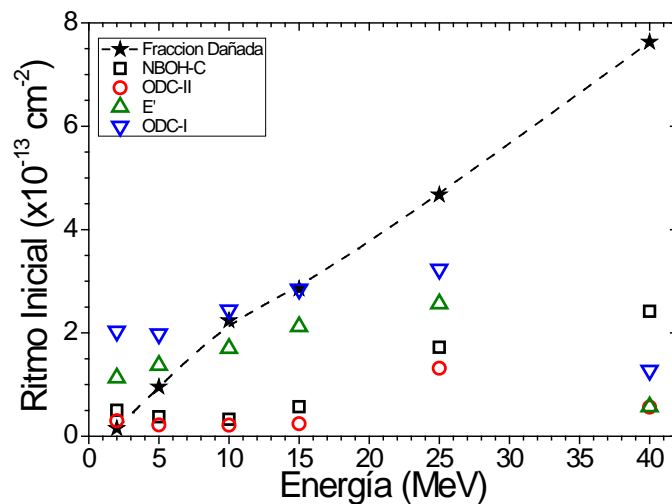


Fig. 13.3. Ritmos iniciales de crecimiento para la amorfización cristalina obtenida a partir de las medidas de RBS-C (★) y para los centros de color [NBOH-C (□), ODC-II (○), E' (△) y ODC-I (▽)] en muestras de cuarzo en función de la Energía total de los iones.

IV. Conclusiones

En este trabajo se ha realizado un estudio sistemático de la coloración y de la modificación estructural inducidas por la radiación con iones, en el régimen electrónico, en sílice y cuarzo, dos materiales de gran interés tecnológico, mediante diferentes técnicas ópticas y de análisis con haces de iones.

De los resultados de absorción óptica se puede concluir:

- La irradiación con iones genera nuevos defectos en ambos materiales al obtenerse una densidad de centros de 10^{18} - 10^{19} cm^{-3} mientras que la densidad esperada debida a los precursores es del orden de 10^{15} - 10^{16} cm^{-3} .
- Los nuevos centros de color tienen su origen principalmente en procesos de excitación electrónica puesto que al irradiar con un mismo ion, Bromo, a diferentes energías se produce un incremento en el ritmo de creación de centros a pesar de presentar un mismo perfil de poder de frenado nuclear.
- Existe un valor umbral del poder de frenado electrónico en superficie, 2 keV/nm para la sílice y de 4 keV/nm para el cuarzo, por debajo del cual la creación de nuevos centros de color permanece constante y tiene su origen en las colisiones entre los iones y los átomos de la red.
- La irradiación con iones induce un corrimiento del borde de absorción fundamental de la sílice y del cuarzo relacionado con un aumento del desorden estructural de los materiales, amorfización en el caso del cuarzo y compactación en la sílice.

Los resultados obtenidos sobre las modificaciones estructurales han mostrado:

- La irradiación con iones produce una compactación en la sílice y un aumento del volumen en el cuarzo, resultado que se obtiene al estudiar el índice de refracción de la zona irradiada. Estas modificaciones estructurales tienen su origen en la excitación electrónica como lo demuestra la correlación que existe entre los perfiles de ionización y los perfiles de índice de refracción.

- Se han fabricado guías de onda ópticas en sílice y cuarzo a fluencias de irradiación muy bajas (10^{12}cm^{-2}), necesitándose fluencias del orden de 10^{17}cm^{-2} cuando se irradia en régimen nuclear.

- La estructura final de ambos materiales, sílice y cuarzo, irradiados con suficiente fluencia, converge a una misma fase que presenta un índice de refracción de 1.478 aproximadamente. Este hecho se ve reforzado por la evolución del borde de absorción óptico con la fluencia que en ambos materiales se desplaza desde un valor inicial, de 8.2 eV para la sílice y de 11 eV para el cuarzo aproximadamente, a energías inferiores y que termina convergiendo al mismo valor de 8-7.9 eV.

- Las medidas de RBS-C realizadas en cuarzo demuestran igualmente que la excitación electrónica induce la pérdida de la cristalinidad superficial del material puesto que las interacciones nucleares se producen en el volumen y esta es una técnica de análisis superficial. Esto también queda demostrado por el hecho de que un aumento en el poder de frenado electrónico en superficie implica que la fluencia necesaria para amorfizar el material disminuye.

