UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES**

**Estudios atomísticos de la respuesta a la
irradiación de materiales ópticos con aplicación
en plantas de fusión nuclear**

TESIS DOCTORAL

Alejandro Prada Valverde

Ingeniero Industrial por la Universidad Politécnica de Madrid

2017

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
ENERGÉTICA**
**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES**

**Estudios atomísticos de la respuesta a la
irradiación de materiales ópticos con aplicación
en plantas de fusión nuclear.**

Alejandro Prada Valverde

Ingeniero Industrial por la Universidad Politécnica de Madrid

Director de Tesis:

Dr. Antonio Rivera de Mena

Profesor del Departamento Ingeniería Energética

Universidad Politécnica de Madrid

Co-Director de Tesis:

Dr. Ovidio Y. Peña Rodríguez

Investigador Post-doctoral del Departamento Ingeniería Energética

Universidad Politécnica de Madrid

2017

Tribunal nombrado por el Magnífico y Excelentísimo Sr. Rector de la Universidad Politécnica de Madrid, el día ____ de _____ de 2017.

Presidente:

Secretario:

Vocal:

Vocal:

Vocal:

Suplente:

Suplente:

Opta a la mención de “Doctor Internacional”.

Realizado el acto de defensa y lectura de la Tesis el día ____ de _____ de 2017 en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales.

CALIFICACIÓN:

EL PRESIDENTELOS VOCALES

EL SECRETARIO

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer al Instituto de Fusión Nuclear (UPM), al proyecto Techno-Fusion y a la Comunidad de Madrid por confiar en mí y contratarme para llevar a cabo esta tesis doctoral. Mención especial al Profesor y director del Instituto de Fusión Nuclear José Manuel Perlado por haber hecho posible esta contratación y por su ánimo y apoyo incondicionales.

Quisiera agradecerle especialmente a los doctores Antonio Rivera y Ovidio Peña, director y co-director de esta tesis, sin los cuales no podría haberse llevado a cabo. Gracias por la confianza depositada en mí, por las numerosas enseñanzas que me habéis dado, por haber aguantado mi torpe forma de escribir y por haberme abierto las puertas al mundo de la investigación.

Darle las gracias a la doctora María José Caturla quien nos dio acceso al código MDCASK, con el que empezó este trabajo y sin el cual no podría haberse terminado. Gracias por tu apoyo en la mejora y desarrollo del código.

Quisiera agradecerle al profesor Eduardo Bringa de la Facultad de Ciencias Básicas de la Universidad Nacional de Cuyo. Gracias por permitirme realizar la estancia de doctorado en tu Departamento, por tu inestimable ayuda, por las numerosas enseñanzas y por tu gran hospitalidad. Darle las gracias al conjunto de estudiantes con los que compartí problemas de investigación y curso de formación durante la estancia, en especial a Pablo, Jesús, Joaquín, Emmanuel y Diego.

En la elaboración de esta tesis tuvieron lugar importantes colaboraciones para la realización de los experimentos que han permitido validar adecuadamente los resultados simulados. Por ello, quisiera agradecer al Centro de Micro-Análisis de Materiales de la Universidad Autónoma de Madrid y al Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Darle las gracias al profesor Eduardo Gallego y la Unidad Docente de Ingeniería Nuclear, sin olvidarme de toda la gente del Instituto de Fusión Nuclear, en especial Elena y Nuria.

Quisiera mostrar mi aprecio y especial agradecimiento a los estudiantes del Instituto de Fusión Nuclear y el Departamento de Ingeniería Nuclear porque hemos compartido tantos momentos buenos y malos durante estos años y por su apoyo incommensurable.

Finalmente, quisiera darle las gracias a mi familia y amigos que me han apoyado y aguantado durante toda esta travesía sin pedirme nada a cambio, sin los cuales hoy no sería quien soy. Muchísimas gracias.

RESUMEN

Esta tesis presenta un modelo atomístico basado en dinámica molecular clásica validado con datos experimentales que permite explicar los efectos de la irradiación iónica en régimen de frenado electrónico sobre diversos materiales: sílice amorfa, cuarzo y nanopartículas de plata embebidas en sílice. Estos materiales encuentran aplicación en las ópticas finales de plantas de fusión láser, así como en otros componentes ópticos tanto en fusión láser como magnética. Además, otras aplicaciones en el campo de la fotónica resultan beneficiadas por este trabajo, por ejemplo en lo referente a modificación de nanopartículas plasmónicas mediante irradiación iónica.

Los datos experimentales utilizados en esta tesis provienen en parte de la Literatura y en parte de campañas de irradiación llevadas a cabo en colaboración con nuestros colegas del Centro de Micro-Análisis de Materiales (UAM). Las técnicas más apropiadas y, por tanto, más usadas para estudiar los efectos de la irradiación en estos materiales se basan en medidas ópticas tanto en reflexión, para obtener las variaciones en el índice de refracción, como en transmisión para estimar la producción de centros de color en sílice o la variación de la resonancia de plasmón en el caso de nanopartículas de plata. En el caso del cuarzo se ha realizado, además, análisis con haz de iones en configuración canalizada. Muchas de las medidas se han llevado a cabo *in situ* lo que ha proporcionado información de los sistemas bajo irradiación con un nivel de detalle sin precedentes.

Las simulaciones de dinámica molecular se realizaron con los códigos MDCASK y LAMMPS. El código MDCASK fue modificado para incluir el modelo del cilindro caliente con inclinación variable (para simular trazas iónicas), el potencial BKS con la modificación para interacciones de corto alcance, la combinación de potenciales para las interacciones de la sílice, la plata y la plata-sílice y el término de fricción de Langevin. En el código LAMMPS se añadió al potencial BKS la modificación para interacciones de corto alcance. El modelo atomístico fue validado comparando los cambios en volumen y superficie inducidos por la irradiación iónica en régimen de frenado electrónico con resultados experimentales. El potencial BKS modificado se validó estudiando los cambios incluidos en cuarzo α con medidas ópticas *in situ*. Por último, la combinación de potenciales se utilizó para estudiar las modificaciones inducidas en nanopartículas de plata embebidas en sílice. Estos resultados se validaron con medidas *in situ* de la resonancia del plasmón.

El modelo reproduce el efecto velocidad, el umbral para generación de trazas, la estructura de la traza resultante, así como los efectos superficiales (emisión atómica, cambios de morfología superficial). Además, predice la generación y aniquilación de defectos. La aplicación del modelo a sílice y cuarzo permite entender las sutiles diferencias apreciadas por las técnicas de medida en material amorfo y cristalino. Por otro lado, nos ha permitido obtener con un alto grado de detalle la elongación de nanopartículas de plata embebidas en sílice por efecto de la irradiación iónica, el cual, es un proceso complejo donde compite la elongación causada por un impacto individual, la difusión y la maduración de Ostwald. Por último, hemos podido analizar el fenómeno de acumulación de trazas y el efecto independiente de un único impacto.

Evidentemente, la dinámica molecular clásica no es capaz de reproducir la evolución del sistema electrónico una vez excitado por un ion incidente y la subsiguiente transferencia de energía a la red. Sin embargo, se puede asumir que tal transferencia de

energía es muy rápida y seguir la posterior evolución del sistema atómico mediante nuestras simulaciones. Los resultados, en buen acuerdo con los experimentos, indican que los iones en régimen de frenado electrónico generan trazas iónicas permanentes (de radio nanométrico y longitud micrométrica) con propiedades físico-químicas claramente modificadas respecto al material virgen. El hecho de que mediante dinámica molecular clásica seamos capaces de reproducir cuantitativamente los experimentos es un indicativo de que los principales procesos involucrados en la generación de trazas están relacionados con la evolución de la red atómica. Más allá de reproducir los resultados experimentales, la principal contribución del modelo atomístico es que ayuda a entender los mecanismos físicos responsables de la evolución del sistema irradiado. Así, hemos identificado tres mecanismos principales asociados a la transferencia de energía del ion en régimen de frenado electrónico. Primero, un efecto colectivo de átomos como consecuencia de la ganancia de energía cinética, seguido de un enfriamiento ultra-rápido debido a la transferencia de energía hacia los alrededores de la traza (zona fría masiva). Esto da lugar a cambios de densidad y ruptura de enlaces con producción de defectos. La red no puede reconstruirse completamente debido al ultra-rápido enfriamiento por lo que aparece la traza permanente. Segundo, los átomos con alta energía cinética más cercanos a las superficies logran escapar dando lugar a un mecanismo de eyección de átomos superficiales (*sputtering electrónico*) mucho más eficaz que los mecanismos tradicionales basados en colisiones elásticas (*sputtering físico*). Tercero, en la zona superficial aparece un mecanismo de fluencia que produce la acumulación de átomos alrededor de la zona de eyección, dando lugar a la aparición de nanocráteres.

ABSTRACT

In this thesis, an atomistic model based on classical molecular dynamics validated with experimental data is shown, so the ion irradiation in the electronic stopping regime on different materials, such as amorphous silica, quartz and silver nanoparticles embedded in silica, can be explained. These materials are employed in the final optics of laser fusion power plants, but also in other optical components in laser and magnetic fusion. Additionally, other applications in the photonic area benefit from this work, for example the plasmonic nanoparticle modification by ion irradiation.

Experimental data used in this thesis comes from Literature and from an irradiation campaign performed in collaboration with our colleges of the Centro de Micro-Análisis de Materiales (UAM). In order to study the irradiation effects in these materials, the most appropriated, and thus, used techniques are based on optical measurements, such as reflection, to obtain the refractive index variations, or transmission, to calculate the production of color centers in silica or the plasmon resonance variation in silver nanoparticles. In the case of quartz, an additional analysis with ion beam in channeling configuration has been carried out. Many of the measurements have been performed *in situ*, giving a lot of information about systems under irradiation with an unprecedented level of detail.

Molecular dynamic simulations were carried out with MDCASK and LAMMPS codes. The MDCASK code was modified to include the hot cylinder model with different inclinations (to simulate ion tracks), the BKS potential with the modification of short range interactions, the combination of potentials for silica, silver and silica-silver interactions and the Langevin frictional force. Regarding the LAMMPS code, the modification of short range interactions was added for the BKS potential. The atomistic model was validated by comparison with the experimental data of the volume and surface changes induced by ion irradiation in the electronic stopping regime. In the case of the modified BKS potential, the validation was performed by studying the α -quartz changes measured by *in situ* optical techniques. Finally, the combination of potentials was used to study the elongation of silver nanoparticles embedded in silica. The results were validated with *in situ* transmission measurements of the plasmon resonance.

The model reproduces the velocity effect, the threshold in track generation, the final track structure and the surface effects (atomic emission and surface morphological changes). Furthermore, it predicts the generation and annihilation of defects. The application of the model to silica and quartz allows to understand the fine differences observed with the measurement techniques in amorphous and crystalline materials. On the other hand, a high level of detail has been attained in the elongation of silver nanoparticles embedded in silica under ion irradiation, which depends on a complex competition between single-ion deformation, Ostwald ripening and dissolution. Finally, the track accumulation phenomena and the single-ion impact effect have been analyzed.

Obviously, classical molecular dynamics cannot reproduce the electronic system evolution once excited by the incident ion and the subsequent energy transmission to the lattice. However, it can be assumed that such energy transfer is fast enough to ignore it and therefore, study the following atomic evolution with our simulations. In accordance with the experiments, the results show that the ion irradiation in the electronic stopping regime produces permanent tracks (with nanometric radius and micrometric length) with clearly different physicochemical properties than the virgin material. The fact that the

experimental results can be quantitatively reproduced with molecular dynamics simulations implies that the main processes which describe the track generation are related with the evolution of the atomic lattice. Apart from the experimental replication, the main contribution of the atomistic model consists in allowing to explain the physic mechanisms responsible for the irradiated system evolution. Thus, three main mechanism associated to the energy transfer to the ion in the electronic stopping regime have been identified. First, a collective effect of the atoms provoked by the kinetic energy gain, followed by an ultra-fast cooling due to the energy transfer to the track surroundings (massive cold zone). This process generates density changes and bond ruptures that produce defects. The permanent track is generated because of the ultra-fast cooling, avoiding the regeneration of the atomic lattice. Second, the high kinetic energy, nearest to the surface atoms are able to escape, originating the ejection mechanism of the surface atoms (*electronic sputtering*), which is far more efficient than the traditional elastic collision mechanism (*nuclear sputtering*). Third, a fluence mechanism takes place in the surface that causes the atom accumulation around the ejection zone, producing nanocraters.

ÍNDICE

RESUMEN	i
ABSTRACT	iii
ÍNDICE.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABLAS.....	xvi
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Motivación y Estado del Arte	2
1.2. Objetivos y contribuciones originales	9
1.3. Estructura de la tesis	10
CAPÍTULO 2. BASE TEÓRICA	13
2.1. Introducción.....	14
2.2. Aproximación de colisiones binarias.....	16
2.3. Dinámica molecular.....	18
2.3.1. Fundamentos.....	18
2.3.2. Algoritmos de integración	18
2.3.3. Potenciales	20
2.3.4. Algoritmos para búsquedas de vecinos	20
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA: MODELO ATOMÍSTICO Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	23
3.1. Modelo atomístico: Introducción	24
3.2. Modelo atomístico: Elaboración de cajas	25
3.2.1. Cajas de sílice	26
3.2.2. Cajas de sílice con nanopartículas de plata embebidas	27
3.2.3. Cajas de cuarzo.....	27
3.3. Modelo atomístico: Implantación de iones.....	28
3.3.1. Modificación para las cajas de sílice con nanopartículas de plata embebidas	29
3.4. Modelo atomístico: Análisis de propiedades	31
3.5. Métodos experimentales	35
3.5.1. Preparación de muestras y caracterización	35
3.5.1.1. Muestras de sílice y cuarzo	35
3.5.1.2. Muestras de sílice con nanopartículas de plata	36
3.5.2. Ajuste del espectro óptico: muestras de sílice con nanopartículas embebidas	37
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA: POTENCIALES.....	39
4.1. Introducción.....	40

4.2. Potencial para sílice	41
4.2.1. Potencial Feuston-Garofalini	41
4.2.2. Potencial BKS de van Beest, Kramer y von Santen	42
4.2.3. Comparativa entre el potencial Feuston-Garofalini y BKS	46
4.3. Potencial para plata	51
4.4. Potencial para sílice-plata	52
4.4.1. Potencial Lennard-Jones	52
4.4.2. Potencial Born-Mayer-Huggins	53
4.4.3. Comparativa entre los potenciales Lennard-Jones y Born-Mayer-Huggins	53
4.5. Potencial para cuarzo	58
4.5.1. Potencial BKS de van Beest, Kramer y von Santen	58
4.5.2. Potencial Feuston-Garofalini	58
4.5.3. Comparativa entre el potencial BKS y Feuston-Garofalini	59
CAPÍTULO 5. RESULTADOS: SÍLICE Y CUARZO, PROPIEDADES EN VOLUMEN	63
5.1. Introducción	64
5.2. Resultados: Observaciones experimentales	67
5.2.1. Sílice	67
5.2.2. Cuarzo	72
5.3. Resultados: Simulaciones atomísticas	75
5.3.1. Sílice	75
5.3.2. Cuarzo	78
5.4. Discusión	81
5.4.1. Efecto velocidad y umbral	81
5.4.2. Estructura de la traza	82
5.4.3. Generación de centros de color	82
5.4.4. Modelos experimentales	85
5.4.5. Modelos de traza	86
5.5. Conclusiones	87
CAPÍTULO 6. RESULTADOS: SÍLICE, EFECTOS SUPERFICIALES	89
6.1. Introducción	90
6.2. Experimentos de emisión atómica en sílice	92
6.3. Modelo atomístico para estudio de la emisión superficial	95
6.4. Resultados, validación y discusión	98
6.5. Conclusiones	101
CAPÍTULO 7. RESULTADOS: NANOPARTÍCULAS EMBEBIDAS EN SÍLICE	103

7.1. Introducción.....	104
7.2. Resultados y discusión	106
7.2.1. Experimentos	106
7.2.2. Análisis mediante dinámica molecular	108
7.3. Conclusiones.....	114
CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES, IMPLICACIONES Y TRABAJO FUTURO	115
PUBLICACIONES, CONFERENCIAS Y OTROS TRABAJOS.....	119
BIBLIOGRAFÍA	123

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Esquema de la cámara de un reactor de fusión nuclear por confinamiento inercial, en donde se representa esquemáticamente la posición de una de las ópticas finales encargadas de focalizar el haz láser y que van a recibir el impacto de las explosiones de los blancos de fusión. ^{1,13}	3
Figura 1.2: Esquemas de iluminación con radiación láser de los blancos en los reactores de fusión láser, siendo (a) blanco combustible iluminado directamente por el haz láser ¹⁴ y (b) blanco combustible contenido en un <i>holhraum</i> (directa), que será iluminado en sus paredes interiores por el haz láser, produciendo radiación X que iluminará al blanco posteriormente (indirecta). ¹⁷	4
Figura 1.3: Diseño conceptual de óptica final para futuros reactores de fusión láser. Mediante este diseño se puede mantener constante y uniforme la temperatura de la lente evitando la aparición de aberraciones. ¹¹	5
Figura 3.1: Evolución térmica obtenida de resolver la ecuación de transferencia del calor en coordenadas cilíndricas para el caso de una muestra de sílice infinita a la que se le impone en una región cilíndrica de radio $a = 3.5$ nm una energía cinética equivalente a un poder de frenado electrónico $S_e = 8$ keV/nm.	26
Figura 3.2: Esquema del modelo atómico utilizado para representar la irradiación iónica de alta excitación electrónica, caracterizado por un cilindro caliente (rojo), un baño térmico (amarillo) y una región de evolución (naranja). (a) Caso utilizado para el estudio de propiedades en volumen en el que el baño térmico corresponde a una región cilíndrica exterior. (b) Caso utilizado para las propiedades en superficie, donde el baño térmico es un prisma rectangular hueco, se añaden dos regiones de evolución libre para los átomos y dos superficies donde los átomos que las alcanzan son retirados de la simulación. Incluye también la posibilidad de variar el ángulo de incidencia (α) del ion.	28
Figura 3.3: Representación gráfica del avance de las regiones cilíndricas o esféricas usadas para medir las propiedades de los datos de dinámica molecular. La primera región es marcada en $R_0 = 0.25$ nm, su radio interior es $R_{0i} = 0$ nm y su radio exterior es $R_{0e} = 0.5$ nm; la siguiente región es marcada en $R_1 = 0.35$ nm, con un radio interior de $R_{1i} = 0.1$ nm y uno exterior de $R_{1e} = 0.6$ nm; y así sucesivamente.	31
Figura 3.4: Densidad lineal de centros de color obtenida a partir de las simulaciones de MD para la irradiación con iones de Br a 40 MeV (a) y de Fe a 1157 MeV(b). Las líneas verticales corresponden a la densidad lineal de centros de color de la superficie de una muestra irradiadas con iones de la energía indicada. Los recuadros muestran el poder de frenado electrónico como función de la profundidad recorrida por el ion calculada por el código SRIM. El esquema en (b) ilustra la acumulación de trazas y como este proceso es simulado con un código Monte Carlo que hace uso de las concentraciones de centros de color obtenidas por MD para diferentes profundidades (poderes de frenado).	33
Figura 3.5: Esquema de la disposición utilizada para las medidas ópticas de reflexión <i>in situ</i> . Las muestras pueden ser irradiadas con iones pesados de alta energía y simultáneamente con un haz de luz blanca (flechas azules). La	

	luz reflejada es recogida por la fibra óptica y llevada al espectrómetro CCD array. ¹²⁹	35
Figura 3.6:	Esquema de la disposición utilizada para las medidas de transmitancia <i>in situ</i> . Las muestras pueden ser irradiadas con iones pesados de alta energía y simultáneamente con un haz de luz blanca (flechas azules). La luz transmitida es recogida por la fibra óptica y llevada al espectrómetro CCD array.[]	37
Figura 4.1:	Energía potencial (columna izquierda) y fuerza (columna derecha) en función de la distancia entre átomos para el potencial BKS (línea discontinua) y el potencial ZBL unido al potencial BKS mediante interpolación cúbica de Hermit (línea continua), resolviendo el término Coulombiano mediante un valor de corte, gráficas (a) y (b), una suma de Wolf, gráficas (c) y (d), y una suma de Ewald, gráficas (e) y (f).	45
Figura 4.2:	Densidad de una muestra de sílice en función de la distancia al origen para las simulaciones de dinámica molecular antes de irradiarse (línea azul) y tras la irradiación (línea roja) con un ion de poder de frenado electrónico $S_e = 10$ keV/nm y radio del cilindro caliente inicial $a = 3.5$ nm, para el potencial BKS y el potencial Feuston-Garofalini. La línea negra discontinua muestra el valor de la densidad promedio para una muestra de sílice virgen (2.2 g/cm ³).	46
Figura 4.3:	Numero de coordinación promedio en sílice para los átomos de Si (a) y O (b) en función de la distancia al origen, para las simulaciones de dinámica molecular utilizando el potencial BKS y el potencial Feuston-Garofalini, antes (línea azul) y después (línea roja) de la irradiación con un ion de $S_e = 10$ keV/nm y $a = 3.5$ nm. La línea negra corresponde al valor promedio observado en la realidad para el número de coordinación promedio de ambos átomos (4 en silicio y 2 en oxígeno).	47
Figura 4.4:	Relación entre el número de átomos de Si frente al número de átomos del O para la sílice en función de la distancia al origen para el valor promedio real (0.5, línea negra) y las simulaciones de dinámica molecular con el potencial BKS (izquierda) y el potencial Feuston-Garofalini (derecha) antes (línea azul) y después (línea roja) de la irradiación con un ion de $S_e = 10$ keV/nm y $a = 3.5$ nm.....	48
Figura 4.5:	Función de distribución de pares de sílice para las simulaciones de dinámica molecular con los potenciales BKS (izquierda) y Feuston-Garofalini (derecha) para la muestra antes (línea azul) y después (línea roja) de ser irradiada con un ion de $S_e = 10$ keV/nm y $a = 3.5$ nm.....	49
Figura 4.6:	Evolución térmica a distintos tiempos en función de la distancia al origen para los átomos de Ag (gráficas superiores), para los átomos de sílice (gráficas de en medio) y para la caja completa (gráficas de abajo), obtenidos de la simulación de una caja de sílice con una nanopartícula de plata embebida irradiada con un ion de $S_e = 6$ keV/nm y $a = 3.5$ nm para los potenciales de interacción plata-sílice Lennard-Jones (columna izquierda) y Born-Mayer-Huggins (columna derecha).....	54
Figura 4.7:	Relación entre el número de átomos de plata y el número de átomos totales frente a la distancia al origen usando regiones esféricas para las simulaciones de sílice con nanopartículas de plata embebidas antes (línea azul) y después (línea roja) de la irradiación de un ion de $S_e = 6$ keV/nm y $a = 3.5$ nm; para los potenciales de interacción plata-sílice Lennard-Jones (izquierda) y Born-Mayer-Huggins (derecha).	56