- Se han obtenido pruebas de una estructura compleja de las trazas generadas por el impacto de los iones sobre el cuarzo, formadas por un núcleo amorfo y un halo de material con una elevada densidad de defectos.

Por último, comparando los resultados microscópicos y macroscópicos obtenidos se puede concluir:

- La creación de centros de color y los cambios estructurales inducidos por la irradiación con iones son procesos desacoplados que no presentan pruebas de estar relacionados como se deduce al comparar la evolución de los ritmos iniciales de creación de centros de color y de la amorfización en cuarzo.

REF

201. J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark. The Stopping and Ranges of Ions in Solids. Pergamon Press, New York 1985. (<http://www.srim.org>)
202. M. L. Green, E.P. Gusev, R.R. Degraeve, E. Garfunkel, J. Appl. Phys. 90, 2001
203. F. Chen, X.L. Wang, K.M. Wang, Opt. Mater. 29 (2007) 1523.
204. A. Othonos, K. Kalli, Bragg Gratings Fundamentals and Applications in Telecommunications, Artech House, N.Y. (1999)
205. H. Bach and N. Neuroth, The properties of Optical Glasses, Springer-Verlag (1995)
206. L. Skuja, in Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology, NATO Science Series, Series II: Mathematical and Physical Chemistry, edited by G. Pacchioni, L. Skuja, and D. L. Griscom; Kluwer Academic, Dordrecht, 2000.
207. L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono and K. Kajihara, Defects in Oxide Glasses, phys. Stat. Sol. Vol. 2, 15 (2005)
208. M. Hattori et al, NIMB 191, 362 (2002)
209. D. L. Griscom, M.E. Gingerich, E.J. Friebele, Phys. Rev. Lett. 71, 1019 (1993)
210. A.V. Mashkov, W.R. Austin, L. Zhang, R.G. Leisure, Phys. Rev. Lett. 76, 2926 (1996).
211. H. Hosono, M. Mizuguchi, H. Kawazoe, T. Ogawa, Appl. Phys. Lett. 74, 2755 (1999).
212. Mónica León “Efectos de la radiación gamma y neutrónica en las propiedades ópticas del óxido de silicio amorfo” Universidad Autónoma de Madrid, 2011.
213. L. Skuja; Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide. J. Non-Cryst. Solids Vol. 239 (1998)
214. R.H. Magruder III, R.A. Weeks, R.A. Weller, R.A. Zuhr; J. Non-Cryst. Solids, Volume 304, Issues 1–3, (2002)
215. D. L. Griscom; Trapped-electron centers in pure and doped glassy silica: A review and synthesis. J. Non-Cryst. Solids, Volume 357 (2011)

216. L. Skuja, K. Kajihara, M. Hirano and H. Hosono; "Oxygen-excess-related point defects in glassy/amorphous SiO₂ and related materials". Nucl. Instrum. Meth. B. Vol 286, pages 159-168 (2012)
217. J. Tauc; Amorphous and Liquid Semiconductors. Plenum, New York, 1974.
218. S. R. Elliott; Physics of Amorphous Materials. Longman Scientific & Technical, Harlow, 1984.
219. M. Ma, X. Chen, K. Yang, X. Yang, Y. Sun, Y. Jin and Z. Zhu; "Color center formation in silica glass induced by high energy Fe and Xe ions", Nucl. Instru. Meth. Phys. Res. B 268, 67 (2010)
220. E. Vella, R. Boscaino, G. Navarra, and B. Boizot, J. Non-Cryst. Solids 353, 559 (2007).
221. G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, and Y. Goldstein, Phys. Rev. Lett. 47, 1480 (1981)
222. E. Vella, R. Boscaino and G. Navarra; "Vacuum-ultraviolet absorption of amorphous SiO₂: Intrinsic contribution and role of silanol groups" Phys. Rev. B 77, (2008).
223. H. Hosono, Y. Ikuta, T. Kinoshita, K. Kajihara and M. Hirano; "Physical disorder and optical properties in the vacuum ultraviolet region of amorphous SiO₂" Phys. Rev. Lett. Vol. 87, Issue 17 (2001).
224. Tengfei Yang, Yuan Gao, Xuejun Huang, Yanwen Zhang, Marcel Toulemonde, Jianming Xue, Sha Yan, Yugang Wang; "The transformation balance between two types of structural defects in silica glass in ion-irradiation processes" J. Non-Cryst. Solids, Vol. 357, 3245-3250, 2011.
225. F. L. Galeener, in The Structure of Non-Crystalline Materials 1982, edited by P. H. Gaskell, J. M. Parker, and E. A. Davis (Taylor & Francis, London, 1982), pp. 337–359; A. E. Geissberger and F. L. Galeener, Phys. Rev. B 28, 3266–3270 (1983).
226. C. D. Marshall, J. A. Speth and S. A. Payne; Induced optical absorption in gamma, neutron and ultraviolet irradiated fused quartz and silica. J. Non-Cryst. Solids, Vol. 212, 59-73, 1997.
227. M. León, P. Martín, A. Ibarra and E. R. Hodgson; Gamma irradiation induced defects in different types of fused silica. J. Nucl. Mat. 386-388, 2009.
228. R. A. Weeks; "Paramagnetic Resonance of Lattice defects in Irradiated Quartz" J. Appl. Phys. Vol. 27, 1376 (1956)