- Figura 4.8: Variación de la presión en función de la distancia al origen a distintos tiempos tomando regiones esféricas para las simulaciones de la irradiación con un ion de $S_e = 6$ keV/nm y $a = 3.5$ nm en sílice con nanopartículas de plata embebidas con los potenciales de interacción plata-sílice Lennard-Jones (izquierda) y Born-Mayer-Huggins (derecha).. 56
- Figura 4.9: Densidad de una muestra de cuarzo en función de la distancia al origen para las simulaciones de dinámica molecular antes (línea azul) y después (línea roja) de ser irradiada con un ion de $S_e = 8$ keV/nm y $a = 3.5$ nm para los potenciales BKS (izquierda) y Feuston-Garofalini (derecha). La línea negra representa el valor experimental promedio (2.65 g/cm^3). 60
- Figura 4.10: Numero de coordinación promedio en cuarzo para los átomos de Si (a) y O (b) en función de la distancia al origen, para las simulaciones de dinámica molecular utilizando el potencial BKS y el potencial Feuston-Garofalini, antes (línea azul) y después (línea roja) de la irradiación con un ion de $S_e = 8$ keV/nm y $a = 3.5$ nm. La línea negra discontinua corresponde al valor promedio observado en la realidad para el número de coordinación promedio de ambos átomos (4 para el silicio y 2 para el oxígeno). 61
- Figura 4.11: Relación entre el número de átomos de Si frente al número de átomos del O para el cuarzo en función de la distancia al origen para el valor promedio real (0.5, línea negra) y las simulaciones de dinámica molecular con el potencial BKS (izquierda) y el potencial Feuston-Garofalini (derecha) antes (línea azul) y después (línea roja) de la irradiación con un ion de $S_e = 8$ keV/nm y $a = 3.5$ nm. 61
- Figura 4.12: Función de distribución de pares del cuarzo para las simulaciones de dinámica molecular con los potenciales BKS (izquierda) y Feuston-Garofalini (derecha) para la muestra antes (línea negra) y después (línea roja) de ser irradiada con un ion de $S_e = 10$ keV/nm y $a = 3.5$ nm. 62
- Figura 5.1: Variación de la constante dieléctrica como función de la fluencia para la irradiación con iones de Br a 15 MeV. La equivalencia entre esta variación y la densidad obtenidas mediante la ecuación 3.6 se indica en el eje derecho. Los marcos indican las 3 regiones observadas en la formación de trazas y su acumulación. 68
- Figura 5.2: (Símbolos sólidos) Sección eficaz (a) y su correspondiente radio de traza (b) como función del poder de frenado electrónico para la irradiación con iones de diferentes energías específicas dadas entre paréntesis en MeV/u y clasificados por colores. Además de las series de irradiación con iones de Br y F estudiadas mediante medidas ópticas *in situ*, incluimos los datos experimentales de la literatura obtenidos por SAXS²⁵ y FTIR.^{26,27,30} (Símbolos abiertos) Simulaciones de MD llevas a cabo con el radio del cilindro caliente, en nanómetros, indicado entre paréntesis. Los datos correspondientes al núcleo de las trazas complejas proceden del trabajo de Kluth *et al.*²⁵ se incluyen en (a) y se comparan con los resultados de MD. La línea continua es el ajuste lineal de las secciones de traza experimentales, mientras que las líneas discontinuas corresponden a los ajustes de los datos obtenidos por MD. El radio de traza de MD tiene un error de ± 0.5 nm. 70
- Figura 5.3: Centros de color por ion (a) y densidad de centros de color por unidad de área en saturación (b) como función de la energía depositada en el sistema electrónico. Los símbolos sólidos corresponden a la serie de

	experimentos de la irradiación con iones de Br y el caso de la irradiación con iones de Fe a 1157 MeV, extraídos de la Literatura. ²⁸ Los símbolos abiertos corresponde a las simulaciones de MD con un cilindro caliente de 3.0 y 4.5 nm para simular los iones de Br y Fe, respectivamente.....	72
Figura 5.4:	Sección eficaz de la traza como función del poder de frenado electrónico para los resultados experimentales (símbolos sólidos) de la irradiación con Br y F obtenidos con técnicas ópticas de reflexión <i>in situ</i> ¹²⁹ y RBS-c, además de otras publicadas en Literatura y obtenidas con RBS-c ^{68,102} y SAXS. ⁶⁸ La energía específica del ion incidente en MeV/u se da entre paréntesis. Las secciones eficaces obtenidas con dinámica molecular (símbolos abiertos) con un radio del cilindro caliente $a = 3.5$ nm se han calculado con ayuda del código Ovito (azul) teniendo en cuenta toda la región afectada por el paso del ion y mediante el cálculo de la variación de densidad (rojo). Las líneas continuas representan el ajuste lineal de los datos experimentales de SAXS y RBS-c (azul) y reflectancia (negro) con una $E_S < 1$ MeV/u; la discontinua es el ajuste a la serie correspondiente de MD obtenida por Ovito.....	73
Figura 5.5:	De arriba a abajo, evolución de un sistema de sílice en los tiempos indicados tras la deposición de energía de un ion de poder de frenado electrónico $S_e = 16$ keV/nm en un cilindro caliente de radio $a = 4.5$ nm (representado por líneas verticales en granate), que atraviesa la caja de arriba a abajo. De izquierda a derecha tenemos: representación de los átomos de Si y O en una capa de 1 nm de espesor centrada en el origen, la densidad normalizada, la velocidad promedio (m/s) y la energía cinética promedio (eV) de los átomos de Si y O y la presión (GPa) todos ellos como función de la distancia al origen y considerando para el cálculo de cada punto los átomos contenidos en la distancia radial indicada ± 0.5 nm. La última fila (100 ps) indica mediante líneas verticales azules la región modificada permanentemente por el paso del ion (traza).....	77
Figura 5.6:	Densidad normalizada (a) y concentración de centros de color (b) obtenidos de las simulaciones de MD para diferente radios del cilindro caliente ($a = 3.0$ y 4.5 nm) como función de la distancia al centro de la traza para un poder de frenado electrónico, $S_e = 9$ keV/nm. Cada punto representado en la figura corresponde a todos los átomos situados en la distancia radial indicada ± 0.5 nm.	78
Figura 5.7:	De arriba a abajo, evolución de un sistema de cuarzo en los tiempos indicados tras la deposición de energía de un ion de poder de frenado electrónico $S_e = 5$ keV/nm en un cilindro caliente de radio $a = 3.5$ nm, que atraviesa la caja de arriba a abajo. De izquierda a derecha tenemos: representación de los átomos de Si y O en una capa de 1 nm de espesor centrada en el origen para el alzado y la caja completa para la planta, la densidad normalizada, la energía cinética promedio (eV) y la presión (GPa) todos ellos como función de la distancia al origen y considerando para el cálculo de cada punto los átomos contenidos en la distancia radial indicada ± 0.5 nm.	80
Figura 5.8:	Energía cinética (a) y fracción de defectos (b) como función de la distancia al centro de la traza para diferentes tiempos tras la llegada del ion obtenido de las simulaciones de MD con un cilindro caliente inicial de radio $a = 3.0$ nm y un poder de frenado electrónico $S_e = 10$ keV/nm.	

- Cada punto es obtenido considerando todos los átomos en la distancia radial desde el centro de la traza indicada ± 0.25 nm. Las líneas verticales indican la región central (radio 2 nm) utilizada para obtener la fracción de defectos promedio representada en (c) como función de la energía cinética promedio de los diferentes poderes de frenado. Cuando la traza permanece caliente, la generación de defectos sigue un comportamiento de tipo Arrhenius con una energía característica de 1.8 eV para todas las irradiaciones, independientemente del poder de frenado. 84
- Figura 6.1: Esquema de la posición de un arco recolector en dirección perpendicular al plano de incidencia en función del ángulo polar (θ) de emisión, de una muestra irradiada con un haz de iones con un ángulo de incidencia α . El cono muestra el ángulo sólido constante utilizado para calcular la emisión diferencial en dinámica molecular a distintos ángulos polares, al variar su posición a lo largo del arco. Como convenio, en el caso de arco perpendicular $\theta > 0^\circ$ si la velocidad en el eje Y del átomo emitido o del centro de masas del aglomerado emitido es positiva, $\theta < 0^\circ$ implica que esta componente de velocidad es negativa. Para arco paralelo el criterio es análogo pero referido a la componente de velocidad en el eje X..... 92
- Figura 6.2: Emisión total (Y) como función del poder de frenado electrónico (S_e). Representamos los datos experimentales (símbolos sólidos) obtenidos con $\alpha = 90^\circ$ (morado) por Qiu *et al.*¹⁹⁷ y Matsunami *et al.*,¹³⁸ y los datos con $\alpha = 19-20^\circ$ (negro) de Sugden *et al.*,¹⁹⁶ Arnoldbik *et al.*¹³⁹ y Toulemonde *et al.*¹⁰¹ y los resultados de dinámica molecular (símbolos huecos) con un radio del cilindro caliente $a = 3.0$ nm, ángulo de incidencia $\alpha = 20-90^\circ$ y energías iniciales de 10 a 18 keV/nm. Nótese que la energía depositada en la red para las simulaciones en MD es $\eta \cdot S_e$ siendo $\eta = 0.82$ la eficiencia en la transmisión de energía del sistema electrónico a la red. La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales con $\alpha = 19-20^\circ$ a la ecuación (6.1) con $n \sim 3$ y las líneas discontinuas corresponden a la emisión a distintos ángulos de incidencia siguiendo la ecuación (6.2), con $d = 1.65$ 93
- Figura 6.3: Emisión diferencial ($dY/d\Omega$) como función del ángulo polar de emisión (θ) situando el detector en el plano de incidencia (izquierda) o en la dirección perpendicular (derecha). Los resultados de MD (símbolos huecos) se obtuvieron con un ángulo de incidencia $\alpha = 20^\circ$. Nótese que la energía depositada en la red para las simulaciones MD es $\eta \cdot S_e$, siendo $\eta = 0.82$ la eficiencia en la transmisión de energía del sistema electrónico a la red. Los valores experimentales con iones Au a 190 MeV que corresponde a un poder de frenado de 17.1 keV/nm (símbolos sólidos) se obtuvieron con $\alpha = 19^\circ$.¹⁰¹ La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales de la ecuación (6.3) con $b = 1$ 94
- Figura 6.4: Evolución de la simulación de dinámica molecular para una energía depositada de 12 keV/nm, un radio del cilindro caliente de $a = 3.0$ nm y un ángulo de incidencia de $\alpha = 90^\circ$ (izquierda) y 20° (derecha), para una rodaja de 2.5 nm de espesor centrada en el origen a distintos tiempos. En la parte superior se incluye una vista en 3D del cráter generado tras 50 ps coloreando los átomos en base a su coordenada z de 4 a 8 nm. Nótese que esta energía depositada en la red (12 keV/nm) correspondería a un poder de frenado electrónico $S_e = 14.6$ keV/nm tomando una eficiencia en la

	conversión de energía del sistema electrónico a la red $\eta = 0.82$, como se discute en la Sección 6.4.....	97
Figura 7.1:	(a) Espectro óptico experimental elegido para ilustrar la aparición y evolución del segundo modo del LSPR al aumentar la fluencia de irradiación. (b) Ajuste típico para un espectro experimental utilizando el modelo descrito en ..., mostramos los parámetros obtenidos en el ajuste (r_v , ε , $\sigma(\varepsilon)$ y la contribución de esferoides y esferas al espectro óptico total). ⁹²	106
Figura 7.2:	Parámetros geométricos y de composición de un conjunto de nanopartículas como función de la fluencia, obtenidos del ajuste al espectro óptico. Los parámetros son (a) el radio de las esferas pequeñas (r_s , fijado), el radio de la esfera de volumen equivalente al esferoide (r_v) y la relación de aspecto promedio (ε) de los rodillos grandes, (b) la concentración de esferas y rodillos y la desviación estándar de la distribución de relaciones de aspecto. El área cian representa, aproximadamente, la región de "elongación pura" que será utilizada para comparar con los resultados de MD. ⁹²	107
Figura 7.3:	Micrografías de baja magnificación extraídas con HAADF-TEM mostrando las nanopartículas producidas por la implantación de plata en sílice (a), tras la irradiación con iones de Br a 40 MeV y fluencias de $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (b) y $1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (c). En las Figura 7.3 (b) y (c) el ion de Br incide paralelo a la dirección de elongación de la nanopartícula.	108
Figura 7.4:	Evolución de las nanopartículas de plata embebidas en sílice tras 75 ps de la deposición de la energía en un cilindro caliente de radio $a = 3.5 \text{ nm}$ orientado su eje con la dirección vertical y 75 ps de relajación con una fuerza de fricción de Langevin, como se describe en el apartado 3.3.1, del Capítulo 3. Las simulaciones fueron ejecutadas para un poder de frenado electrónico de 8 keV/nm. Cada imagen muestra una visión donde se ha extraído media caja de sílice dejando la nanopartícula intacta en el caso inicial y tras recibir un número de impactos indicado en la parte inferior.	109
Figura 7.5:	Evolución temporal de la temperatura (columna 1), presión (columna 2) y la densidad atómica (columna 3) para las simulaciones de dinámica molecular de la irradiación con iones de poder de frenado electrónico $S_e = 8 \text{ keV/nm}$ de una muestra de sílice con una nanopartícula de plata de radio inicial 6.5 nm embebida, utilizando un cilindro caliente de radio $a = 3.5 \text{ nm}$, en los primeros 75 ps sin acción de la fuerza de fricción de Langevin (ver apartado 3.3.1, del Capítulo 3). Indicamos el comportamiento en cilíndricas para los átomos de plata (fila 1), los átomos de sílice (fila 2) y para el conjunto (fila 3).	111
Figura 7.6:	Evolución temporal de la temperatura (columna 1), presión (columna 2) y la densidad atómica (columna 3) para las simulaciones de dinámica molecular de la irradiación con iones de poder de frenado electrónico $S_e = 8 \text{ keV/nm}$ de una muestra de sílice con una nanopartícula de plata de radio inicial 6.5 nm embebida, utilizando un cilindro caliente de radio $a = 3.5 \text{ nm}$, para los 75 ps de evolución rápida, con acción de la fuerza de fricción de Langevin (ver apartado 3.3.1, del Capítulo 3). Indicamos el comportamiento en cilíndricas para los átomos de plata (fila 1), los átomos de sílice (fila 2) y para el conjunto (fila 3).	112
Figura 7.7:	(a) Representación esquemática de la región de la nanopartícula donde el impacto de un ion produciría una elongación significativa. (b) Evolución	

de la relación de aspecto como función del número de impactos. Los símbolos huecos representan los resultados de MD y los símbolos rellenos los resultados experimentales. ⁹²	113
--	-----

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1: Parámetros usados para la deconvolución Gaussiana del espectro de absorción óptico obtenido de la contribución de cada centro de color al espectro total. ^{143–146}	36
Tabla 4.1: Parámetros correspondientes a la parte de 2 cuerpos del potencial Feuston-Garofalini modificado por Webb y Garofalini ^{109,112,113} y radios de corte utilizados en el ajuste a ZBL. ¹⁰⁹	42
Tabla 4.2: Parámetros correspondientes a la parte de 3 cuerpos del potencial Feuston-Garofalini modificado por Webb y Garofalini. ^{109,112,113}	42
Tabla 4.3: Parámetros del potencial BKS para simular SiO ₂ (cristalino y amorfo).	43
Tabla 4.4: Parámetros del potencial Lennard-Jones utilizados para reproducir la interacción entre la plata y la sílice.	53
Tabla 4.5: Parámetros del potencial Born-Mayer-Huggins utilizados para reproducir la interacción entre la plata y la sílice.	53
Tabla 4.6: Parámetros de la interacción de 2 cuerpos (ecuación (4.1)) del potencial Feuston-Garofalini para su utilización en cuarzo sometido a irradiación con iones de alta excitación electrónica.	59
Tabla 5.1: Parámetros obtenidos de los ajustes a la ecuación (5.1) de los resultados experimentales de la variación de la constante dieléctrica de la sílice causada por la irradiación iónica con Br y F. Además, se muestra la densidad promedio de la traza obtenida de la ecuación (3.6). El poder de frenado electrónico en la superficie fue calculado con el código SRIM. ⁹³	67
Tabla 6.1: Estequiometría y porcentaje de aglomerados de cada tipo emitidos, caracterizados por la relación Si/O. Se obtienen mediante simulaciones de dinámica molecular con un cilindro caliente de radio 3.0 nm. La energía depositada en el cilindro es menor que el poder de frenado electrónico, esto es, $\eta \cdot S_e$, siendo $\eta = 0.82$ la eficiencia de transmisión de energía a la red.	99

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La fusión nuclear se plantea como una de las energías del futuro por su alta producción de energía con un combustible prácticamente inagotable y sus beneficios medioambientales. Esta energía se encuentra en proceso de desarrollo y una de las áreas que más preocupa es la mejora de materiales que sean capaces de aguantar las condiciones extremas de irradiación producidas por las reacciones de fusión. En nuestro caso nos hemos centrado en las ópticas finales, donde se ha analizado el efecto de los flujos existentes, radiación X y γ , neutrones e iones. Para resolver el daño de radiación X e iones se plantean estrategias de mitigación, en el caso de los neutrones y la radiación γ , se han estudiado nuevos diseños de ópticas capaces de absorber el daño. No obstante, la mitigación de los iones está lejos de ser total y los más energéticos alcanzarán las ópticas produciendo diversos efectos que todavía no sean comprendido. En este capítulo se va a introducir la motivación de la tesis en este área de trabajo, los resultados reportados hasta la fecha para cada tipo de flujo sobre las ópticas finales y otras aplicaciones en las que la investigación de la irradiación iónica en régimen de alta excitación electrónica sería beneficiosa. Asimismo se plantean los objetivos a alcanzar en la tesis, extraídos de la motivación previa.

1.1. Motivación y Estado del Arte

El estudio de los materiales es un área de la investigación que siempre ha tenido gran relevancia en investigación básica debido a su importancia tecnológica en prácticamente cualquier campo de la ingeniería. Muchos de los avances tecnológicos alcanzados en la historia (y especialmente desde la revolución industrial) han estado determinados por el desarrollo de nuevos materiales o ligados a la mejora de materiales existentes. En el sector energético, destaca la mejora del proceso de extracción de aluminio en el s. XIX, que más tarde se usaría en el transporte de energía a grandes distancias como sustituto del cobre o el desarrollo de los materiales cerámicos estructurales, provocada por la crisis de 1973, para aumentar las eficiencias en la producción energética al poderse alcanzar mayores temperaturas en los procesos que tienen lugar en calderas y turbinas. En las últimas décadas, se han dedicado grandes esfuerzos a la explotación de la energía renovable y nuclear, debido a la necesidad de aumentar la diversidad de fuentes energéticas y la preocupación por las futuras generaciones (reducir el impacto medioambiental y recursos combustibles de duración ilimitada o muy larga). La investigación de materiales juega en todos ellos un papel muy relevante; pero en el sector nuclear, incluyendo las futuras plantas de fusión nuclear, es esencial debido a las condiciones hostiles de trabajo (irradiación, corrosión, temperatura, altos flujos, cargas térmicas,...).

La fusión nuclear como fuente energética está todavía en proceso de desarrollo. Uno de los cuellos de botella identificados de cara a construir plantas de potencia comerciales estriba precisamente en la falta de materiales apropiados para soportar las hostiles condiciones de irradiación esperadas en tales plantas. Es por este motivo que se están dedicando esfuerzos importantes al estudio de materiales tanto para las actuales instalaciones de investigación en fusión como para futuras plantas de potencia. Dependiendo de la funcionalidad del material, las condiciones de irradiación son más o menos severas y, por tanto, el desarrollo de materiales apropiados está más o menos maduro. De forma genérica, se está trabajando en el desarrollo de materiales para primera pared, estructura del reactor, manto reproductor, divertor, refrigeración, sistemas láser y sistemas ópticos. Como es de esperar, cuanto más expuesto esté un componente más difícil es encontrar materiales apropiados. Así, mientras a día de hoy ya se dispone de aceros de baja activación que se prevé podrían funcionar como material estructural por periodos limitados de tiempo bajo irradiación neutrónica, no existen soluciones para primera pared, divertor u ópticas finales en condiciones de planta de potencia sin imponer sistemas de mitigación de irradiación.

En esta tesis, nos hemos centrado en las ópticas finales de los reactores de fusión por confinamiento inercial mediante láser (fusión láser). Las ópticas finales se elaboran con lentes de transmisión o lentes de Fresnel, que se encargan de focalizar el haz láser sobre el blanco donde se producirá la reacción de fusión. Por lo que, se encuentran expuestas al plasma de fusión que da lugar a pulsos intensos de neutrones, iones y rayos X producidos durante la implosión y posterior ignición de los blancos. En el esquema de lentes en transmisión el material elegido es la sílice, puesto que sus propiedades son prácticamente constantes ante variaciones de temperatura hasta la transición vítrea¹⁻⁵ y soportan severas condiciones de irradiación mejor que otros materiales ópticos convencionales.²⁻⁹

La composición y estructura de las cámaras de los futuros reactores de fusión láser está todavía en proceso de desarrollo; no obstante, se han elaborado varios esquemas

para algunos de los reactores de investigación, como el representado en la Figura 1.1, para el proyecto HiPER (proyecto europeo de fusión láser).^{1,10} En este proyecto se ha propuesto una cámara esférica de 6.5 metros de radio interno en el que se incidirá sobre el blanco con 48 haces láser colocados simétricamente y ópticas finales basadas en lentes de transmisión biconvexas situadas a 16 m del centro con dimensiones de $75 \times 75 \text{ cm}^2$, siendo visible un cuadrado de 60 cm de lado.^{1,10,11} Otros esquemas plantean distintas posiciones y tamaños de lentes, como el caso de LIFE¹² que propone usar lentes de Fresnel situadas a 17 m y con unas dimensiones de $48 \times 48 \text{ cm}^2$. En fusión láser se emplean dos métodos de iluminación, directa (p.ej. en HiPER) e indirecta (p.ej. en LIFE). En el primer caso la radiación láser es la encargada de producir, directamente, la implosión e ignición de los blancos, que son esferas con radio $\sim 1 \text{ mm}$ como se muestra en la Figura 1.2a. En el segundo caso, el blanco se sitúa en un contenedor cilíndrico de material pesado ("*hohlraum*", ver Figura 1.2b) sobre cuyas paredes internas y a través de ventanas en las bases incide la radiación láser. De esta forma tiene lugar un proceso (poco eficiente) de conversión láser a rayos X los cuales producen la implosión e ignición del blanco.

Figura 1.1: Esquema de la cámara de un reactor de fusión nuclear por confinamiento inercial, en donde se representa esquemáticamente la posición de una de las ópticas finales encargadas de focalizar el haz láser y que van a recibir el impacto de las explosiones de los blancos de fusión.^{1,13}

Los flujos de radiación dependen enormemente del tipo de blanco elegido. Así, en primera aproximación, para un reactor de fusión por confinamiento inercial con blanco directo, similar al esquema de HiPER (Figura 1.1), se ha calculado que la energía que alcanza la pared en forma de irradiación se reparte entre los neutrones producidos en las reacciones de fusión ($\sim 71\%$) y los iones del plasma generado proveniente de los materiales protectores, productos de fusión y combustible no quemado ($\sim 27\%$).^{1,5,14} Por otro lado, en un reactor de blanco indirecto, como el planteado para LIFE, la energía se reparte entre los neutrones de las reacciones de fusión ($\sim 69\%$), los iones del plasma ($\sim 6\%$) y rayos X ($\sim 25\%$) generados en el "*hohlraum*".^{1,5,14} En este último caso, los rayos X tienen un rol fundamental en el diseño de las ópticas finales, puesto que depositan toda su energía en tiempos de sub-ns, produciendo un impacto termomecánico incompatible con la supervivencia de las lentes (en realidad de cualquier material existente situado a una distancia de decenas de metros) sino se dispone de una estrategia de mitigación de rayos X adecuada. Existen varias propuestas al respecto,

como por ejemplo la introducción de un gas residual dentro de la cámara, que es la más factible en el caso de operación con blancos indirectos.^{1,14–16}

Figura 1.2: Esquemas de iluminación con radiación láser de los blancos en los reactores de fusión láser, siendo (a) blanco combustible iluminado directamente por el haz láser¹⁴ y (b) blanco combustible contenido en un *holhraum* (directa), que será iluminado en sus paredes interiores por el haz láser, produciendo radiación X que iluminará al blanco posteriormente (indirecta).¹⁷

El flujo de neutrones recibido por las ópticas finales^{1,11} da lugar a: (i) un aumento significativo de la temperatura que se alcanza en estado estacionario. Nótese que tal valor no debe exceder los límites operacionales (temperatura máxima de trabajo en continuo $< 1223 \text{ K}$ ^{11,18}) para lo cual la única solución en el caso de plantas de potencia consiste en alejar las lentes de los blancos, pues su llegada no puede ser mitigada por ningún medio compatible con la operación normal de la planta. Para blancos directos de 150 MJ una distancia adecuada son 16 m;¹¹ (ii) tensiones térmicas que en todos los casos están por debajo del límite de fractura; (iii) centros de color que aumentan la opacidad de la lente en distintas bandas y pueden eliminarse manteniendo la temperatura de la lente en valores superiores a 800 K, correspondientes a la temperatura de recocido de los centros de color;^{13,16,19} (iv) aparición de aberraciones ópticas, consecuencia de los gradientes de temperatura en la lente, que ocasionan variaciones de la distancia focal y, por tanto, serios fallos de funcionamiento. Este último punto puede evitarse manteniendo la temperatura de la lente estable, o mediante el uso de lentes de Fresnel en lugar de lentes de transmisión pues presentan un gradiente de temperatura menos marcado al ser mucho más finas lo que minimiza la aparición de aberraciones ópticas.^{1,11} En nuestro grupo, A. R. Páramo *et al.*¹¹ han desarrollado un modelo conceptual de lentes para controlar la temperatura de la lente mediante un fluido conductor de calor.¹¹ En la Figura 1.3 se representa el diseño de estas ópticas finales, mantenidas a 950 K (por encima de la temperatura de recocido de los centros de color) utilizando CO_2 como fluido conductor y protegidas por dos ventanas transparentes de sílice a temperaturas superiores a 800 K. Las simulaciones muestran para lentes a 16 m

del blanco que los gradientes de temperatura y las tensiones mecánicas asociadas se mantienen dentro de límites aceptables (lo que evita la aparición de aberraciones), mientras que la concentración de centros de color es suficientemente baja como para mantener la eficiencia de transmisión del haz láser por encima del 90 %. En el caso de uso de lentes de Fresnel el comportamiento es adecuado a distancias entre 8 y 12 m.¹¹

Figura 1.3: Diseño conceptual de óptica final para futuros reactores de fusión láser. Mediante este diseño se puede mantener constante y uniforme la temperatura de la lente evitando la aparición de aberraciones.¹¹

Por último, en condiciones de planta (p.ej. blanco directo de 150 MJ con óptica final a 16 m) la energía depositada en las 10 primeras micras del material por los pulsos iónicos con duraciones entre cientos de ns y algunos μ s, da lugar a un aumento de temperatura por encima del punto de fusión del material con la explosión de cada blanco. Por tanto, es necesario contar con sistemas de mitigación de iones.^{1,20} Los sistemas de mitigación más comunes estudiados hasta la fecha plantean el uso de un gas en el interior de la cámara o un campo electromagnético para desviar iones.²⁰ El primero de los sistemas es incompatible con blancos directos pues la inyección de tales blancos en cámaras con gas residual daría lugar a un aumento de la temperatura del blanco por encima del punto triple de DT. Los distintos esquemas de mitigación electromagnética, a efectos prácticos, es posible que solo logren una mitigación parcial de los iones, es decir, una parte de los iones (los más energéticos) seguirían alcanzando las lentes. Una buena parte de estos iones provendrán de la capa externa del blanco constituida por elementos pesados para maximizar la reflexión de radiación infra-roja durante la inyección del blanco. Por tanto, en caso de mitigación parcial de iones es de esperar que una fracción significativa de iones pesados de alta energía alcance la óptica final.²⁰

El estudio de estos iones energéticos en sílice constituye un aspecto central de esta tesis, pues los efectos sobre las ópticas finales en condiciones realistas no han sido analizados completamente. Estos iones se caracterizan por transmitir la mayor parte de la energía en el régimen de frenado electrónico, es decir, directamente al sistema electrónico dando lugar a una alta excitación electrónica local que involucra diversos procesos: ionización (mediante emisión de electrones balísticos y subsiguiente ionización por impacto), dispersión y difusión de portadores de carga, formación de excitones, recombinación Auger, decaimiento no radiativo de los excitones, en tiempos en el rango de sub-fs a unas decenas de ps.²¹⁻²⁴ Seguidamente, la energía es transmitida

del sistema electrónico al sistema atómico. Esta energía produce un elevado gradiente de temperatura y presión, que desplaza los átomos de la red en la región en torno a la trayectoria del ion. Los átomos se desordenarán y reordenarán rápidamente, dando lugar a una zona (traza iónica) modificada permanentemente de dimensiones nanométricas con propiedades estructurales, ópticas y químicas diferentes a las del material virgen. Las trazas han sido estudiadas mediante numerosas técnicas experimentales y son más fáciles de observar en materiales cristalinos que en materiales amorfos.²⁵⁻³⁰ Aun así, en el caso de la sílice se ha estudiado mediante medidas ópticas y de transmisión y reflexión, respectivamente, la formación de centros de color o defectos que aumentan la opacidad de la lente en determinadas longitudes de onda,^{28,31} y los cambios en la constante dieléctrica atribuibles a cambios de densidad del material.³² Las observaciones experimentales se han analizado mediante modelos fenomenológicos,³³⁻⁴⁰ especialmente mediante modelos térmicos^{35,41} que predicen las variaciones de temperatura debidas a la irradiación para inferir efectos en el material. Estos modelos no son capaces de dar una explicación global de los fenómenos involucrados y suelen ser contradictorios entre sí, pues esencialmente se centran en uno u otro efecto.³³⁻⁴⁰ Es destacable, en todo caso, el éxito alcanzado con los modelos térmico, lo que se explica por la importancia de los procesos activados térmicamente en la aparición de cambios permanentes, como se discute en esta tesis. Por otro lado, se han utilizado modelos atomísticos basados en dinámica molecular clásica,^{21,42-51} los cuales han obtenido buenos resultados y han sido capaces de explicar muchos de los fenómenos físicos que tienen lugar. Estos modelos requieren ciertas hipótesis y aproximaciones para tener en cuenta la transferencia de energía desde el sistema electrónico al atómico pues la dinámica molecular clásica ni puede tratar la evolución del sistema electrónico. Buena parte de las conclusiones se basan en la manera en que los modelos atomísticos tratan esta transferencia de energía, lo que exige una buena validación experimental de los modelos. En muchos casos, tales validaciones no se han llevado a cabo rigurosamente, en parte debido a la escasez de series sistemáticas de medidas experimentales en condiciones reproducibles de irradiación iónica.^{21,42-51} En esta tesis se ha hecho un esfuerzo importante de validación del modelo atomístico empleado antes de extraer conclusiones del mismo.

A día de hoy, la plasmónica se ha convertido en un campo de especial relevancia no solo por su interés científico, sino también por sus relevantes aplicaciones tecnológicas. Muchas de las aplicaciones de interés se basan en nanopartículas metálicas, típicamente de metales como Au o Ag. Estas nanopartículas se caracterizan por la resonancia localizada del plasmón superficial, que consiste en la oscilación colectiva de los electrones cuantizada en la banda de conducción (plasmón) forzada por radiación electromagnética en resonancia con la frecuencia del plasmón.⁵²⁻⁵⁴ Este tipo de nanopartículas determinan las propiedades ópticas del medio que las contiene debido a su capacidad para modificar enormemente la dispersión y absorción de radiación a determinadas frecuencias. Por este motivo, cada vez más se emplean en dispositivos de fotónica de distinta índole.

En el caso de fusión láser, resulta interesante entender el efecto de la irradiación en nanopartículas por el efecto nocivo que puede tener en componentes basados en tales nanopartículas. Un ejemplo particular es la propuesta de uso de nanopartículas plasmónicas en los componentes de óptica final para dejar pasar tan solo el tercer armónico evitando que radiación láser no deseada alcance el blanco produciendo precalentamiento. Asimismo, las nanopartículas embebidas en componentes ópticos caros y de difícil acceso pueden permitir un sencillo recocado de los mismos (p.ej. para

aniquilar centros de color) mediante iluminación externa a la frecuencia del plasmón. En todo caso, como se ha mencionado, es necesario entender el efecto de la inevitable radiación en plantas de fusión sobre nanopartículas metálicas, típicamente embebidas en sílice.

En este caso se ha observado que la irradiación iónica en régimen de alta excitación electrónica produce una elongación de nanopartículas esféricas en la dirección de irradiación, lo que da lugar a la aparición de una marcada anisotropía óptica.⁵⁵⁻⁶⁷ Este proceso, aparte de las implicaciones en aplicaciones en presencia de irradiación, p.ej. plantas de fusión, es el origen de un método de síntesis de nanopartículas elipsoidales alineadas. Existen diversos modelos teóricos que explican el proceso de elongación; pero les falta una validación experimental y una visión detallada de los cambios.⁶⁸⁻⁷¹ En esta tesis se ha desarrollado un modelo atomístico capaz de analizar la elongación de las nanopartículas causadas por la irradiación iónica en régimen de frenado electrónico en bajas fluencias. Además, se ha llevado a cabo una campaña experimental en la cual se ha analizado detalladamente la evolución de estas nanopartículas desde bajas a altas fluencias. La combinación de ambas técnicas ha permitido comprender los distintos fenómenos que tienen lugar en la elongación y justificar su evolución.

Por otro lado, la sílice irradiada con iones en régimen de alta excitación electrónica está presente en otras aplicaciones y áreas de trabajo como la fotónica, en la fabricación de guías de onda, en el que se aprovecha la formación de una capa con distinto índice de refracción,³¹ y que también se ha visto para otros materiales como el niobato de litio;^{72,73} la síntesis de membranas porosas, a partir de la irradiación y posterior grabado con ataque químico, estudiado en polímeros, aislantes cristalinos y vidrios, como sílice,⁷⁴⁻⁷⁹ niobato de litio⁸⁰ y alúmina,⁷⁷ que pueden ser usadas como catalizadores o moldes que al ser rellenados con metales o semiconductores se extraen filamentos, cables o tubos que se pueden usar como emisores de campo.⁷⁵ Además, la irradiación iónica en régimen de alta excitación electrónica se utiliza en mecanismos de nano-electrónica como puntos cuánticos o cátodos de emisión de campo, irradiando carbono amorfo;^{79,81} métodos de implantación de iones que con posteriores tratamientos térmicos pueden formar nanopartículas;^{79,82} en el tratamiento y almacenamiento de residuos nucleares, para conocer y estudiar los daños de los materiales cerámicos que protegerán estos residuos;^{83,84} el análisis de materiales procedentes del espacio y el desarrollo de los vehículos espaciales;^{85,86} en el estudio del comportamiento de distintas células fabricando micro-patrones en materiales como el silicio mediante la irradiación;⁸⁷ en medicina como método de diagnosis y tratamiento de enfermedades, planteados como sustituto de los electrones y los rayos X;^{88,89} y estudios conducentes a mejoras de mantenimiento y vida útil de los materiales^{1,13,32,90,91}. Un modelo capaz de describir adecuadamente los procesos físicos que tienen lugar durante la irradiación y de predecir cuantitativamente los efectos, resulta de gran ayuda para el desarrollo y mejora de estas aplicaciones.

En esta tesis se ha estudiado la irradiación iónica en régimen de alta excitación electrónica sobre la sílice, el cuarzo y la sílice con nanopartículas de plata embebidas mediante un modelo atomístico basado en dinámica molecular. Este modelo ha sido cuidadosamente validado mediante series de datos experimentales extraídos de la Literatura o realizadas por nuestros colaboradores. De estos últimos, hay que destacar los experimentos con medidas *in situ* que han permitido un gran nivel de detalle y facilitado la validación del modelo. En sílice y cuarzo se han estudiado las variaciones en las propiedades en volumen, para analizar los distintos mecanismos físicos presentes

en su evolución, comprender su efecto en las propiedades macroscópicas y analizar los resultados de las distintas técnicas experimentales justificando las diferencias encontradas. En sílice se ha estudiado, también, la modificación de la superficie causada por esta irradiación. Este estudio ha permitido analizar los mecanismos físicos presentes en la evolución, analizar las distintas estructuras superficiales observadas y explicar los distintos mecanismos de emisión superficial producidos. Por último, se ha estudiado la elongación de nanopartículas de plata embebidas en sílice y se han discutido los distintos procesos que compiten en la elongación, no solo en el régimen de bajas fluencias sino en el de altas fluencias. Es destacable el papel insustituible del modelo atomístico para la interpretación de los mecanismos involucrados en el proceso de elongación.

Son destacables distintas aplicaciones que se pueden beneficiar de los métodos y resultados de esta tesis, como por ejemplo: fabricación de guías de onda, la fabricación de dispositivos fotónicos, p.ej. polarizadores con nanopartículas metálicas alineadas en dieléctricos, el estudio y diseño de materiales para componentes en plantas de fusión.

1.2. Objetivos y contribuciones originales

Esta tesis es una importante contribución al entendimiento de los mecanismos físicos subyacentes en la irradiación iónica en régimen de alta excitación electrónica mediante una metodología de simulación computacional basada en la dinámica molecular y una campaña experimental de medidas *in situ*. De los resultados del modelo se extraen conclusiones prácticas a nivel cuantitativo sobre tales mecanismos con claras aplicaciones en diversos campos.

Los objetivos principales alcanzados en esta tesis son:

- Construcción de un modelo que permite establecer la condición inicial de trasvase de energía entre la red electrónica y atómica, y analizar su posterior evolución, detallado en el Capítulo 3.
- Búsqueda de potenciales de interacción interatómica para la sílice y el cuarzo, modificación para interacciones de corto alcance. Desarrollo de un potencial para las interacciones plata-sílice necesario en las simulaciones con nanopartículas (Capítulo 4).
- Análisis de la sílice y comprensión de los cambios en propiedades en volumen, detallados en el Capítulo 5, y los procesos de emisión atómica superficial y cambios estructurales en la superficie mediante procesos de excitación electrónica (Capítulo 6).
- Comparación con cuarzo, siguiendo la misma metodología. La comparación permite entender el papel de las técnicas experimentales en la caracterización de las trazas resultantes de la irradiación (Capítulo 5).
- Análisis de la elongación de las nanopartículas metálicas embebidas dentro de la sílice y la variación de propiedades microscópicas,⁹² que detallaremos en el Capítulo 7.
- Validación de los datos mediante medidas experimentales, procedentes de la literatura y de colaboraciones con centros de investigación como el Centro de Microanálisis de Materiales (UAM) y Centro de Láseres Ultrarrápidos (UNAM). Estos métodos experimentales se describen en el Capítulo 3 y los resultados se analizan en el capítulo correspondiente para cada material: sílice y cuarzo, en el Capítulo 5 y sílice con nanopartículas de plata embebidas en el Capítulo 7.

1.3. Estructura de la tesis

En el Capítulo 1 se discute el origen de la tesis, introduciéndonos en el campo de la investigación de materiales, dentro de este en el sector de la fusión nuclear por confinamiento inercial y las ópticas finales. Seguidamente, se muestran los estudios realizados y los materiales propuestos; los cuales serán estudiados por nosotros y plantearemos posibles mejoras en los mismo mediante la adición de nanopartículas metálicas. Concluye con los objetivos de esta tesis.

En el Capítulo 2 se describe los fundamentos teóricos de los modelos de simulación, correspondientes al trabajo desarrollado fundamentalmente por el autor. Se describe el código de colisiones binarias SRIM, utilizado con apoyo para extraer ciertos datos sobre la irradiación. Continuamos con los fundamentos de un código de simulaciones de dinámica molecular, en el que indicamos las ecuaciones que se resuelven, las necesidades del código y los tipos de problema que puede resolver.

En el Capítulo 3 y el Capítulo 4 describiremos la metodología seguida en este trabajo. En primer lugar describimos el modelo atomístico utilizado y las modificaciones que han tenido lugar para tratar cada área de estudio y material. Además, describimos el proceso de la construcción de muestras en simulaciones y el análisis de propiedades mediante diversos códigos de computación, elaborados durante el desarrollo de la tesis. Por otro lado, se describe brevemente la preparación y caracterización de muestras experimentales, utilizadas para esta tesis y realizadas en colaboración con el Centro de Micro-Análisis de Materiales de la Universidad Autónoma de Madrid y el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México. Como un capítulo aparte, dado la influencia dentro del método de computación elegido y el desarrollo requerido tanto en el estudio del cuarzo como la sílice con nanopartículas de plata embebidas, se muestra el estudio en la selección de potenciales y su desarrollo para esta tesis.

En el Capítulo 5 mostramos los resultados en propiedades en volumen para la sílice y el cuarzo. Se describirán los resultados experimentales y de simulaciones, consiguiendo una validación del modelo al reproducir cuantitativamente la mayoría de los resultados. Se discutirá la transmisión de energía por parte del modelo y su relación con el efecto velocidad y la existencia de un umbral detectados en los resultados experimentales; la estructura de la traza; la generación y aniquilación de defectos; el efecto de la mezcla estructura cristalina-amorfa en las distintas técnicas experimentales; y se analizará el proceso no solo en régimen de traza aislada sino por acumulación de trazas aproximadamente.