229. D. L. Griscom, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 1, 481(1984)
230. D. L. Griscom, J. Ceram. Soc. Jpn. 99, 923 (1991)
231. W. D. Compton and G. W. Arnold; Discussions of the Faraday Society (1961)
232. C. M. Nelson and C. M. Weeks; J. Appl. Phys. 32 (1961)
233. H. Nishikawa, R. Nakamura, Y. Ohki and Y. Hama; Physical Review B 48 (1993)
234. S. Agnello, F.M. Gelardi, R. Boscaino, M. Cannas, B. Boizot and G. Petite; "Intrinsic defects induced by b-irradiation in silica" Nucl. Instru. Meth. Phys. Res. B 191, 387-391 (2002)
235. J.M. White and P.F. Heidrich; Appl. Opt. 15(1):151–155 (1976)
236. P. Hertel and H. P. Menzler; Appl. Phys. B 44:75–80 (1987)
237. P. Mathey and P. Jullien; Optics Comm. 122:127–134 (1996)
238. A. Meftah, F. Brisard, J.M. Costantini, M. Hage-Ali, J.P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, Swift heavy ions in magnetic insulators: a damage-cross-section velocity effect, Phys. Rev. B 48 (1993) 920–925.
239. F. Agulló-López, F. Agulló-Rueda, J.M. Cabrera, Electrooptics: Phenomena, Materials and Applications, Academic Press, 1994
240. S.A. Durrani, P.K. Bull, Solid State Nuclear Track detectors, Principle, Methods and Applications, Pergamon Press (1987)
241. D. L. Griscom; "Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology, NATO Science Series, Series II: Mathematical and Physical Chemistry", edited by G. Pacchioni, L. Skuja, and D. L. Griscom; Kluwer Academic, Dordrecht, 2000.
242. J. Manzano-Santamaría, J. Olivares, A. Rivera, F. Agulló-López; Nucl. Instrum. Meth. B. 272 (2012) 271–274.
243. J. Manzano, J. Olivares, F. Agulló-López, M.L. Crespillo, A. Moroño, E. Hodgson; "Optical waveguides obtained by swift-ion irradiation on silica (a-SiO₂)" Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 268 (2010) 3147.
244. C. Bosio and W. Czaja; "The fundamental absorption edge of crystalline and amorphous SiO₂" Europhys. Lett. Vol 24, Issue 3, pages 197-201 (1993)