En el Capítulo 6 estudiamos los fenómenos en superficie producidos por la irradiación iónica en régimen de alta excitación electrónica. Utilizando datos de la Literatura se validará el modelo capaz de reproducir la estructura final de la superficie y los átomos emitidos por efecto electrónico de forma cuantitativa. Se discutirá, apoyados en el capítulo anterior, la existencia de tres mecanismos responsables de la formación de la traza: colectivo, eyección y fluencia. Dando a conocer el comportamiento de los átomos ligado a cada uno y las propiedades modificadas por ellos.

En el Capítulo 7 se describirán los resultados experimentales y de simulaciones sobre la elongación de nanopartículas metálicas embebidas en materiales dieléctricos. Se discutirá la evolución a distintas fluencias justificando los fenómenos presentes en cada una y se dará especial grado de detalle en el fenómeno de elongación "pura" descrito

por las simulaciones de dinámica molecular, capaces de reproducir este proceso con gran precisión a bajas fluencias.

Finalmente, en el Capítulo 8 se analizarán las principales conclusiones extraídas de la tesis. El estudio completo de los procesos de irradiación en los distintos materiales se utilizará para analizar la evolución de las ópticas finales en los reactores de fusión por confinamiento inercial, justificando los peligros de las mismas y dando posibles soluciones al problema

CAPÍTULO 2. BASE TEÓRICA

En el Capítulo 1 se ha descrito el estado del arte en la irradiación iónica de alta excitación electrónica y dado una breve introducción a los modelos y experimentos en el sector. En este capítulo detallaremos algunos modelos y explicaremos la elección de un modelo atomístico como solución a nuestro problema. El modelo se explicará en el Capítulo 3; pero para describirlo es necesario conocer el método de cálculo utilizado, la dinámica molecular. En este capítulo describimos este método dando a conocer las condiciones y limitaciones necesarias para su funcionamiento. Además, dado la compleja interacción radiación-materia de los iones en el que intervienen fenómenos electrónicos y nucleares, el estudio de estos últimos se ha analizado mediante un método de aproximación a colisiones binarias. En este capítulo describiremos este método, que nos ha servido como apoyo en algunos cálculos.

2.1. Introducción

La irradiación iónica en el régimen de frenado electrónico sobre la materia tiene diversos efectos que pueden ser estudiados desde diversos puntos de vista. Para estudiar la respuesta termo-mecánica a nivel macroscópico, la radiación puede tratarse como una fuente de energía que se deposita sobre una capa del material irradiado de unos cuantos micrómetros. Por tanto, el término fuente será una densidad de potencia y resolviendo la ecuación del calor, se puede obtener la evolución de la temperatura, la deformación y las tensiones producidas. Este tipo de análisis se ha llevado a cabo, por ejemplo para las ópticas finales de los reactores de fusión por confinamiento inercial.^{1,20}

Por otro lado, en un estudio microscópico se necesita conocer la energía perdida por unidad de longitud o poder de frenado. En la mayoría de los casos de interés puede dividirse en dos términos: el poder de frenado nuclear y el electrónico. El primero está relacionado principalmente con colisiones elásticas ion-átomo y se produce típicamente con iones cuya energía específica es $\sim \text{keV/u}$. Da lugar a desplazamientos de átomos, origen de defectos puntuales. El daño de este origen ha sido ampliamente estudiado mediante experimentos, códigos de colisiones binarias y dinámica molecular para explicar efectos como la retención de especies ligeras y variaciones en la estructura de la red.^{38,93,94} El poder de frenado electrónico está relacionado con interacciones ion-electrón y tiene lugar para iones cuya energía específica es $\sim \text{MeV/u}$. Tras la deposición de energía al sistema electrónico tienen lugar múltiples procesos en tiempos entre sub-fs hasta decenas de ps, como la generación de electrones balísticos y la subsiguiente ionización por impacto, el equilibrio local mediante colisiones electrón-electrón, la formación de excitones y la difusión de portadores de carga. Posteriormente, la energía es transmitida al sistema atómico principalmente mediante interacciones electrón-fonón y otros procesos como decaimiento no radiativo de excitones o recombinación Auger. Así, cuando la densidad de energía transferida a la red es suficientemente elevada se puede llegar a producir ruptura de enlaces y movimiento atómico que da lugar a desorden de la red, que se recupera mediante procesos de reordenamiento y reconstrucción de enlaces, por lo general, incompletos debido al enfriamiento ultra-rápido que tiene lugar por la rápida disipación de energía desde la traza al entorno masivo. Esto da lugar a la traza en un estado meta-estable que presenta modificaciones permanentes con propiedades distintas a las del material virgen.

En la Literatura esta evolución se ha estudiado con distintos modelos fenomenológicos que utilizan alguno de los cambios observados en el sistema electrónico como punto de partida, para analizar la variación de las propiedades finales.^{33-35,41,95-97} Un ejemplo es el modelo de pico térmico^{35,41} que describe el material mediante los sistemas electrónico y atómicos acoplados por medio de la interacción electrón-fonón. Para ello, resuelve las ecuaciones del calor para ambos sistemas acopladas:

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r K_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial r} \right] - g(T_e - T_a) + A(r, t) \quad (2.1)$$

$$C_a(T_a) \frac{\partial T_a}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r K_a(T_a) \frac{\partial T_a}{\partial r} \right] - g(T_e - T_a) \quad (2.2)$$

donde C es la capacidad calorífica, K es la conductividad térmica y T la temperatura del sistema atómico (subíndice a) o electrónico (subíndice e); g es el factor de acoplamiento entre el sistema electrónico y atómico (mediante interacciones electrón-fonón) y $A(r, t)$

es la energía transmitida por el ion al sistema electrónico, cuya forma depende de estimaciones experimentales o mediante simulaciones adicionales.^{98,99} El modelo es capaz de predecir el aumento de temperatura en la región de la traza en numerosos casos de interés^{41,100–103} una vez encontrado el parámetro g y a pesar de que la función A y el uso de magnitudes macroscópicas tales como la capacidad calorífica hayan sido cuestionadas desde un punto de vista teórico. A la hora de tener en cuenta la aparición de efectos permanentes tales como amorfización, generación de defectos o la emisión superficial de átomos se deben tener en cuenta consideraciones *ad hoc* que implícitamente asumen que tales efectos se activan térmicamente. Por ejemplo, se suele considerar en materiales cristalinos, que el tamaño de la traza amorfa resultante del paso de un ion en régimen de frenado electrónico corresponde con el tamaño de la región que ha alcanzado la temperatura de fusión macroscópica. Por supuesto, el modelo es incapaz de tener en cuenta efectos relevantes para la generación de defectos, tales como, ruptura de enlaces como consecuencia de la energía proporcionada por el ion y posterior recombinación incompleta como resultado del enfriamiento ultra-rápido de la traza. Esfuerzos en este sentido mediante aproximaciones similares se han llevado a cabo en estudios de producción de centros de color en materiales ópticos.¹⁰⁴

La irradiación iónica en régimen de frenado electrónico se ha estudiado, también, mediante modelos atomísticos basados en dinámica molecular, los cuales han proporcionado un nivel de detalle mucho mayor acerca de los procesos físicos que tienen lugar en el sistema atómico.^{21,42–51} Estos modelos necesitan una serie de hipótesis y aproximaciones para describir la transmisión de energía del ion al sistema electrónico y posteriormente al sistema atómico. Una vez depositada la energía en el sistema atómico son capaces de predecir la evolución atómica, térmica y de tensiones del sistema, además de proporcionar información sobre la formación y aniquilación de defectos, la emisión de átomos superficiales y la estructura de la traza resultante. En el caso de la sílice sometida a irradiación iónica en el régimen de frenado electrónico, con frecuencia ha sido complicado validar correctamente los modelos debido a la escasez y sistematicidad de los resultados experimentales (mucho más difíciles de obtener con buen grado de detalle que en el caso de materiales cristalinos). En todo caso, con una adecuada validación, los modelos atomísticos son una de las mejores opciones para estudiar el problema cuando se requiere un alto grado de detalle en cajas del orden de millones de átomos y tiempos de hasta ns, a un coste asumible en términos computacionales, como se muestra en esta tesis.

En este capítulo, describimos la dinámica molecular clásica que es la base del modelo atomístico que se usa en la tesis y que se describirá en el Capítulo 3. Se explicará en que se basa este sistema de computación, para entender los requerimientos del modelo y las simplificaciones que han de tenerse en cuenta a la hora de reproducir la irradiación iónica en materiales ópticos. Por otro lado, se describe la aproximación de colisiones binarias empleada para estimar el poder de frenado (nuclear y electrónico) de cada ion, el rango y los defectos producidos en régimen de frenado nuclear.

2.2. Aproximación de colisiones binarias

El método de aproximación de colisiones binarias (BCA) se ha empleado desde hace tiempo para simular la interacción de iones con los átomos de un material sólido.^{105,106} El método de BCA estudia las colisiones de cada ion contra el material virgen; es decir, cada ion es independiente del anterior. Se analiza el paso del ion y su deposición de energía en el sistema mediante colisiones elásticas o inelásticas. Se supone que en cada colisión el ion proyectil colisiona con un único átomo blanco (colisión binaria). En la colisión el proyectil cede parte de su energía al átomo elásticamente y parte a los electrones vecinos (inelásticamente). Si la energía recibida por el átomo en la colisión es superior al valor umbral este será desplazado produciendo un defecto. Además, si el átomo desplazado recibe energía suficiente para producir otros desplazamientos, tendrá lugar una cascada en el interior del material. El sistema sigue la evolución y el recorrido del ion inicial, obteniendo su alcance, energía y poder de frenado para cada longitud, y el de los átomos desplazados, lo que permite obtener una estimación del número de defectos generados o vacantes en un sistema independiente de la temperatura, sin recombinación.

Un análisis detallado de las ecuaciones que resuelve el método BCA para resolver la producción de cascadas se puede encontrar en la Literatura.^{106,107} Este método calcula la interacción entre el átomo incidente e impactado de masa m_1 y m_2 respectivamente, estudiando su nueva trayectoria. La trayectoria se define como el ángulo ($\theta_{\text{imp}}/2$) que forma la recta que une ambas partículas con la perpendicular a la dirección de la trayectoria previa, y se calcula como:

$$\theta_{\text{imp}} = \pi - 2s \int_R^{\infty} dr [r^2 g_{\text{imp}}(r)]^{-1} \quad (2.3)$$

donde s es el parámetro de impacto y

$$g_{\text{imp}}(r) = \left[1 - \frac{s^2}{r^2} - \frac{V(r)}{E_r} \right]^{1/2} \quad (2.4)$$

donde r es la distancia entre ambos átomos, $V(r)$ es el potencial interatómico y E_r es la energía cinética relativa que se representa como:

$$E_r = \frac{m_2}{m_1} \frac{E_0}{(1 + m_2/m_1)} \quad (2.5)$$

donde E_0 es la energía cinética del átomo incidente. La integral (2.3) se resuelve mediante métodos numéricos, utilizando un potencial interatómico de tipo coulombiano en el cual se ha tenido en cuenta el apantallamiento de los electrones.

En esta tesis se ha utilizado el método BCA mediante el código SRIM,^{93,105,106} para poder separar la energía depositada por frenado electrónico y nuclear, y conocer los defectos generados en el régimen de frenado nuclear. Estos valores se han usado, por ejemplo al calcular el número total de centros de color producidos por un ion en una traza completa de micras de longitud, método de análisis que se detalla en la sección 3.4, del Capítulo 3. De los resultados de dinámica molecular obtenemos la densidad lineal de defectos en una región de unos pocos nanómetros de longitud correspondiente a un poder de frenado determinado. Para obtener el número total de defectos por ion producido por efecto electrónico necesita obtener dependencia del poder de frenado

electrónico con la profundidad que se obtiene de SRIM. Además, en los resultados experimentales hay una contribución constante correspondiente a las colisiones en régimen de frenado nuclear que se calculan también con SRIM.

2.3. Dinámica molecular

2.3.1. Fundamentos

La dinámica molecular clásica (MD) es un método de computación muy potente que permite estudiar la evolución de sistemas complejos como por ejemplo sólidos con distintos enlaces y estructuras. Este método calcula las trayectorias de los átomos que forman el sólido en función del tiempo, asumiendo como ecuaciones del movimiento las de la mecánica clásica. Por tanto, MD simula el comportamiento microscópico del sistema y, a partir de estos datos, se pueden obtener variaciones en las propiedades macroscópicas.

La dinámica molecular clásica resuelve, por tanto, la interacción de N cuerpos representada por el Hamiltoniano:

$$H_N = E_k + E_p = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + V(\vec{r}^N) \quad (2.6)$$

donde E_k y E_p son la energía cinética y potencial del sistema respectivamente, m_i , $\vec{r}_i$ y $\vec{p}_i$ son la masa, el vector de posición y el momento lineal de la partícula i respectivamente, y $V(\vec{r}^N)$ es la suma del potencial de interacción interatómico entre cada partícula i con las $(N-1)$ partículas restantes.^{108,109} Del Hamiltoniano podemos extraer el vector de posición y el momento como:

$$\frac{\partial H_N}{\partial \vec{p}_i} = \frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{\vec{p}_i}{m_i} \quad (2.7)$$

$$\vec{f}_i = -\frac{\partial H_N}{\partial \vec{r}_i} = \frac{d\vec{p}_i}{dt} \quad (2.8)$$

donde f_i es la fuerza de interacción inter-atómica de la partícula i . Estas ecuaciones son válidas para cualquier H_N dado, incluyendo el caso de un sistema intercambiando calor o energía con el entorno.^{108,109} Además, son equivalentes a la segunda ley de Newton, por lo que:

$$\vec{f}_i = m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \frac{-\partial H_N}{\partial \vec{r}_i} = -\nabla V(\vec{r}^N) \quad (2.9)$$

Así para obtener la trayectoria de cada partícula es esencial conocer el potencial V resolviendo la ecuación del movimiento.^{108,109} Esta ecuación puede ser resuelta para un sistema aislado (número de partículas constantes), mediante diferentes algoritmos de integración, descritos en la sección siguiente.

2.3.2. Algoritmos de integración

Por medio de un potencial interatómico apropiado podemos obtener la fuerza sobre cada átomo debida al resto de átomos en cada instante de tiempo. Conocida la fuerza podemos calcular la aceleración para cada átomo. Por último integrando este valor obtenemos la próxima posición de la partícula debido a la fuerza aplicada. El sistema de ecuaciones resuelto es el siguiente:

$$r(t+dt) = r(t) + v(t)dt + \frac{1}{2}a(t)dt^2 \quad (2.10)$$

$$a(t+dt) = F/m \quad (2.11)$$

$$v(t+dt) = v(t) + \frac{1}{2}[a(t) + a(t+dt)]dt \quad (2.12)$$

Los dos algoritmos principales para resolver este ciclo de ecuaciones son el algoritmo de Verlet¹⁰⁸ y el algoritmo predictor-corrector.¹⁰⁹ El primero plantea que las aceleraciones de un conjunto de átomos es constante en un intervalo de tiempo constante, generalmente se asume así para la fuerza en el instante inicial y con dicha predicción se calcula la posición. Este algoritmo se desarrolló con el fin de obtener una gran precisión en el cálculo de las posiciones atómicas; pero presenta un error importante en velocidad.¹⁰⁸ El algoritmo predictor-corrector parte de la idea de que dado un sistema de posiciones, velocidades y aceleraciones en el tiempo t , obtenemos las posiciones, velocidades y aceleraciones en un tiempo $t+dt$ con cierta exactitud.¹⁰⁹ En resumen, se realiza una predicción de los valores en $t+dt$ buscados realizando un desarrollo en serie de Taylor de los mismos y cortando en el tercer o cuarto orden normalmente, para posteriormente con ayuda de las ecuaciones del movimiento y el potencial obtener los valores en el tiempo t y comparar con los anteriores obteniendo el error de cálculo, con dicho error se corrige el valor inicialmente estimado.¹⁰⁹

En la resolución del Hamiltoniano un paso de tiempo constante puede originar perturbaciones importantes. Generalmente el paso de tiempo elegido se establece para que la energía del sistema en una evolución completa tenga un error menor al 0.5% para repeticiones de la misma simulación. Por tanto, es necesario elegir un paso de tiempo lo suficientemente pequeño para que las perturbaciones sean lo más pequeñas posibles. Esto adquiere principal relevancia cuando se estudian fenómenos como ondas de choque, colisiones, etc. que requieren variar el paso de tiempo elegido en cada instante.¹⁰⁸

Por último, el algoritmo de integración resuelve el problema a partir de unas condiciones iniciales, que indican el estado del material de partida y las posibles perturbaciones que vaya a recibir, un paso de tiempo, dependiente de los cambios en las posiciones y estado del material (cambios más bruscos, precisan pasos de tiempo menores y viceversa), y las condiciones de contorno, que describen el comportamiento del ambiente que rodea al material.

En este trabajo el algoritmo de integración con el código MDCASK es el algoritmo de predictor-corrector; mientras que LAMMPS utiliza un algoritmo de Verlet. El paso de tiempo utilizado para las simulaciones en ambos casos es de 0.5 fs. Este valor ha sido utilizado en otros trabajos con sílice sometida a cambios bruscos de presión y temperatura.¹¹⁰ En esta tesis se estudia una muestra de sílice, cuarzo o sílice con nanopartículas de plata embebidas en el que se establece una energía cinética inicial determinada para los átomos afectados por el paso del ion. Estas muestras estarán rodeadas del mismo material en todas las direcciones (condiciones de contorno periódicas) cuando se estudien las propiedades en volumen o la superficie de irradiación estará en vacío (condición de contorno libre) cuando analicemos las propiedades superficiales. Todos estas condiciones y perturbaciones se describen y justifican junto al modelo atómico utilizado en el Capítulo 3.

2.3.3. Potenciales

Un potencial interatómico $V_{\text{tot}}(r^N)$ puede ser aproximado por una suma de contribuciones desde dos cuerpos hasta N cuerpos de esta forma:

$$V_{\text{tot}}(r^N) = \sum_i V_1(r_i) + \sum_i \sum_j V_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} V_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (2.13)$$

donde el primer término representa las fuerzas externas y el resto son interacciones entre partículas. Las primeras aproximaciones se centraban en el estudio de dos cuerpos que dependen principalmente de la distancia entre los dos átomos. Entre ellos, destaca el potencial Lennard-Jones, que es un modelo de esferas blandas representado por:

$$V_2(r_{ij}) = k\epsilon \left[\frac{\sigma^n}{r_{ij}^n} - \frac{\sigma^m}{r_{ij}^m} \right] \quad (2.14)$$

donde se diferencian dos términos, uno correspondiente a las fuerzas repulsivas a largas distancias y otro a la fuerza atractiva a largas distancias.¹⁰⁹ La composición de ambas fuerzas impiden al mismo tiempo que el sistema colapse y se mantenga una estructura determinada del material. La distancia entre átomos y la intensidad de la fuerza depende de los parámetros n y m , establecidos como 12 y 6 para el Lennard-Jones,¹⁰⁹ aunque otros potenciales usan valores diferentes para un mejor ajuste a otros materiales.

Otros potenciales relevantes y de uso general son el potencial coulombiano o el potencial ZBL, ambos repulsivos únicamente y generalmente combinados con otros para obtener una estructura coherente. En el caso de metales es de uso extendido el potencial de átomos embebidos (EAM), que consta de dos términos. El primero que reproduce la repulsión entre un átomo y sus vecinos. El segundo es una función multipolar que representa la energía de empaquetado de un átomo en una posición, donde hay una densidad electrónica que viene de la superposición lineal de la densidad electrónica, considerando estas distribuciones de densidades esféricas.¹¹¹ El beneficio de este potencial es que varía con la coordinación del sistema lo que produce distintas densidades electrónicas.

Otros potenciales incluyen una interacción de tres cuerpos, para materiales donde el ángulo formado por tres átomos es variable y tienen importancia en la estructura o para describir un enlace de tipo covalente. El potencial de tres cuerpos más destacado es el potencial Tersoff.^{112,113} Aun así, los potenciales continúan evolucionando para describir nuevos compuestos y estructuras moleculares.

En simulaciones de MD toda la Física del problema reside en el potencial, por lo que una buena elección es fundamental para describir correctamente el comportamiento del material en las condiciones de estudio. Por ello, en el Capítulo 4, se discuten los potenciales existentes en la literatura para los materiales objeto de estudio, los potenciales desarrollados en esta tesis y la elección de potenciales.

2.3.4. Algoritmos para búsquedas de vecinos

En el estudio de N cuerpos interactuando entre sí se vuelve imprescindible discernir qué átomos pueden interactuar entre sí y cuáles no. Para este fin se establecen listas de vecinos que permiten acelerar el proceso de cálculo. Los rangos de interacción vendrán descritos por el potencial de cálculo utilizado y la forma de resolver los términos de largo alcance (como el término coulombiano). En general, los átomos que se tienen en

cuenta para calcular las interacciones con un átomo dado (i) deben estar a una distancia inferior a un radio de corte, es decir, una esfera centrada en el átomo i y con radio el de corte contiene todos los átomos que interaccionan con el átomo i .

Los códigos de computación generar las listas de vecinos de distintas formas. Destaca el uso de celdas de dimensiones ligeramente mayores al radio de corte del potencial seleccionado. De esta manera, solo se analizan las interacciones entre los átomos de celdas contiguas, reduciendo muy significativamente el número de casos posibles y, por tanto, el tiempo de computación.

El problema de la irradiación iónica en régimen de alta excitación electrónica sobre materiales ópticos se estudia mediante un modelo atomístico, que describiremos en el Capítulo 3, basado en la dinámica molecular clásica. Este método de computación resuelve la interacción de los átomos del sistema utilizando los potenciales interatómicos descritos en el Capítulo 4, y un paso de tiempo de 0.5 fs. Las condiciones iniciales, densidad de energía transmitida por el ion y condiciones de contorno que determinan el problema de trabajo se indican para cada caso en el Capítulo 3.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA: MODELO ATOMÍSTICO Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

Estudiaremos los efectos de la irradiación iónica en régimen de alta excitación electrónica sobre diversos materiales mediante un modelo atomístico basado en dinámica molecular. Las simulaciones se complementarán con resultados experimentales de medidas *in situ* y *ex situ*, como indicamos en el Capítulo 1. La comparación de los resultados experimentales con las simulaciones permitirá un análisis detallado de la evolución y los mecanismos físicos, que mejorará en gran medida lo descrito en la literatura. En este capítulo detallamos el modelo atomístico usado para simular, de un modo lo más realista posible, la transmisión de energía desde el ion incidente a los átomos del material. Entonces, comenzamos el análisis mediante dinámica molecular desde el momento en que la energía ha sido depositada en los átomos y estudiamos cómo evoluciona el material irradiado. Además, describimos la preparación y caracterización de las muestras utilizadas en esta tesis y el tratamiento de los resultados experimentales mediante modelos de ajuste.

3.1. Modelo atómico: Introducción

En el Capítulo 1 hemos explicado que la energía transmitida por el ion a los electrones del medio produce diversos efectos. Parte de la energía depositada en los electrones es transmitida posteriormente a la red atómica. Estos trasvases de energía ocurren en tiempos inferiores a unas decenas de picosegundos.¹¹⁴ Los modelos teóricos desarrollados usan uno o varios fenómenos electrónicos para explicar los efectos posteriores en los átomos, como la formación de la región dañada, la generación de defectos o la emisión de átomos, pero rara vez a los tres efectos simultáneamente.^{21,33–35,41,50,95–97,100–102,115}

En algún caso estos modelos logran predecir cuantitativamente alguna característica; pero en su mayoría suelen dar una aproximación cualitativa muy alejada de los valores reales. La evolución térmica para los átomos que van recibiendo la energía de los electrones dada por estos modelos (pico térmico) predice un comportamiento de tipo Gaussiano.^{35,41,100}

Este tipo de irradiación también ha sido estudiada mediante dinámica molecular para otros materiales (sílice sólida y líquida, cuarzo, oro, argón, oxígeno sólido, grafito y diamante), con buenos resultados.^{44,48,49,51,116–119} La evolución térmica impuesta por estos modelos atómicos establece que toda la energía del ion pasa a los átomos en un periodo muy corto, estableciendo una energía cinética inicial determinada para los átomos en torno al recorrido del ion. Otro modelo más complicado se basa en incluir dentro de la dinámica molecular el modelo de 2 temperaturas,^{120,121} representado por la ecuación:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_e(T_e) \frac{\partial}{\partial z} T_e \right) - G(T_e - T_a) + S(z,t) \\ C_a \frac{\partial T_a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_a \frac{\partial}{\partial z} T_a \right) - G(T_e - T_a) \end{array} \right. \quad (3.1)$$

donde T_e es la temperatura del sistema electrónico, T_a es la temperatura del sistema atómico o de ionización, C es el calor específico, K es la conductividad térmica, $S(z,t)$ es la energía transmitida por el ion a los electrones y G es el factor de acoplamiento entre el sistema electrónico y el atómico. Para incluir este modelo en MD, se modifica la ecuación (3.1b) del siguiente modo:^{120,121}

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i + \xi_{2T} m_i \frac{d\vec{r}_i}{dt} \quad (3.2)$$

donde $\xi_{2T} = G(T_e - T_a) / \sum_i |\vec{p}_i|^2 / m_i$, m_i la masa del átomo i , $\vec{r}_i$ el vector de posición del átomo i , $\vec{p}_i$ el vector cantidad de movimiento del átomo i , y $\vec{F}_i$ el vector de fuerzas resultante del átomo i extraído del potencial elegido. Este modelo más complejo ha sido comparado con el método simplificado, observando que los resultados no varían apreciablemente.^{120,121}

Por tanto, en este trabajo utilizamos el modelo simplificado, desarrollado para el estudio de la irradiación de otros materiales en el régimen de alta excitación electrónica.^{44,48,49,51,116–119} En este capítulo detallaremos dicho modelo para nuestro caso. También discutiremos el proceso de construcción de las cajas utilizadas en cada estudio y el método de análisis de datos utilizado para lidiar con la falta de estadística característica de estas simulaciones.

3.2. Modelo atomístico: Elaboración de cajas

La caja utilizada en los estudios de dinámica molecular depende fuertemente del material y el fenómeno a estudiar. A su vez, ambos están relacionados con el potencial de trabajo, que puede tener un mayor o menor coste computacional por átomo en la muestra, limitando el tamaño de la caja. El proceso a estudiar incluye un requisito de tamaño para que no interfiera con la evolución natural y nos proporcione suficiente estadística para que el análisis de resultados tenga un error aceptable.

El proceso, común en todos los casos, es la irradiación con iones en el régimen de alta excitación electrónica (iones pesados de alta velocidad). Nuestro modelo, que describiremos detalladamente en la sección 3.3, impone que los átomos en una región cilíndrica tengan una energía cinética inicial equivalente al poder de frenado del ion incidente. Se impone un baño térmico en las superficies exteriores de la caja para simular el caso de una traza aislada y rodeada por una cantidad muy grande de material que absorbe la energía depositada por el ion (ver Figura 3.2a y b). Por tanto, la distancia entre el cilindro y el baño tiene que ser lo suficientemente grande como para permitir una evolución térmica natural y no impuesta por el baño. Este tamaño sale de resolver la ecuación de transferencia de calor en coordenadas cilíndricas para el modelo, cuya ecuación es:

$$T_0(r) = T_S + \Delta T_0 e^{\frac{r^2}{a_0^2}} \quad (3.3)$$

donde $\Delta T_0 = 0.5S_e(z)/(\pi a_0^2 \rho C)$, T_S es la temperatura base de la muestra, r la distancia al centro de la traza (coordenada polar), a_0 es la anchura inicial de la Gaussiana (cuyo valor coinciden con el radio de la región cilíndrica utilizada), ρ es la densidad, C es la capacidad calorífica específica y S_e el poder de frenado electrónico del ion incidente. El factor 0.5 introducido en la ecuación es una aproximación para estimar la temperatura alcanzada al paso del ion; asumiendo que trabajamos con un sistema de osciladores armónicos el teorema de equipartición de la energía predice que la energía cinética total será igual a la energía potencial.

La Figura 3.1 muestra que la evolución térmica de la sílice alcanza un comportamiento Gaussiano. Esto es, cumple con la evolución esperada por los modelos teóricos más complejos, a pesar de introducirse inicialmente una evolución más sencilla. Por otro lado, en casi todos los tiempos el valor de la temperatura se mantiene en torno a 300 K al llegar a los 15 nm de radio, siendo ligeramente superior para los últimos periodos de la evolución; donde la energía es lo suficientemente baja como para que no haya grandes cambios en las propiedades del material (la sílice resulta muy estable a temperaturas inferiores a 1300 K¹⁰⁹). De esta solución podemos extraer que para que el baño no interfiera con la evolución térmica producida por la llegada del ion nuestras cajas deben tener en las direcciones perpendiculares a la irradiación al menos unas dimensiones de ~15 nm. Esta solución puede extraerse no solo en el estudio de la sílice sino para el resto de casos, dando lugar a tamaños diferentes de cajas. Las dimensiones en la dirección de irradiación vendrán impuestas, generalmente, por un aumento de la estadística de los datos a analizar, aunque, como describiremos en las próximas secciones, puede haber otros factores limitantes (límites computacionales, procedencia de las partículas emitidas y dimensiones de la nanopartícula embebida).

Figura 3.1: Evolución térmica obtenida de resolver la ecuación de transferencia del calor en coordenadas cilíndricas para el caso de una muestra de sílice infinita a la que se le impone en una región cilíndrica de radio $a = 3.5$ nm una energía cinética equivalente a un poder de frenado electrónico $S_e = 8$ keV/nm.

3.2.1. Cajas de sílice

El proceso utilizado en este trabajo para elaborar las cajas de sílice es el mismo descrito en la tesis doctoral de Mota.¹⁰⁹ En nuestro caso variamos el tamaño de la caja y añadimos un proceso extra para las cajas con las que estudiaremos los fenómenos en superficie.

Las dimensiones de la caja de sílice para el estudio de propiedades en volumen han sido extraídas de la solución de la ecuación (3.3) (ver Figura 3.1), teniendo también en cuenta la necesidad de estadística del problema a estudiar. Por tanto, tenemos una caja con forma de prisma cuadrado, de $30 \times 30 \times 14.32$ nm³ y $\sim 8.5 \times 10^5$ átomos.

Para el estudio de las propiedades superficiales, es necesario analizar el efecto del ángulo de incidencia del ion; por lo que tenemos que aumentar la dimensión de la caja en la dirección radial respecto a la que se mide el ángulo de incidencia. La altura vendrá determinada por la necesidad de que los átomos emitidos por efecto del ion no procedan de una profundidad superior a la mitad del valor de la altura. De esta manera, podemos tener dos superficies independientes y obtener el doble de datos en una única simulación. La caja es un prisma rectangular, de $60 \times 30 \times 10$ nm³ y $\sim 1.1 \times 10^6$ átomos.

Ambas cajas se construyen con una estructura cristalina equivalente a la cristobalita^{46,109} que presenta una densidad atómica próxima a la sílice. La temperatura de la caja de cristobalita es elevada a 5000 K en un único paso y mantenida a esta temperatura durante 25 ps. Posteriormente, su temperatura es reducida hasta alcanzar los 300 K, utilizando pasos de 1000 K y dejando evolucionar durante 25 ps para cada

paso, durante los cuales se impone instantáneamente la nueva temperatura y se mantiene el resto de la simulación. Este proceso se lleva a cabo con condiciones de contorno periódicas en las tres direcciones, obteniendo al final una sílice con muy buenas propiedades, como veremos en la sección 4.2.3. En el caso de la caja para propiedades superficiales se añade una simulación extra donde establecemos condiciones de contorno no periódicas en la dirección axial o de irradiación y mantenemos una temperatura de 300 K durante 25 ps, construyendo así dos superficies libres.

3.2.2. Cajas de sílice con nanopartículas de plata embebidas

Las dimensiones de las cajas de sílice con nanopartículas de plata embebidas están determinadas por las dimensiones de la nanopartícula a estudiar, garantizando espacio suficiente para una elongación aceptable. En nuestro caso hemos usado una esfera de 5 ± 1 nm de radio; por lo que, manteniendo los requisitos establecidos previamente para la sílice, la caja es un prisma cuadrado de $30 \times 30 \times 28.64$ nm³ y $\sim 1.7 \times 10^6$ átomos.

La elaboración de la caja parte de una caja de sílice con las dimensiones citadas, obtenida siguiendo el proceso visto en la sección 3.2.1, para el estudio de propiedades en volumen. A continuación, extraemos los átomos de una esfera centrada en la caja y de radio 5.1 nm, devolviendo la cantidad de átomos de Si y O, necesarios para mantener la estequiometría del sistema. Luego introducimos una esfera de plata centrada en la caja de radio 5 nm, red cúbica centrada en las caras y parámetro de red 3.33 Å (valor extraído de medidas experimentales, en plata compactada).¹²² Seguidamente, la temperatura de la plata es incrementada a 600 K de manera lineal durante 25 ps, mantenida durante otros 25 ps y reducida a 300 K linealmente durante 25 ps. Finalmente, la caja completa (sílice y plata) es termalizada a 300 K durante 25 ps. En este proceso las condiciones de contorno fueron periódicas en todo momento y la nanopartícula sufrió una expansión estabilizándose en una esfera de radio 5.9 nm.

3.2.3. Cajas de cuarzo

El tamaño de la caja de cuarzo se establece asumiendo los parámetros utilizados para sílice, mucho más exigente y se incrementan ligeramente esperando aumentar la estadística final. La muestra es un prisma rectangular de $52 \times 30 \times 10.81$ nm³ y $\sim 1.3 \times 10^6$ átomos. La elaboración de esta caja es la más sencilla, pues, al tratarse de un cristal, partimos de la estructura final. Construimos una caja siguiendo la estructura de cuarzo alfa^{45,123,124} e imponemos una temperatura de 300 K durante 25 ps manteniendo condiciones de contorno periódicas.

3.3. Modelo atómico: Implantación de iones

El modelo atómico utilizado para resolver la irradiación con iones de alta excitación electrónica ha sido utilizado en estudios anteriores de dinámica molecular para el análisis de sílice, cuarzo, argón, oxígeno sólido, diamante y grafito.^{44,48,49,51,116–119} Este modelo asume que la energía depositada por el ion en los electrones es transmitida en su totalidad a los átomos en un corto tiempo (~decenas de ps).¹¹⁴ Por tanto, el modelo establece una región cilíndrica siguiendo la trayectoria rectilínea y uniforme del ion (ver Figura 3.2), cuyo radio (a) depende de la densidad de energía que, como mostraremos en la sección 5.4.1 del Capítulo 5, está relacionada con la velocidad. Los átomos en el interior de esta región poseen una energía cinética inicial equivalente al poder de frenado del ion incidente, siguiendo la ecuación siguiente:

$$E_{\text{cin,át}} = \frac{S_e L_{\text{irr}}}{n_{\text{at}} v_{\text{cil}}} \quad (3.4)$$

donde S_e es el poder de frenado electrónico, L_{irr} es la dimensión en la dirección de irradiación, n_{at} es la densidad atómica y v_{cil} es el volumen de la región cilíndrica. Además, como hemos explicado antes (sección 3.2), hay suficiente material alrededor de la traza para absorber y disipar la energía depositada por el ion.

Figura 3.2: Esquema del modelo atómico utilizado para representar la irradiación iónica de alta excitación electrónica, caracterizado por un cilindro caliente (rojo), un baño térmico (amarillo) y una región de evolución (naranja). (a) Caso utilizado para el estudio de propiedades en volumen en el que el baño térmico corresponde a una región cilíndrica exterior. (b) Caso utilizado para las propiedades en superficie, donde el baño térmico es un prisma rectangular hueco, se añaden dos regiones de evolución libre para los átomos y dos superficies donde los átomos que las alcanzan son retirados de la simulación. Incluye también la posibilidad de variar el ángulo de incidencia (α) del ion.

Las condiciones de contorno son establecidas en función del problema a estudiar. Para el análisis de propiedades en volumen de la sílice, la sílice con nanopartículas de plata embebidas y el cuarzo se utilizaron condiciones periódicas en todas las direcciones. En el estudio de propiedades superficiales de la sílice se establecen condiciones no periódicas en el eje z , dejando libres las superficies perpendiculares (superficies de irradiación) al mismo. Además, es importante conocer el efecto de la variación en el ángulo de incidencia (α) y la ubicación de los átomos emitidos en función de sus ángulos de emisión polar (θ) y azimutal (ϕ). Por ello, el modelo fue modificado para permitir una rotación de la región cilíndrica en torno al eje de coordenadas y , variando el ángulo de incidencia entre 90° y 20° (ver Figura 3.2b). Un ángulo menor exigía unas dimensiones de la caja y un coste computacional excesivos, por lo que fue descartado. Asimismo, a partir de las superficies libres se establece una región de evolución en vacío de 5.8 nm de altura, para estudiar el comportamiento de los átomos en la superficie. Los átomos que superasen esta altura no se ven afectados por los átomos de la caja, por lo que los consideramos átomos emitidos y los eliminamos de la simulación (ver Figura 3.2b).

3.3.1. Modificación para las cajas de sílice con nanopartículas de plata embebidas

La caja de sílice con nanopartículas de plata embebida plantea dos problemas, en primer lugar, tenemos dos materiales distintos que van a ser atravesados por el ion. Cada material presenta un poder de frenado electrónico distinto ante el impacto del ion y, por tanto, una energía cinética inicial en el interior de la región cilíndrica. Además, el comportamiento electrónico y térmico de la plata es muy distinto; esto es, la energía transmitida por el ion puede depositarse en toda la nanopartícula o ser transmitida de los átomos en el cilindro a los átomos de la nanopartícula en un periodo muy corto. La solución ha sido imponer una energía cinética inicial a los átomos del cilindro como si todo el material fuese sílice. No impusimos dos valores distintos en plata y sílice, dado que por el bajo poder de frenado ($< 8 \text{ keV/nm}$), la diferencia entre una y otra es pequeña (siguiendo el valor obtenido mediante la ecuación (3.4)) y el proceso térmico inicial es tan rápido y destructivo que no incluiría un gran cambio en el valor final. Respecto a depositar la energía en toda la nanopartícula o solo en la región cilíndrica, podemos analizar el comportamiento de la plata y observar que al calentar solo en un cilindro estaríamos marcando una dirección preferencial; mientras que al calentar toda la nanopartícula habría un efecto general en todas las direcciones. No obstante, la sílice siempre es calentada solo en la región cilíndrica por lo que seguiría habiendo o existiendo esa dirección preferencial. Por tanto, la diferencia sería una elongación mayor o menor. Además, la buena conductividad de la plata hace que la energía se propague a toda la esfera rápidamente y quede distribuida, haciendo menos relevante la forma en que se deposita la energía. En resumen, al depositar la energía en un cilindro la dirección preferencial de elongación queda más definida y resulta más fácil de implementar en el código.

En segundo lugar, el potencial BMH elegido para la interacción plata-sílice, como veremos en la sección 4.4.3; presenta una gran repulsión entre ambos materiales, lo que dificulta la transmisión de energía y el proceso se hace lento. Para acelerarlo es necesaria una segunda simulación en la cual imponemos una fuerza de fricción de Langevin¹²⁵⁻¹²⁷ en la que reducimos la temperatura de la plata en 4 fases. El código incluye la siguiente ecuación:

$$f_{ji} = f_{ji} - \frac{m_i v_{ji}}{damp \Delta t} + (\text{aleat} - 0.5) \sqrt{\frac{24 k_b m_i T_{esp}}{damp \Delta t}} \quad (3.5)$$

donde f_{ji} es la fuerza del átomo j respecto al átomo i , m_i es la masa del átomo i , v_{ji} es la velocidad del átomo j ante el átomo i , T_{esp} es la temperatura que debería alcanzar el sistema en un tiempo ($damp \Delta t$), con Δt el paso de tiempo y $damp$ el espaciado de tiempo para conseguirlo. De esta manera el sistema reduce la velocidad impuesta por el potencial para disipar la energía (término negativo de la ecuación (3.5)) y añade una fricción para acelerar o ralentizar el proceso de disipación de energía (término positivo de la ecuación (3.5)). En nuestro caso imponemos distintos valores de $damp$ a lo largo de la simulación de 75 ps: entre 0 y 18.75 ps, la fricción se ejerce suavemente con un tiempo de consecución ($damp \Delta t$) = 75 ps; entre 18.75 y 37.5 ps, la fricción se doble con ($damp \Delta t$) = 37.5 ps; entre 37.5 y 56.25 ps, volvemos a doblar el valor de la fuerza de Langevin respecto al valor inicial con ($damp \Delta t$) = 18.75 ps; y entre 56.25 y 75 ps, se impone el valor deseado con un valor de ($damp \Delta t$) = 0.5 fs. De este modo se reduce la temperatura suavemente hasta alcanzar el valor esperado al finalizar la simulación, reduciendo el tiempo real que tardaría en alcanzarse el mismo valor de en torno al ns.

3.4. Modelo atomístico: Análisis de propiedades

La dinámica molecular suministra una gran cantidad de información sobre cada átomo del sistema: la posición, velocidad, aceleración y fuerza ejercida sobre el mismo y de estos datos su energía potencial, cinética y tensor de estrés. Estos datos en bruto han de ser trabajados para analizar las propiedades globales de la caja y como se ven afectadas ante los cambios propuestos.

La energía es depositada en un cilindro caliente y, según la ecuación de transferencia del calor, se propaga radialmente. Por tanto, es interesante un estudio en coordenadas cilíndricas de la evolución de las distintas propiedades en función del radio. Además, en el caso de la nanopartícula que tiene forma esférica puede ser de interés conocer la evolución en coordenadas esféricas en función del radio en esféricas, dada la geometría característica de este sistema. El mayor problema a la hora de representar las propiedades reside en evitar las grandes oscilaciones en las mismas debido a la falta de estadística. Por ello, se lleva a cabo un proceso de suavizado, en el cual medimos las propiedades en una región de un casquete cilíndrico o esférico centrado en el origen y cuyos radios interior y exterior varían ± 0.25 ó ± 0.5 nm (dependiendo de la precisión requerida) desde el radio indicado que aumenta 0.1 nm cada vez (ver Figura 3.3), el espesor es de valor constante 0.5 ó 1.0 nm, respectivamente. De este modo tomamos los datos de una región moderada en la que se ven los cambios del sistema con una precisión moderada y suavizamos los cambios entre los puntos.

Figura 3.3: Representación gráfica del avance de las regiones cilíndricas o esféricas usadas para medir las propiedades de los datos de dinámica molecular. La primera región es marcada en $R_0 = 0.25$ nm, su radio interior es $R_{0i} = 0$ nm y su radio exterior es $R_{0e} = 0.5$ nm; la siguiente región es marcada en $R_1 = 0.35$ nm, con un radio interior de $R_{1i} = 0.1$ nm y uno exterior de $R_{1e} = 0.6$ nm; y así sucesivamente.