245. A. García-Navarro, F. Agulló-López, M. Bianconi, J. Olivares, G. García, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 083506.
246. L.C. Feldman, J.W. Mayer, S.T.A. Picraux, *Materials analysis by ion channeling*, Academic Press, New York, 1982.
247. G.G. Bentini, M. Bianconi, L. Corraera, M. Chiarini, P. Mazzoldi, C. Sada, et al., *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 242–247.
248. M. Bianconi, G.G. Bentini, M. Chiarini, P. De Nicola, G.B. Montanari, A. Nubile, et al., *Nucl. Instrum. Meth. B.* 267 (2009) 2839–2845.
249. G. Szenes; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 122 (1997)
250. G. Szenes, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 8026.
251. Trautmann C., Costantini J.M., Meftah A., Schwartz K., Stoquert J.P. and Toulemonde M. (1998): Swelling of SiO₂ quartz induced by energetic heavy ions. *Mat Res Symp Proc* 504, 123–128
252. Douillard L., Jollet J., Duraud J.P., Devine R.A.B. and Dooryhee E. (1992): Radiation damage produced in quartz by energetic ions. *Radiat. Eff. Def. in Sol* 124, 351–370
253. Meftah A., Brisard F., Costantini J.M., Dooryhee E., Hage-Ali M., Hervieu M., Stoquert J.P., Studer F. and Toulemonde M. (1994): Track formation in SiO₂ quartz and the thermal spike mechanism. *Phys Rev B* 49, 12457–12463
254. G. García, A. Rivera, M.L. Crespillo, N. Gordillo, J. Olivares, F. Agulló-López, *Nucl. Instrum. Meth. B.* 269 (2011) 492–497.
255. C. Dufour, A. Audouard, F. Beuneu, J. Dural, J. P. Girad, A. Hairie, M. Levalois, E. Paumier, M. Toulemonde. *J. Phys. Condens. Matt.* 5 (1993)
256. I. A. Baranov, Y. V. Martynenko, S. O. Tsepelevich, Y. N. Yavlinskii. *Sov. Phys. Usp.* 31(1988).
257. P. Kluth, C. S. Schnohr, O. H. Pakarinen, F. Djurabekova, D. J. Sprouster, R. Giulian, M. C. Ridgway, A. P. Byrne, C. Trautmann, D. J. Cookson, K. Nordlund, and M. Toulemonde; “Fine structure in Swift Heavy ion tracks in amorphous SiO₂” *Phys. Rev.Lett.* Vol 101 (2008)
258. A. F. Zatspein; “Electronic mechanism of thermal destruction of radiation-induced E’-centers in crystalline and glassy SiO₂” *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 357, 1856-1859 (2011).

259. M. León, P. Martín, D. Bravo, F. J. López, A. Ibarra, A. Rascón, F. Mota; “Thermal stability of neutron irradiation effects on KU1 fused silica” *J. Nucl. Mat.* Vol. 374, 386-389 (2008)
260. S. Agnello and L. Nuccio; “Thermal stability of gamma-irradiation-induced oxygen-deficient centers in silica” *Phys. Rev. B*; Vol. 73 (2006)
261. P. Martín, M. León, A. Ibarra and E.R. Hodgson; “Thermal stability of gamma irradiation induced defects for different fused silica” *J. Nucl. Mat.* Vol. 417, 818-821 (2011).
262. H. Hosono, H. Kawazoe, and N. Matsunami; *Physical Review Letters* 80 (1998)
263. A. Rivera, J. Olivares, G. García, F. Agulló-López, *J. Phys.: Condens. Matter.* 24, 085401 (2012)
264. K.S. Song, R.T. Williams, *Self-trapped excitons*, Springer (1996).
265. N. Itoh and M. Stoneham, *Materials Modification by Electronic Excitation* (Cambridge University Press, 2000)
266. L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono and K. Kajihara; “Defects in oxide glasses”; *Phys. Stat. Sol.* Vol. 2 ; Issues 15–24 (2005)
267. Ch. Itoh, K. Tanimura, N. Itoh, *J. Phys.C: Solid State Phys.* 21, 4693 (1988).
268. A. Rivera, J. Olivares, G. García, J.M. Cabrera, F. Agulló-Rueda, F. Agulló-López, *Phys. Stat. Sol. A.* 206 (2009) 1109–1116.
269. Y. Ikuta, S. Kikugawa, M. Hirano and H. Hosono, *J. Vac. Sci. Technol. B* 18, 2891 (2000)
270. T.E. Tsai and D.L. Griscom, *Phys. Rev. Lett.* 67, 2517 (1991)
271. F. Messina, L. Vaccaro , M. Cannas, Generation and excitation of point defects in silica by synchrotron radiation above the absorption edge, *Phys. Rev. B* 81, 035212 (2010)
272. F.S. Goulding, Y. Stone, *Science* 170, 280 (1970).