En estas regiones de volumen v_{reg} calculamos propiedades que nos dan información sobre los cambios experimentados por el material debido a la irradiación, como son la densidad atómica ($n_{\text{at,reg}} = N_{\text{at,reg}}/v_{\text{reg}}$), la temperatura ($T_{\text{reg}} = \sum_i E_{\text{cin},i}/1.5N_{\text{at,reg}}k_b$), y la presión, asumiendo que solo afectan las componentes diagonales del tensor de estrés ($p_{\text{reg}} = (st_{11} + st_{22} + st_{33})/3v_{\text{reg}}$).

En los estudios de las propiedades en volumen de la sílice y el cuarzo, las variaciones en densidad pueden utilizarse para medir la región dañada; obteniendo el radio de traza

($\sigma_{\text{dañada}} = \pi R_{\text{traza}}^2$). Este valor puede relacionarse con los resultados experimentales de medidas ópticas (reflectancia), donde se observan cambios en el índice de refracción.^{31,32,128,129} En la literatura pueden encontrarse numerosas fórmulas que relacionan las variaciones en densidad de un material dieléctrico con sus cambios en índice de refracción.¹³⁰⁻¹³⁴ En este trabajo hemos utilizado la fórmula de Lorentz-Lorenz modificada por Rzekiewicz y Panas para estudios de un material por capas de Si y sílice con distintos grados de compactación.^{133,134} Su ecuación es:

$$n_{\text{ir}} = \sqrt{\frac{2\rho + 8.0324}{8.0324 - \rho}} \quad (3.6)$$

donde n_{ir} es el índice de refracción y ρ es la densidad del material. Basándonos en que los cambios en índice en función de la fluencia siguen una función de Poisson,^{31,32,128,129} podemos obtener la variación en promedio del índice (densidad) con cada impacto. Este valor y el radio de traza experimental nos dan una estructura de traza inicial que puede ser comparada con los resultados de dinámica molecular.

También estudiamos las variaciones en el número de coordinación de los átomos de Si y O, que esperamos sean 4 y 2, respectivamente. Para ello, conocida la función de distribución de pares para ambos materiales,^{109,112,113,123} podemos imponer el criterio de que un átomo de Si, está enlazado con un átomo de O, si se encuentra a menos de 2 Å. En base a esto analizamos cuantos átomos de oxígeno hay enlazados con uno de silicio y viceversa. Por último, conocemos que los defectos más comunes (centros de color) están formados por átomos de silicio enlazados a 3 átomos de O (ODC y E') y átomos de oxígeno enlazados a uno de Si (NBOHC).⁹¹ Sumando ambos grupos obtenemos el número de defectos en cada región y dividiendo por el volumen la concentración. Ahora bien, las trazas formadas por la irradiación con iones de alta excitación electrónica afectan a regiones nanométricas en una profundidad de micras; donde el poder de frenado se va reduciendo hasta que el ion se detiene. En dinámica molecular estudiamos una pequeña capa de nanómetros de espesor de toda esta traza; por lo que, para poder comparar nuestros resultados con los medidos experimentalmente es necesario integrar en profundidad, en este caso una suma de varias simulaciones (ver esquema adjunto en la Figura 3.4b). El código SRIM nos suministra el poder de frenado electrónico en función de la profundidad recorrida para una energía e ion incidente determinado (ver recuadros de la Figura 3.4). De los datos previos de dinámica molecular podemos conocer los defectos generados por unidad de longitud o por unidad de volumen en función del poder de frenado. Combinando ambos resultados obtenemos la concentración de defectos en función de la profundidad. Integrando esta función para la profundidad correspondiente a la energía del ion determinado, obtenemos el número de defectos totales en una traza aislada (ver Figura 3.4).

Nuestros cálculos no se han quedado solo en predecir la cantidad de defectos en una traza aislada; sino que hemos intentado predecir el valor final en saturación. Para ello, establecemos la hipótesis de que el solapamiento de trazas no incrementa el número de defectos totales en la región de la traza. Desde un punto de vista físico, la energía depositada por un ion es tan elevada que elimina todos los defectos producidos por la traza previa y produce el mismo efecto que en el caso de una traza aislada. Con esta hipótesis y la cantidad de defectos en traza aislada podemos mediante un modelo de Monte Carlo¹³⁵ calcular el número de defectos en cada fluencia y predecir el valor de defectos en saturación (ver esquema adjunto en la Figura 3.4b).

Figura 3.4: Densidad lineal de centros de color obtenida a partir de las simulaciones de MD para la irradiación con iones de Br a 40 MeV (a) y de Fe a 1157 MeV (b). Las líneas verticales corresponden a la densidad lineal de centros de color de la superficie de una muestra irradiada con iones de la energía indicada. Los recuadros muestran el poder de frenado electrónico como función de la profundidad recorrida por el ion calculada por el código SRIM. El esquema en (b) ilustra la acumulación de trazas y como este proceso es simulado con un código Monte Carlo que hace uso de las concentraciones de centros de color obtenidas por MD para diferentes profundidades (poderes de frenado).

Para las propiedades en superficie nos centramos más en las posiciones de todos los átomos y en las velocidades y energías de los átomos emitidos. Para los átomos que permanecen en la caja estudiamos los distintos desplazamientos que sufrieron desde el principio al final de la simulación, representando con flechas este desplazamiento mediante el programa Ovito.¹³⁶ Esto nos permitió analizar los distintos mecanismos que tienen lugar durante la irradiación y su efecto tanto en las propiedades finales como en la estructura superficial. En el caso de los átomos emitidos estudiamos sus posiciones, velocidad y energía antes de ser retirados de la simulación (cuando superan la superficie de eliminación (ver Figura 3.2b)). Obtuvimos las distribuciones de átomos emitidos y de energía en función del poder de frenado, el ángulo de incidencia (α) y los ángulos de

emisión polar (φ) y azimutal (ϕ) (ver Figura 3.2c). Todos estos resultados fueron ajustados a ecuaciones teóricas extraídas de los resultados experimentales.^{101,116,137–140}

Finalmente, en el caso de las nanopartículas de plata embebidas en sílice, además de medir la presión, la temperatura y la densidad en coordenadas esféricas y cilíndricas para el conjunto y los distintos materiales (Si, O, Ag, SiO₂); estudiamos la variación de la relación de aspecto de la nanopartícula. Para ello, se determinó el valor promedio de la coordenada en X, Y, Z para los 20 átomos de plata más alejados en cada dirección y sentido; lo que da un valor positivo y otro negativo de cada coordenada. Con cada par de valores, se puede obtener el tamaño de la nanopartícula en dicha coordenada; observando un valor muy similar para las tres en el instante inicial y en X e Y (direcciones perpendiculares a la de irradiación) para el resto de la simulación. Comparando el valor en la coordenada Z (dirección de irradiación) con la media entre las direcciones X e Y, obtenemos el valor de la elongación. Este valor se puede representar como la relación de aspecto de las nanopartículas (la relación entre la distancia mayor y la menor) y compararse con los resultados que se han reportado experimentalmente.^{141,142}

3.5. Métodos experimentales

Además de la metodología descrita en este capítulo, que fue el trabajo desarrollado principalmente por el autor en esta tesis, incluimos una descripción de las técnicas experimentales y modelos de ajuste utilizados en los resultados de los experimentos. Estos resultados fueron realizados en colaboración con los aceleradores de la Universidad Nacional Autónoma de México y la Universidad Autónoma de Madrid, destacando la contribución del Dr. Ovidio Peña Rodríguez.

3.5.1. Preparación de muestras y caracterización

3.5.1.1. Muestras de sílice y cuarzo

Los experimentos de irradiación se realizaron en el Centro de Micro-Análisis de Materiales (CMAM-UAM) con un acelerador tandem de 5MV. Los iones (Br a 5, 10, 15, 25 y 40 MeV y F a 5 MeV) a distintos poderes de frenado (2-8 keV/nm) fueron implantados en muestras de sílice y cuarzo con bajo contenido de OH, suministradas por Momentive Ltd y Crystran, respectivamente. Las corrientes del haz de iones se mantuvieron por debajo de 30 nA en ambos casos para evitar el sobrecalentamiento de las muestras.

Para realizar las medidas *in situ* se instaló en la cámara de irradiación un montaje de reflexión óptica, que se representa esquemáticamente en la Figura 3.5, y ha sido descrito en otros trabajos.¹²⁹ Las medidas se tomaron en incidencia casi normal (un ángulo de $\approx 15^\circ$ con respecto a la normal de la muestra) con la ayuda de dos espejos. Para la iluminación se usó una lámpara de halógeno. La porción reflejada de la luz se focalizó con una lente de 4 cm de distancia focal sobre una fibra óptica de sílice (diámetro 1 mm) para guiarla hasta un espectrómetro compacto (QE6500 Ocean Optics Inc.) configurado con un detector de multicanal capaz de medir el espectro completo de 200 a 1000nm con una resolución superior a los 2 nm. Para las medidas, realizadas en el rango de 500-900 nm, se utilizó un tiempo de integración de 1 s, suficiente para seguir con gran detalle las variaciones en la constante dieléctrica como función de la fluencia, como veremos en la sección 5.2.1.

Figura 3.5: Esquema de la disposición utilizada para las medidas ópticas de reflexión *in situ*. Las muestras pueden ser irradiadas con iones pesados de alta energía y simultáneamente con un haz de luz blanca (flechas azules). La luz reflejada es recogida por la fibra óptica y llevada al espectrómetro CCD array.¹²⁹

Por otro lado, las medidas *ex situ* de RBS-c se realizaron con iones de hidrógeno de 1 MeV de energía obteniendo el resultado de la retro-dispersión para las muestras de

cuarzo irradiadas por cada ion a baja fluencia. Los iones retro-dispersados fueron medidos obteniendo el número de cuentas en función de la energía. Se realizaron medidas a distintos ángulos y posteriormente analizando y comparando todas ellas, mediante diversos procesos de cálculo y análisis pudieron obtenerse los resultados de los radios de traza para las muestras de cuarzo.⁹⁹

Además, para detectar los centros de color más abundantes, se realizaron medidas *ex situ* de absorción óptica en el rango UV-Visible (hasta 8.2 eV) utilizando una configuración de transmisión.⁹¹ Un número de muestras (6 a 8) se irradiaron a diferentes fluencias para la energía de cada ion. De la deconvolución del espectro de absorción se obtuvo la concentración de centros de color a lo largo de toda la muestra con los parámetros indicados en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Parámetros usados para la deconvolución Gaussiana del espectro de absorción óptico obtenido de la contribución de cada centro de color al espectro total.^{143–146}

	NBOHC	ODC-II	E'	NBOHC	Banda extra	ODC-I
Posición (eV)	4.8	5.0	5.8	6.8	7.3	7.6
FWHM (eV)	1.0–1.2	0.35–0.4	0.8–0.9	1.8	0.6	0.5
Fuerza del oscilador	0.05	0.15	0.15	0.05	–	0.4

3.5.1.2. Muestras de sílice con nanopartículas de plata

Para fabricar las nanopartículas de plata se utilizaron muestras de sílice de alta pureza ($20 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$) con un contenido en radicales de hidroxilo (OH) inferior a una parte por millón (ppm) y un total de impurezas inferior a 20 ppm (con ninguna impureza individual superior a 1 ppm). Dichas muestras, se implantaron a temperatura ambiente con iones de plata a 2 MeV a una fluencia de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, usando el acelerador tandem de 3 MV (NEC 9SDH2 Pelletron) del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Posteriormente, las muestras fueron recocidas en aire durante una hora, a una temperatura de 600 °C, para inducir la nucleación de nano-esferas de plata. Las nanopartículas esféricas fueron elongadas por irradiación de las muestras con iones de Br a 40 MeV hasta una fluencia de $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, en una cámara de dispersión estándar conectada a un acelerador tandem de 5 MV en el Centro de Microanálisis de Materiales (CMAM).¹⁴⁷ Se comprobó que la homogeneidad del haz estaba por debajo del 10% mediante la iono-luminiscencia producida en una muestra de sílice monitorizada con una cámara CCD de 12-bit. Las muestras se inclinaron a 45°, para poner su superficie perpendicular a la luz incidente (ver Figura 3.6). Se utilizaron corrientes de iones en el rango de los 10-30 nA, para evitar el sobrecalentamiento de las muestras.

En la Figura 3.6 se muestra un esquema de la disposición del equipo utilizado para las medidas *in situ*. Los espectros de absorción fueron medidos emitiendo luz desde una lámpara de halógeno a través de una ventana de sílice ubicada a 45° con respecto al haz de iones y recolectada a través de una ventana similar al pasar a través de la muestra. El procedimiento de recolección y medición de la luz es idéntico al empleado para las medidas de reflectancia. Se utilizó un tiempo de integración de 1 s. Finalmente, la microscopía de transmisión de electrones, en configuración de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF-TEM) fue llevada a cabo usando un microscopio JEOL 2010F-

UHR operando a 200 kV (1.9 Å de resolución punto a punto) y equipado con un sistema de micrografía digital GATAN para la adquisición de imágenes.

Figura 3.6: Esquema de la disposición utilizada para las medidas de transmitancia *in situ*. Las muestras pueden ser irradiadas con iones pesados de alta energía y simultáneamente con un haz de luz blanca (flechas azules). La luz transmitida es recogida por la fibra óptica y llevada al espectrómetro CCD array.[]

3.5.2. Ajuste del espectro óptico: muestras de sílice con nanopartículas embebidas

Para las simulaciones hemos representado los nano-rodillos por medio de esferoides porque su tamaño proporciona una aproximación excelente de las nanopartículas elongadas con SHIs.^{142,148} Entonces, el espectro óptico fue ajustado con simulaciones de T-matrix, llevadas a cabo con los códigos de Mishchenko¹⁴⁹ y un proceso descrito en otras publicaciones, para comparando el modelo con resultados de TEM y SAXS para el estudio de nanopartículas de cobre y oro obtenidas por implantación en sílice¹⁵⁰ y utilizando el modelo y un análisis por SAXS para la elongación de nanopartículas de oro embebidas en sílice bajo irradiación con SHIs.¹⁴² Los cálculos fueron hechos, utilizando los valores de las funciones dieléctricas reportadas por Johnson y Christy.¹⁵¹ Asumimos, basado en la experiencia previa,^{142,148} que las muestras contienen una mezcla de esferas pequeñas y esferoides de mayor tamaño. Dentro del rango de tamaños de nuestra muestra (<15 nm), la forma de la partícula afecta a la respuesta óptica mucho más que el tamaño. Por tanto, asumimos un único valor para el radio de la esfera y el radio de la esfera de volumen equivalente al del esferoide, r_v . Además, después de unos ajustes preliminares, utilizamos un radio fijo para las esferas de 3 nm. Finalmente, usamos una distribución Gaussiana para la relación de aspecto de los esferoides. En resumen, el ajuste nos permite obtener r_v , la media y la desviación estándar de ε , así como la concentración de esferas y esferoides. la optimización fue llevada a cabo por medio del algoritmo L-BFGS-B, un algoritmo de memoria limitada cuasi-Newtoniano para resolver problemas grandes de optimización no lineal con límites simples en las variables.^{152,153}

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA: POTENCIALES

La dinámica molecular, como se indicó en la sección 2.3.3, depende fundamentalmente del potencial inter-atómico utilizado para representar los materiales a estudiar. El potencial indica el rango donde podemos variar las propiedades físicas (temperatura, presión, etc.) y como se van a comportar los átomos ante variaciones de las mismas. Su correcta elección resulta, por tanto, fundamental; ya que podríamos obtener todos los resultados deseados, reproducir perfectamente un fenómeno; pero estar trabajando con un material ficticio y que no concordase con la realidad.

En este capítulo nos centramos en conocer la respuesta de una serie de potenciales que han sido desarrollados para estudiar el comportamiento de los materiales ópticos tratados en esta tesis. Analizaremos su comportamiento ante distintas propiedades y afectados por el modelo, eligiendo aquel que reproduzca mejor cada material y nos permita reproducir los cambios que se observan en los experimentos. Para ello, usaremos la metodología descrita en el Capítulo 3 para construir las cajas y someterlas a la irradiación iónica de alta excitación electrónica.

4.1. Introducción

En este trabajo hemos utilizado simulaciones de dinámica molecular para estudiar el comportamiento de algunos materiales ópticos (sílice, cuarzo y sílice con nanopartículas de plata embebidas) sometidos a irradiación iónica en el régimen de alta excitación electrónica. El primer paso para poder realizar las simulaciones consiste en escoger entre todos los potenciales existentes el más apropiado para representar el comportamiento de los materiales en las condiciones que nos interesan. Esto incluye tanto a los materiales individuales (sílice, cuarzo, plata) como a la interacción entre ellos (plata-sílice). Las condiciones de alta excitación electrónica se producen al irradiar los materiales con iones pesados de alta energía o con pulsos láser de fs pero en este trabajo nos centramos en el primer caso. Este régimen se caracteriza por cambios bruscos de temperatura durante los que el material tendrá pequeñas regiones en un estado muy cercano al estado gaseoso o al líquido; pero manteniendo un estado sólido global debido a la fuerte disipación de energía. Por tanto, es necesario que los potenciales seleccionados soporten un alto rango de temperaturas y sean capaces de responder adecuadamente ante un choque térmico tan rápido. Durante el choque térmico dominan los fenómenos repulsivos de corto alcance (interacción fuerte) y en la literatura se ha usado con éxito el potencial universal de Ziegler, Biersack y Littmark (ZBL)¹⁵⁴ para simular estas condiciones. La mayoría de los potenciales presentan un término repulsivo en la región de corto alcance, dando un valor muy elevado; por el contrario, el potencial ZBL plantea un error mucho menor, y ha sido comparado con cálculos de *ab initio* y DFT.¹⁵⁴ Este potencial de pares solo actúa cuando los átomos están muy cercanos o presentan elevadas energías potenciales y puede vincularse mediante procesos matemáticos a otros potenciales.¹⁵⁴⁻¹⁵⁷ De este modo, queda solucionada la simulación del choque térmico y los potenciales buscados trabajan en un rango de temperaturas y propiedades químicas, estructurales y ópticas menos amplio y más fácil de encontrar.

4.2. Potencial para sílice

La sílice es un material relativamente simple que presenta un enlace combinado de tipo iónico-covalente. Su estudio mediante dinámica molecular ha sido descrito por numerosos potenciales que inicialmente solo tenían en cuenta su naturaleza iónica^{109,158} mediante potenciales de pares como el BKS,^{159,160} y posteriormente han introducido el componente covalente, mediante potenciales de tres cuerpos,^{112,113} lo que ha permitido analizar los ángulos y la formación de anillos. Entre, estos últimos potenciales, destacan el de Watanabe^{123,124,161} y el de Feuston-Garofalini.¹¹³

En este trabajo nos hemos decantado por el uso del potencial de Feuston-Garofalini^{112,113} para estudiar la sílice en bulto y con nanopartículas de plata embebida. Este potencial ha dado buenos resultados en estudios previos para el análisis de la sílice bajo fuertes cambios de presión,^{110,162} sometida a irradiación neutrónica,^{46,163} así como para analizar la difusión y formación de precipitados con plata.¹⁶⁴ Sin embargo, ha sido comparado con el potencial BKS en el caso de las nanopartículas; dado el uso común de este potencial para reproducir cambios en las propiedades termodinámicas y estructurales en sílice y cuarzo, aunque presenta fallos en la coordinación del amorfo.^{109,165,166} El potencial de Watanabe fue desarrollado para trabajar con cuarzo^{123,124,161} y ha funcionado también para la sílice;^{25,45,167,168} pero el tiempo de computación es mayor que en el de Feuston-Garofalini, dado su mayor complejidad computacional y un elevado radio de corte; por lo que descartamos su uso.

4.2.1. Potencial Feuston-Garofalini

El potencial Feuston-Garofalini proviene de un potencial Born-Mayer-Huggins modificando el término Coulombiano para tener en cuenta el apantallamiento entre los átomos de Si y O,^{109,113} característico de los materiales amorfos. Además, este apantallamiento hace que el radio de corte tenga un valor reducido ~ 5.5 Å, por lo que los tiempos de computación serán menores. Este potencial queda representado en la ecuación:

$$U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = U_2^{\text{BMH}}(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) + \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \text{erfc}\left(\frac{r_{ij}}{\beta_{ij}}\right) \quad (4.1)$$

donde r_{ij} es la distancia entre el átomo i y el átomo j en Å, Z_i es la carga iónica, A , β y ρ son parámetros del potencial presentados en la Tabla 4.1 y extraídos de la literatura.^{109,112,113} Para tener en cuenta la naturaleza covalente del enlace de la sílice se añade a este potencial un término extra descrito por Webb y Garofalini en su modificación¹¹² y representado en la ecuación:

$$U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{jk}, r_{ji}, \theta_{kji}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}) \quad (4.2)$$

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) =$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \lambda_{jik} \exp\left(\frac{\gamma_{ij}}{r_{ij} - r_i^C} - \frac{\gamma_{ik}}{r_{ik} - r_i^C}\right) (\cos\theta_{jik} - \cos\theta_{jik}^C)^2 & r_{ij} < r_i^C \text{ y } r_{ik} < r_i^C \\ 0 & r_{ij} \geq r_i^C \text{ ó } r_{ik} \geq r_i^C \end{array} \right\} \quad (4.3)$$

donde r_{ij} y r_{ik} son las distancias entre los átomos i y j y entre los átomos i y k respectivamente, θ_{jik} es el ángulo entre ellos con el átomo en el vértice i que fue usado para describir los ángulos O-Si-O y Si-O-Si; asumiendo un valor de corte equivalente al

tetraedro perfecto ($\theta_{jik}^C = 109.471^\circ$, $\cos\theta_{jik}^C = -1/3$).¹⁰⁹ El resto de parámetros y valores de corte están indicados en la Tabla 4.2 y proceden de la literatura.^{109,112,113}

Tabla 4.1: Parámetros correspondientes a la parte de 2 cuerpos del potencial Feuston-Garofalini modificado por Webb y Garofalini^{109,112,113} y radios de corte utilizados en el ajuste a ZBL.¹⁰⁹

	A_{ij} (eV)	ρ_{ij} (Å)	β_{ij} (Å)	Z_i	Z_j	r_{ZBL} (Å)	r_{FG} (Å)
Si-Si	1171.6234	0.29	2.3	4	4	0.25	1.1
Si-O	1848.8804	0.29	2.34	4	-2	0.46	0.91
O-O	452.545	0.29	2.34	-2	-2	0.35	1.1

Tabla 4.2: Parámetros correspondientes a la parte de 3 cuerpos del potencial Feuston-Garofalini modificado por Webb y Garofalini.^{109,112,113}

	λ_{jik} (eV)	γ_{ij} (Å)	r_i^C (Å)
Si-O-Si	6.242	2	2.6
O-Si-O	149.808	2.8	3

Como indicamos en la sección 4.1, los potenciales utilizados son modificados en su región de corto alcance por el potencial universal ZBL, para ayudarnos a reproducir los fenómenos de irradiación que estamos estudiando.¹⁵⁴ Esta modificación fue llevada a cabo para la parte de 2 cuerpos por Mota en su tesis doctoral,¹⁰⁹ haciendo que el potencial ZBL actúe para radios inferiores a r_{ZBL} y el Feuston-Garofalini para radios superiores a r_{FG} . La región entre ambos radios es sustituida por un polinomio de grado 3, en el que se impone el valor del potencial y su derivada del potencial ZBL y el potencial FG en r_{ZBL} y r_{FG} , respectivamente; para evitar saltos bruscos en el potencial y la fuerza calculada. De este modo, el potencial de trabajo queda como representado en la ecuación:

$$U_{\text{tot}}(r) = \left\{ \begin{array}{ll} U_{ZBL} & r < r_{ZBL} \\ \frac{a_1}{r} + a_2 + a_3r + a_4r^2 & r_{ZBL} \leq r < r_{FG} \\ U_{FG} & r \geq r_{FG} \end{array} \right\} \quad (4.4)$$

donde a_i son los coeficientes del polinomio, que se obtienen de manera sencilla al resolver el sistema de 4 ecuaciones con 4 incógnitas, y r es la distancia entre átomos correspondiente. Los valores de los radios de corte se muestran en la Tabla 4.1.

4.2.2. Potencial BKS de van Beest, Kramer y von Santen

El potencial BKS ha sido utilizado para reproducir diferentes óxidos,^{157,159,160} siendo muy eficaz para reproducir cambios en las propiedades termodinámicas y estructurales, principalmente en su estado cristalino.^{109,165,166} Está basado en un potencial Buckingham con un término de largo alcance de tipo Coulombiano como observamos en la ecuación:

$$U_2^{\text{BKS}}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \exp(-b_{ij} r_{ij}) - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (4.5)$$

donde r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j , q es la carga efectiva, y A , b , c , son los parámetros del potencial, que se muestran en la Tabla 4.3. El valor del radio de corte utilizado es $r_i^C = 11 \text{ \AA}$, mucho mayor al indicado en el Feuston-Garofalini; puesto que no asume un apantallamiento en la carga y es un potencial pensado para sólidos cristalinos.

Tabla 4.3: Parámetros del potencial BKS para simular SiO_2 (cristalino y amorfo).

	$A_{ij} (\text{eV})^{159}$	$b_{ij} (\text{\AA}^{-1})^{159}$	$c_{ij} (\text{eV}\text{\AA}^6)^{159}$	q_i^{159}	q_j^{159}	$r_{\text{ZBL}} (\text{\AA})$	$r_{\text{BKS}} (\text{\AA})$
Si-Si	0.0	0.0	0.0	2.4	2.4	0.5	3.1
Si-O	18003.7572	4.87318	133.5381	2.4	-1.2	0.5	1.5
O-O	1388.7730	2.76	175.0	-1.2	-1.2	0.5	2.3

El término no Coulombiano de la ecuación (4.5) decrece rápidamente hasta cero por lo que se tiene en cuenta para el análisis de largo alcance; no obstante, el Coulombiano decrece lentamente, lo que hace necesario en muchos casos usar algoritmos alternativos para operarlo.

En nuestro caso destacamos tres formas de dar solución al término Coulombiano:

- Coulombiano puro con un radio de corte:

$$U_2^{\text{Coul}}(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} & r_{ij} < r_i^C \\ 0 & r_{ij} \geq r_i^C \end{cases} \quad (4.6)$$

Este sistema es el más simple de todos. Es muy común usarlo para casos en las que la interacción de largo alcance es despreciable como es el caso de materiales amorfos. Presenta el inconveniente de que, según las cargas y el radio de corte utilizado, puede que no quede cerca del cero, originándose saltos bruscos en potencial y fuerza. Estas discontinuidades suelen desestabilizar el sistema, dando lugar a comportamientos no deseados. Algunas soluciones que se han planteado a estos saltos es añadir una pequeña cola al potencial que lo lleve a cero en el radio de corte; no obstante, el error en el valor final del potencial puede ser relevante.

- Coulombiano sumado con el algoritmo de Wolf:¹⁶⁹

$$U_2^{\text{Coul}}(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j \text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j \text{erfc}(\alpha r_{ji})}{r_{ji}} \quad r_{ij} < r_i^C \quad (4.7)$$

donde α es un parámetro de ajuste o convergencia medido en $\text{\AA}^{-1}$, para nuestro análisis equivale al inverso del radio de corte. Esta suma se presenta como una solución de bajo coste computacional y fácil de implementar.

El algoritmo de Wolf presenta un término que se encarga de resolver el Coulombiano de tal manera que tienda suavemente a cero en el radio de corte, término que es derivado y anula la fuerza gradualmente para el mismo radio. El segundo término de la suma es un valor constante que solo aplica al potencial y representa la interacción de un

átomo consigo mismo. Este segundo término tendrá mayor o menor peso según el número de átomos del sistema y su objetivo es que el potencial tenga valores idénticos a los dados por un potencial Coulombiano con radio de corte; es por así decirlo corregir el error que habría al utilizar el algoritmo del primer término.

- Resolver el Coulombiano mediante la suma de Ewald:¹⁷⁰

$$U_2^{\text{Coul}}(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[q_i q_j \left(\sum_n \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} + \frac{1}{\pi L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi^2}{|\mathbf{k}|^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 |\mathbf{k}|^2}{\alpha^2}\right) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right) \right] - \frac{\alpha}{\pi^{1/2}} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{2\pi}{(2\epsilon_S + 1)L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2 \quad (4.8)$$

donde $\mathbf{k}$ son los vectores recíprocos que equivalen a $(2\pi\mathbf{n}/L^2)$, ϵ_S es la constante dieléctrica en el medio circundante. Los dos últimos términos corresponden al término propio de cada partícula y al momento dipolar en el medio circundante. Este algoritmo se encarga de resolver el Coulombiano hasta el infinito asumiendo un error de cálculo dado por el usuario, presenta un coste computacional muy elevado y resulta difícil de implementar

Este sistema se puede dividir en dos términos, uno que se encarga de resolver el Coulombiano llevándolo a 0 en el radio de corte y otro que representa la suma de los átomos desde el radio de corte hasta el infinito. Ambos términos dependen de la neutralidad del sistema, se ven modificados con la carga; del valor de la densidad atómica y de la tolerancia de cálculo impuesta. Además, el segundo término depende de la posición de cada átomo.

Estos tres algoritmos son los que hemos analizado y estudiado para resolver el problema del Coulombiano. Cada uno de ellos implementa una solución diferente y es más apropiado según cuál sea la situación o material a estudiar; mientras que los dos primeros dan una solución válida para resolver sistemas de corto alcance, Ewald es la mejor solución a la hora de estudios de largo alcance.

Modificar este potencial para incluir el potencial ZBL en la región de corto alcance es obligatorio; puesto que en el caso de la interacción Si-O considera que los átomos sufren una atracción en lugar de repelerse, no existe interacción fuerte. Esta modificación no es trivial y depende de la solución dada al término de largo alcance.

La unión fue llevada a cabo con una interpolación cúbica de Hermit aplicada no solo al potencial, sino, también, a la fuerza:

$$U_2(r_{ij}) = \left\{ \begin{array}{ll} U_2^{\text{ZBL}} & r_{ij} \leq r_{\text{ZBL}} \\ \text{Interpolación cúbica} & r_{\text{ZBL}} < r_{ij} < r_{\text{BKS}} \\ U_2^{\text{BKS}} & r_{\text{BKS}} \leq r_{ij} < r_i^C \\ 0 & r_{ij} \geq r_i^C \end{array} \right\} \quad (4.9)$$

$$F_{\text{tot}}(r_{ij}) = \begin{cases} F_{\text{ZBL}} & r_{ij} \leq r_{\text{ZBL}} \\ \text{Interpolación cúbica} & r_{\text{ZBL}} < r_{ij} < r_{\text{BKS}} \\ F_{\text{BKS}} & r_{\text{BKS}} \leq r_{ij} < r_i^C \\ 0 & r_{ij} \geq r_i^C \end{cases} \quad (4.10)$$

donde r_{ZBL} y r_{BKS} son, respectivamente, las distancias hasta y a partir del cual el potencial ZBL y BKS tienen efecto, su valor se indica en la Tabla 4.3. Obteniendo el valor de la curva de unión en potencial y fuerza resolviendo el sistema de ecuaciones con los valores del potencial y su deriva en r_{ZBL} y r_{BKS} , y los valores de la fuerza y su derivada en r_{ZBL} y r_{BKS} , respectivamente. En la Figura 4.1 observamos como quedarían los ajustes para el potencial (columna izquierda) y fuerza (columna derecha).

Figura 4.1: Energía potencial (columna izquierda) y fuerza (columna derecha) en función de la distancia entre átomos para el potencial BKS (línea discontinua) y el potencial ZBL unido al potencial BKS mediante interpolación cúbica de Hermit (línea continua), resolviendo el término Coulombiano mediante un valor de corte, gráficas (a) y (b), una suma de Wolf, gráficas (c) y (d), y una suma de Ewald, gráficas (e) y (f).

El ajuste por interpolación cúbica de Hermit, mostrado en la Figura 4.1, presenta un pozo de potencial en la zona del ajuste que resulta muy profundo para el caso de Si-Si y O-O y despreciable para el caso de Si-O. Este pozo está causado por la elección de radios de cambio; pudiendo evitarse al elegir un valor r_{BKS} superior. Sin embargo, los valores escogidos están en su límite; ya que corresponden a la distancia entre átomos medida en la realidad y al valor del pozo de potencial dado por el BKS en cada caso. Además, como observaremos en la sección 4.2.3, no existe una influencia en la posición relativa de los átomos debido a este potencial (ver Figura 4.5).

4.2.3. Comparativa entre el potencial Feuston-Garofalini y BKS

En la literatura hay análisis detallados del potencial Feuston-Garofalini^{109,112,113} y del BKS,^{159,160} donde se discuten sus mejoras respecto a otros potenciales existentes o a versiones anteriores de ellos mismos. En esta sección nos limitamos a mostrar las propiedades analizadas para estudiar el proceso de irradiación para el caso de la sílice, comparando la respuesta de cada uno de los potenciales.

En primer lugar, analizaremos la densidad de la caja de sílice antes y después de la irradiación. Este dato es muy relevante no para reproducir correctamente el comportamiento de un material; sino como medida de los cambios en las propiedades ópticas que se usan como referencia en los experimentos.^{31,32,129} La densidad media de la sílice es $\rho = 2.2 \text{ g/cm}^3$ y el efecto causado por la irradiación produce un aumento del valor promedio.^{25,129} Este incremento depende del poder de frenado y está definido por una traza compleja con una región interna de baja densidad y a su alrededor una región de alta densidad.^{25,129} La región interior es más amplia al aumentar el poder de frenado y puede resultar imperceptible a bajos poderes de frenado. La evolución de la densidad para ambos potenciales se muestra en la Figura 4.2.

Figura 4.2: Densidad de una muestra de sílice en función de la distancia al origen para las simulaciones de dinámica molecular antes de irradiarse (línea azul) y tras la irradiación (línea roja) con un ion de poder de frenado electrónico $S_e = 10 \text{ keV/nm}$ y radio del cilindro caliente inicial $a = 3.5 \text{ nm}$, para el potencial BKS y el potencial Feuston-Garofalini. La línea negra discontinua muestra el valor de la densidad promedio para una muestra de sílice virgen (2.2 g/cm^3).

La Figura 4.2 muestra que el potencial BKS sobrestima el valor de la densidad en la muestra inicial acercándose a valores típicos del cuarzo (2.65 g/cm^3); mientras que el potencial Feuston-Garofalini es algo inferior al valor real pero no está muy alejado. En ambos casos vemos que después del paso del ion hay un aumento de la densidad promedio en la región dañada. Además, la traza presenta una zona interior (núcleo) de baja densidad y una región exterior (halo) de alta densidad. No obstante, el núcleo producido en BKS presenta una caída de densidad mucho mayor que la observada para el Feuston-Garofalini, lo que se puede traducir en una alta porosidad, invalidando la utilización del primero para iones incidentes de mayor energía. Por último, la región total dañada es mucho mayor en el caso del potencial BKS que en el Feuston-Garofalini.

Otro de los cambios importantes debido a la irradiación iónica es la generación de centros de color, que aumentan la opacidad de la lente para determinadas longitudes de onda. Varios de estos defectos dan lugar a variaciones en la coordinación de los átomos de Si y O dentro de la sílice, lo que nos permite estimar su concentración a partir de simulaciones atomísticas. Así, la estructura de la sílice virgen corresponde a múltiples tetraedros, formados por un átomo de Si central rodeado de cuatro átomos de O (coordinación 4), y cada átomo de O ligado a dos átomos de Si (coordinación 2).¹⁰⁹ La irradiación, como veremos en la sección 5.3.1, produce un desplazamiento colectivo de los átomos con dirección radial, siendo los átomos de O (por su menor energía de enlace) los más afectados. Estos valores se pueden medir fácilmente calculando el valor del número de coordinación para ambos átomos, el resultado se muestra en la Figura 4.3.

Figura 4.3: Numero de coordinación promedio en sílice para los átomos de Si (a) y O (b) en función de la distancia al origen, para las simulaciones de dinámica molecular utilizando el potencial BKS y el potencial Feuston-Garofalini, antes (línea azul) y después (línea roja) de la irradiación con un ion de $S_e = 10 \text{ keV/nm}$ y $a = 3.5 \text{ nm}$. La línea negra corresponde al valor promedio observado en la realidad para el número de coordinación promedio de ambos átomos (4 en silicio y 2 en oxígeno).

En la Figura 4.3 observamos que ambos potenciales sobreestiman el valor promedio de coordinación para ambos átomos; sin embargo, el potencial BKS da un valor mucho mayor (y más alejado del valor real) que el de Feuston-Garofalini. Además, en esta muestra inicial el valor dado por este último resulta mucho más estable que el dado por el potencial BKS, sobretodo en la región central. Esta inestabilidad se exagera tras la

irradiación, donde vemos que se produce un ligero aumento para el número de coordinación de los átomos de Si y una variación compleja con un núcleo con una caída del número de coordinación y un halo con un incremento para el caso de los átomos de oxígeno. Mientras que para el potencial Feuston-Garofalini la evolución es muy clara, en el caso del BKS aparece una reducción del número de coordinación para ambos átomos a grandes distancias. En ambos casos la región donde se produce un cambio en la coordinación del O es coincidente con la observada para la densidad (ver Figura 4.2). Por el contrario, en el potencial Feuston-Garofalini la variación en el valor de coordinación del Si, solo parece afectar al núcleo; mientras que en el potencial BKS varía en toda la traza.

Los cambios estructurales producidos por la aparición de defectos y variaciones en la coordinación, pueden ser interpretados como modificaciones en la estequiometría. Además, estas variaciones permiten interpretar mejor los cambios observados en el número de coordinación promedio causados por la irradiación. La estructura de la sílice viene dada por su formulación química SiO_2 , que indica que tenemos 2 átomos de O por cada átomo de Si, por lo que la relación entre átomos de Si y O debe tomar un valor aproximado de 0.5. Esta relación se muestra en la Figura 4.4.

Figura 4.4: Relación entre el número de átomos de Si frente al número de átomos del O para la sílice en función de la distancia al origen para el valor promedio real (0.5, línea negra) y las simulaciones de dinámica molecular con el potencial BKS (izquierda) y el potencial Feuston-Garofalini (derecha) antes (línea azul) y después (línea roja) de la irradiación con un ion de $S_e = 10 \text{ keV/nm}$ y $a = 3.5 \text{ nm}$.

Vemos que la estequiometría de la muestra inicial para ambos potenciales oscila en valores próximos al real; sin embargo, el potencial BKS muestra mayor estabilidad que el potencial Feuston-Garofalini. Tras la irradiación observamos que en el potencial BKS tenemos una traza simple, en la que se ha producido un descenso de la cantidad de átomos de Si o un aumento de los átomos de O, permaneciendo el resto de la muestra invariable. Por otro lado, el potencial Feuston-Garofalini genera una traza compleja con un núcleo por debajo del valor promedio real y un halo por encima. Añadido a la información dada por la Figura 4.3, podemos decir que en el núcleo al aumentar la cantidad de átomos de O frente a los átomos de Si en término medio, tendremos silicios enlazados con más de 4 oxígenos y estos enlazados con menos de 2 silicios. En el halo tenemos un pequeño aumento de los átomos de Si frente a los átomos de O, lo que lleva

a un ligero incremento de los átomos de O enlazados con más de 2 silicios; pero no produce un cambio apreciable en la coordinación del Si. En el caso del potencial BKS, la región más afectada es la central o núcleo donde ocurre un fenómeno idéntico al observado en el potencial Feuston-Garofalini; pero el halo desaparece en estequiometría, es decir, el número de átomos de Si y O desplazados mantiene la relación de 1:2; pero no se organizan correctamente produciendo cambios en el valor de la coordinación.

Por último, todos los materiales pueden representarse por un espectro de rayos X característico. Este espectro puede representarse mediante la función de distribución de pares, donde representamos el número de pares de átomos separados por una determinada distancia. En el caso de la sílice tiene tres picos bien definidos, para el enlace Si-O toma un valor cercano a 1.5 Å, para el enlace O-O en torno a 2.5 Å y para el enlace Si-Si alrededor de 3.1 Å. Además, al tratarse de un material amorfo esta función se hace estable a largas distancias a diferencia de un material cristalino donde continuarían apareciendo picos. Las funciones de distribución de pares para nuestras simulaciones antes y después de la irradiación se han obtenido con el programa "Ovito" y quedan representadas en la Figura 4.5.

Figura 4.5: Función de distribución de pares de sílice para las simulaciones de dinámica molecular con los potenciales BKS (izquierda) y Feuston-Garofalini (derecha) para la muestra antes (línea azul) y después (línea roja) de ser irradiada con un ion de $S_e = 10$ keV/nm y $a = 3.5$ nm.

Observamos que para ambos potenciales la función de distribución de pares es muy parecida, salvo un mayor valor del pico de Si-O para el potencial Feuston-Garofalini frente al BKS, y son bastante fieles al valor real esperado. Tras la irradiación no hay cambio estructural apreciable, salvo por un ligero descenso del pico de Si-O. Esto demuestra la fuerza del enlace tetraédrico característico de la sílice y que la irradiación mantiene el sistema en estado amorfo. Esta ausencia de cambio estructural dificulta su visualización en los experimentos, porque las modificaciones producidas no son tan claras como en el caso de un material cristalino donde existe una región amorfa.^{128,129}

Este estudio detallado de algunas de las propiedades de la sílice antes y después de la irradiación, deja patente las diferencias entre ambos potenciales. Tanto el potencial BKS

como el de Feuston-Garofalini son capaces de establecer una estructura de SiO_2 muy similar y cercana a la realidad (ver Figura 4.4 y Figura 4.5), pero el primero predice un valor de la densidad y el número de coordinación promedio (ver Figura 4.2 y Figura 4.3) más alejado de la realidad que el segundo. Estas dos últimas cantidades están relacionadas fuertemente con cambios en el índice de refracción y la cantidad de defectos, respectivamente. A su vez, estos dos parámetros pueden medirse fácilmente y existen en la literatura numerosos resultados experimentales, obtenidos para irradiaciones con iones muy variados. Por último, la variación sufrida por la muestra tras la irradiación en el caso del potencial BKS es excesiva para la cantidad de energía o no queda bien definida. Por tanto, dada la mejor aproximación de la muestra inicial en los valores de trabajo y una mejor interpretación de los cambios sufridos para el potencial Feuston-Garofalini se ha elegido este para el análisis de la sílice sometida a irradiación iónica de alta excitación electrónica.

4.3. Potencial para plata

La existencia o no de potenciales para los diversos metales depende en gran medida de que la interacción pueda ser reproducida mediante un sistema de dos o tres cuerpos. También influye el cambio de estructura cristalina a distintas temperaturas, así como, otras propiedades térmicas como el punto de fusión y conductividad. Además, influye el deseo de permitir aleaciones con otros metales, lo que influye en el desarrollo de un potencial más versátil. En el caso de la plata y otros metales de red fcc (Au, Cu, Ni, Pd, Pt) se planteó como solución el potencial EAM (embedded-atom method); ajustando sus parámetros no solo para reproducir el metal puro, sino también las aleaciones entre ellos.¹¹¹

Este potencial tiene en cuenta la naturaleza electrónica del enlace metálico mediante una función dependiente de la densidad electrónica del átomo y un comportamiento repulsivo en la interacción entre los pares de átomos.¹¹¹ Su formulación básica se presenta en la siguiente ecuación:

$$U_2^{\text{EAM}}(r_{ij}) = F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (4.11)$$

donde $F_i(\rho)$ es la energía del átomo embebido i en un entorno de densidad electrónica ρ , $\phi_{ij}(r_{ij})$ es la repulsión entre los núcleos de los átomos i y j separados una distancia r_{ij} , y ρ_i es la densidad electrónica del átomo i debido al resto de átomos del sistema, que se representa por la ecuación:

$$\rho_i = \sum_{j(\neq i)} \rho_j(r_{ij}) \quad (4.12)$$

donde $\rho_j(r_{ij})$ es la densidad electrónica generada por el átomo j .

Este potencial ha sido modificado por el potencial universal ZBL para reproducir las interacciones de corto alcance producidas en los fenómenos de irradiación. Para ello, se establece la unión con la función repulsiva ($\phi_{ij}(r_{ij})$), asumiendo que la función de la densidad electrónica ($F_i(\rho)$) no actúa en la ecuación y se añade este valor a posteriori. Este ajuste y el cálculo del potencial fue desarrollado y cedido a nosotros por H.W. Sheng.¹⁷¹

4.4. Potencial para sílice-plata

El estudio del comportamiento de los materiales plasmónicos, conformados por nanopartículas metálicas embebidas en materiales ópticos, sometidos a irradiación hace necesario no solo el conocimiento de la interacción de entre los átomos de la matriz (sílice) y los átomos de la nanopartícula (plata), sino la interacción entre ambos. La nanopartícula comienza ligeramente compactada y perfectamente definida, sin observar una gran mezcla con la matriz.^{122,172-174} La irradiación producirá efectos diferentes según el tamaño de la nanopartícula:^{69,172-175} (a) las nanopartículas pequeñas no sufren cambios de forma y (b) las nanopartículas grandes sufren un estiramiento en la dirección de irradiación, que aumenta con el número de impactos recibidos. En ambos casos la nanopartícula se mantiene, bien definida, con una interfaz clara entre esta y la matriz. Al alcanzar cierto número de impactos la nanopartícula es destruida, reconstruyéndose al poco en nuevas esferas.⁹²

Los potenciales de interacción entre la nanopartícula y la matriz deben; por tanto, imponer las condiciones descritas anteriormente. Esto es, trabajar con distintos tamaños de nanopartículas, para intentar observar el efecto de tamaño. La difusión de plata en sílice debe ser un proceso lento, tener un valor reducido; puesto que la mezcla no es elevada ni al principio ni durante la irradiación; pudiendo definirse siempre la nanopartícula de la matriz. La matriz debe mantener compactada a la nanopartícula con fuerza suficiente para mantenerla unida; pero que permita los cambios de forma de la misma desplazando los átomos circundantes. La transmisión de energía entre ambos materiales ha de ser buena para eliminar la energía dada por el ion; aunque como mostrábamos en la sección 3.3.1, este problema puede ser manipulado para ayudar al potencial de trabajo. Por último, es necesario simular más de un impacto para poder estudiar el fenómeno de elongación por múltiples impactos. En base a estos requisitos y por su relativa sencillez se han analizado dos potenciales: Lennard-Jones (LJ) y Born-Mayer-Huggins (BMH) desarrollados en el estudio de la formación de aglomerados y difusión de plata en silicatos de sodio.¹⁶⁴

4.4.1. Potencial Lennard-Jones

El potencial Lennard-Jones (LJ) es uno de los primeros potenciales desarrollados y representa de una manera simple la interacción entre dos átomos o moléculas neutras. Su expresión se muestra en la siguiente ecuación:

$$U_2^{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (4.13)$$

donde ε_{ij} es la profundidad del pozo de potencial y σ_{ij} es la distancia en la cual el potencial es nulo. Este potencial está formado por dos términos: r_{ij}^{-12} , es un término repulsivo, que describe la repulsión de Pauli en rango cercano debido al solapamiento de orbitales de electrones y r_{ij}^{-6} , describe la atracción de largo alcance (fuerzas de van der Waals o fuerza de dispersión).

Para reproducir la interacción entre Ag-Si y Ag-O se utilizaron los parámetros (ε_{ij} y σ_{ij}) estudiados por D. Timpel *et al.*¹⁶⁴ y que se muestra en la Tabla 4.4, en el estudio de aglomerados en silicatos de sodio; donde indican que este potencial facilita la difusión de la plata y no en la constitución de aglomerados.

Tabla 4.4: Parámetros del potencial Lennard-Jones utilizados para reproducir la interacción entre la plata y la sílice.

	ε_{ij} (eV) ¹⁶⁴	σ_{ij} (Å) ¹⁶⁴	r_{ZBL} (Å)	r_{LJ} (Å)
Ag-Si	0.1498	1.917	1.0	1.3
Ag-O	0.1723	1.88	1.0	1.3

La modificación del potencial para incluir un potencial universal ZBL en las interacciones de corto alcance fue realizada mediante una interpolación cúbica de Hermit entre dos radios (r_{ZBL} y r_{LJ}) indicados en la Tabla 4.4.

4.4.2. Potencial Born-Mayer-Huggins

El potencial Buckingham, a partir del cual se desarrolla el potencial Born-Mayer-Huggins aparece como mejora al potencial LJ, al modificar el término repulsivo por una exponencial. Este potencial (BMH) fue descrito en la sección 4.2.1 de este capítulo con la ecuación (4.1).

Los parámetros utilizados para reproducir las interacciones de la Ag-Si y Ag-O se han tomado del trabajo de D. Timpel *et al.*¹⁶⁴ y se presentan en la Tabla 4.5. En este caso al estudiar los silicatos de sodio con aglomerados de plata, se establece que el potencial BMH falla al describir el comportamiento difusivo de la plata; pero fomenta la formación de aglomerados de gran tamaño.

Tabla 4.5: Parámetros del potencial Born-Mayer-Huggins utilizados para reproducir la interacción entre la plata y la sílice.

	A_{ij} (eV) ¹⁶⁴	ρ_{ij} (Å) ¹⁶⁴	β_{ij} (Å) ¹⁶⁴	r_{ZBL} (Å)	r_{BMH} (Å)
Ag-Si	1560.0	0.29	2.30	0.12	0.32
Ag-O	1128.7	0.29	2.34	0.32	0.72

Al igual que en el resto de casos se ha añadido el potencial universal ZBL para trabajar con las interacciones de corto alcance existentes en irradiación, utilizando una interpolación cúbica de Hermit entre los radios (r_{ZBL} y r_{BMH}) indicados en la Tabla 4.5.

4.4.3. Comparativa entre los potenciales Lennard-Jones y Born-Mayer-Huggins

El desarrollo de estos dos potenciales se ha planteado para el estudio de la formación de aglomerados de plata en silicatos de sodio. No obstante, nosotros vamos a trabajar con sílice que contiene nanopartículas de plata embebidas sometidas a irradiación iónica de alta excitación electrónica. Esta diferencia justifica el desarrollo de esta sección en la cual analizaremos ambos potenciales frente a las propiedades de estudio (temperatura, difusión y estrés).

En primer lugar, analizaremos para ambos potenciales la transmisión de energía entre la plata y la sílice durante el proceso de irradiación. Este análisis como indicábamos en la sección 3.3, es indicativo de un buen funcionamiento del modelo. La evolución de la función escalón introducida en la región cilíndrica pasa a una evolución Gaussiana, que poco a poco adquiere carácter lineal, hasta alcanzar la temperatura del baño en toda la caja. Esto ocurre en un tiempo muy reducido de unos cientos de picosegundos. Esta

evolución térmica para la sílice, la plata y el conjunto en ambos potenciales es mostrada en la Figura 4.6.

Figura 4.6: Evolución térmica a distintos tiempos en función de la distancia al origen para los átomos de Ag (gráficas superiores), para los átomos de sílice (gráficas de en medio) y para la caja completa (gráficas de abajo), obtenidos de la simulación de una caja de sílice con una nanopartícula de plata embebida irradiada con un ion de $S_e = 6$ keV/nm y $a = 3.5$ nm para los potenciales de interacción plata-sílice Lennard-Jones (columna izquierda) y Born-Mayer-Huggins (columna derecha).

Observamos que la evolución térmica para los átomos de Ag en ambos casos, comienza descendiendo (0-3 ps), posteriormente asciende (3-6 ps) y luego continúa descendiendo hasta disiparse (6-75 ps). Este fenómeno se debe a la fuerte diferencia entre la conductividad térmica de la plata y la sílice, la plata difunde la energía del cilindro a toda la nanopartícula muy rápidamente; pero luego no es transmitida a la misma velocidad por la sílice lo que produce una especie de onda de regreso que eleva la temperatura interior y a continuación la transmisión de calor se normaliza y desciende a un ritmo adecuado. Por otro lado, en el potencial LJ el valor de la temperatura de los átomos de Ag siempre es inferior, y más cercano al valor del baño térmico, que en el potencial BMH. Esta diferencia se debe a que la transmisión de energía representada por

el potencial BMH es peor que la representada por el LJ. La evolución térmica en el caso de los átomos de sílice es muy similar en ambos casos, dada la peor transmisión de energía plata-sílice para el potencial BMH este toma valores inferiores, y es equivalente a la evolución indicada en la sección 3.3. Por último, la evolución total es una mezcla de ambos procesos, en donde observamos ese comienzo cambiante originado por la nanopartícula de plata y la evolución más suave de la sílice; dado que es el material dominante (matriz).

De la Figura 4.6 se extrae que la transmisión de energía para el potencial Lennard-Jones es mucho mejor que para el potencial Born-Mayer-Huggins, esto puede explicarse por la mayor repulsión por este último que impida una mezcla de átomos plata-sílice, lo que lleva a una menor difusión (como esperábamos observar). Este fenómeno de difusión antes y después de la irradiación ha sido medido como la relación entre átomos de Ag y átomos totales analizando su evolución en regiones esféricas (ver Figura 4.7).

En la Figura 4.7 observamos que tres regiones, una ocupada únicamente por átomos de plata, otra donde se mezclan los átomos de plata y sílice y otra en la que solo existe sílice. Esta deducción es válida para la muestra inicial donde la esfera de plata es prácticamente perfecta. Una vez irradiada se va a producir una elongación en la dirección de irradiación (axial), aumentando la región de interfase. Vemos que en la muestra inicial la esfera de plata sin mezcla alcanza un radio de ~ 5.0 nm y la interfase llega hasta ~ 6.5 nm, independientemente del tratamiento y el potencial elegido. No obstante, el potencial BMH muestra una mezcla más progresiva y en muy poca cantidad como se detecta por la caída tan brusca de la curva. Por el contrario, en el potencial LJ la mezcla no es tan progresiva y se da en mayores cantidades a partir de cierto punto (~ 5.9 nm). La nanopartícula tras ser irradiada sufre una expansión en todas las direcciones, lo que genera un aumento en la región sin sílice, ~ 5.9 nm para el potencial BMH y ~ 5.1 nm para el potencial LJ. Este aumento es ligeramente mayor en la región axial debido a la elongación producida. Además, en el caso del potencial LJ se ha generado un vaciado en el centro de la nanopartícula. Este agujero es un problema en el estudio de múltiples impactos y a la hora de comparar con experimentos; ya que no ha sido reportado.

La elongación de la nanopartícula debido a la irradiación puede ser causada por las diferentes tensiones entre la matriz y la nanopartícula. Esto nos lleva a estudiar el tensor de estrés para ambos potenciales, representando la evolución del incremento de presión estudiada por el tratamiento en regiones esféricas en la Figura 4.8.

Figura 4.7: Relación entre el número de átomos de plata y el número de átomos totales frente a la distancia al origen usando regiones esféricas para las simulaciones de sílice con nanopartículas de plata embebidas antes (línea azul) y después (línea roja) de la irradiación de un ion de Se = 6 keV/nm y $a = 3.5$ nm; para los potenciales de interacción plata-sílice Lennard-Jones (izquierda) y Born-Mayer-Huggins (derecha).

Figura 4.8: Variación de la presión en función de la distancia al origen a distintos tiempos tomando regiones esféricas para las simulaciones de la irradiación con un ion de $S_e = 6$ keV/nm y $a = 3.5$ nm en sílice con nanopartículas de plata embebidas con los potenciales de interacción plata-sílice Lennard-Jones (izquierda) y Born-Mayer-Huggins (derecha).

En la Figura 4.8 vemos que la zona interior, correspondiente a la plata, está sometida a un proceso de compactación y expansión oscilante para ambos potenciales. Estas oscilaciones al principio son muy bruscas, produciendo fuertes cambios en pocos picosegundos, pero poco a poco van relajándose hasta quedar la nanopartícula compactada. La zona de la inter-fase por otro lado, se encuentra en un estado de

expansión. La principal diferencia entre el potencial LJ y BMH reside en que el esfuerzo de compactación del primero es mucho más reducido que el segundo, porque el potencial LJ da una mayor libertad de movimiento a los átomos de plata difundiéndose en la matriz de sílice. Como veremos la sección 5.3.1, la alta temperatura genera un desplazamiento de los átomos hacia el exterior del cilindro lo que origina una tensión por parte de la caja queriendo mantener esa región cerrada (compactación); por otro lado, los átomos del interior del cilindro buscan salir de este para reducir su energía produciendo un empuje en la región circundante (expansión). Mientras que para la irradiación en sílice sin nanopartícula el proceso es continuo, en un sistema con nanopartícula en la cual esta no puede difundirse con plena libertad por la matriz se genera un movimiento oscilante de los átomos de plata intentando salir (expansión) y regresando (compactación) al verse bloqueados por la sílice.

Analizando los cambios en estas tres propiedades el potencial elegido para este trabajo fue el potencial BMH. A pesar de la lentitud que presenta a la hora de eliminar la energía depositada en la nanopartícula y para lo cual se tuvo que imponer una fuerza de fricción de Langevin¹²⁵⁻¹²⁷ en una relajación posterior (ver sección 3.3.1), mantiene una inter-fase plata-sílice más estable y permite un proceso de simulación multi-impacto. Las variaciones de presión impuesta por ambos potenciales corresponde con los cambios esperados en el sistema; no obstante, en el caso del potencial BMH la sílice es capaz de mantener la plata unida y reducir la pérdida de material por difusión; mientras que en el potencial LJ la sílice deja que la plata fluya y dando lugar a una gran pérdida (ver Figura 4.8). Esta pérdida, en el potencial LJ, genera huecos como vemos en la Figura 4.7 y la región de inter-fase es muy variable; en cambio, en el potencial BMH la inter-fase es muy estable como parece verse en las imágenes experimentales.^{69,172-175}

4.5. Potencial para cuarzo

El cuarzo es un material con la misma estructura en tetraedros que la sílice; pero presenta un carácter cristalino. La dificultad para desarrollar potenciales para este material es, por tanto, similar a las planteadas para el material amorfo añadiendo la necesidad de tener en cuenta el efecto de todos los átomos y no solo el generado por regiones cercanas. Los potenciales más destacados para este material en la literatura han sido el potencial BKS^{159,160} y el potencial Watanabe.^{123,124,161} El primero es un potencial de pares, utilizado para analizar los cambios en propiedades termodinámicas y cambios de fase de óxidos de sílice cristalinos.^{109,165,166} El segundo es un potencial de tres cuerpos con gran complejidad que ha sido desarrollado recientemente y da muy buenos resultados tanto en cuarzo como en sílice.^{25,45,123,124,161,167,168} En base a nuestro modelo atómico, donde las propiedades termodinámicas tiene gran relevancia, y para simplificar nuestras simulaciones, nos planteamos el uso del potencial BKS; a pesar de los posibles beneficios que pudiese reportar el potencial Watanabe. Además, dado los buenos resultados del potencial Feuston-Garofalini en el estudio de la sílice sometida a irradiación iónica de alta excitación electrónica y que en cuarzo esta irradiación genera trazas amorfas, similares a la sílice; planteamos su posible uso con cuarzo mediante ciertas modificaciones de parámetros.

4.5.1. Potencial BKS de van Beest, Kramer y von Santen

Este potencial ha sido descrito en la sección 4.2.2. Los parámetros utilizados son los indicados en la Tabla 4.3, tanto para el potencial en si como para su ajuste al potencial ZBL. En este caso, dado que nos interesan las interacciones de largo alcance (material cristalino) para resolver el Coulombiano utilizaremos el algoritmo de Ewald.

4.5.2. Potencial Feuston-Garofalini

El potencial Feuston-Garofalini ha sido descrito en la sección 4.2.1. En ella indicábamos que la resolución del término de largo alcance utilizaba un sistema de apantallamiento de cargas, que era muy beneficioso en el estudio de materiales amorfos pero podía ser perjudicial en el estudio de materiales cristalinos. No obstante, como hemos indicado anteriormente el daño producido por los iones en el cuarzo genera trazas amorfas, lo que puede sernos de utilidad en el estudio de los cambios en ciertas propiedades.

Para utilizar este potencial en el estudio del cuarzo asumimos que los parámetros correspondientes a la interacción de 3 cuerpos de este potencial, ecuación (4.3), son los mismos que en el caso del material amorfo (ver Tabla 4.2) y modificamos los parámetros de la interacción de 2 cuerpos, ecuación (4.1); para que se aproximasen lo máximo posible al comportamiento dado por el potencial BKS (ver Tabla 4.6). En la aproximación, frente al potencial BKS, se mantuvo en la interacción Si-Si la acción de todo el potencial, no solo la de la parte Coulombiana y la repulsión de rango cercano en la interacción Si-O. Además, el valor del radio de corte se aumentó a 11 Å, para tener en cuenta el hecho de estar trabajando con un material cristalino. La modificación al potencial ZBL es idéntica a la explicada en la sección 4.2.1, ecuación (4.4).

Tabla 4.6: Parámetros de la interacción de 2 cuerpos (ecuación (4.1)) del potencial Feuston-Garofalini para su utilización en cuarzo sometido a irradiación con iones de alta excitación electrónica.

	A_{ij} (eV)	ρ_{ij} (Å)	β_{ij} (Å)	Z_i	Z_j	r_{ZBL} (Å)	r_{FG} (Å)
Si-Si	83471.0	0.133	2.3	2.4	2.4	0.25	1.1
Si-O	1848.72	0.185	1.9	2.4	-1.2	0.46	0.91
O-O	452.75	0.428	1.9	-1.2	-1.2	0.35	1.1

4.5.3. Comparativa entre el potencial BKS y Feuston-Garofalini

Las diferencias existentes entre ambos potenciales ya han sido desarrolladas en esta tesis para el trabajo con sílice. No obstante, la existencia de nuevos parámetros para el potencial Feuston-Garofalini, el uso de otro algoritmo para resolver la parte Coulombiana del potencial BKS y el trabajo con un material distinto justifica volver a realizar un estudio de propiedades.

Como indicamos en la sección 4.2.3, los cambios producidos por la irradiación iónica de alta excitación electrónica que han sido medidos experimentalmente, se centran en los cambios ópticos (densidad), acumulación de centros de color (defectos) y cambios estructurales (función de distribución de pares y estequiometría).

La densidad media de una muestra de cuarzo virgen toma un valor $\sim 2.65 \text{ g/cm}^3$, al ser sometida a irradiación aparece una zona afectada de material amorfo con un valor de densidad promedio inferior al original y que se acerca al valor de la sílice.^{128,129} El resultado obtenido para nuestras simulaciones ha sido representado en la Figura 4.9. Ahí observamos que la muestra inicial para ambos potenciales posee un valor cercano al valor observado experimentalmente, oscilando en menor medida el potencial FG frente al potencial BKS. Tras la irradiación observamos que el valor de la densidad promedio en la traza para el potencial BKS tiende a aumentar contrariamente a lo que ocurre en los experimentos;^{128,129} mientras que para el potencial FG el valor se reduce. La zona afectada es mucho menor en el caso del potencial BKS que en el de FG, lo que parece indicar que el segundo tiene un problema a la hora de reconstruir la red cristalina y produce una sobreestimación de la sección dañada.

El análisis de los centros de color generados por la irradiación es otra de las medidas tomadas experimentalmente.⁹¹ En el caso del cuarzo, también es indicativo de la región dañada, pues al ser el sistema cristalino perfecto no existen defectos iniciales en abundancia. Esto se traduce en un valor de coordinación promedio mucho más estable que en el caso de la sílice y cercano a 4 y 2 para los átomos de Si y O, respectivamente. Además, tras la irradiación esperamos encontrar una variación en este valor en una región próxima a la observada en densidad. Esto ha sido representado en la Figura 4.10.

Figura 4.9: Densidad de una muestra de cuarzo en función de la distancia al origen para las simulaciones de dinámica molecular antes (línea azul) y después (línea roja) de ser irradiada con un ion de $S_e = 8$ keV/nm y $a = 3.5$ nm para los potenciales BKS (izquierda) y Feuston-Garofalini (derecha). La línea negra representa el valor experimental promedio (2.65 g/cm^3).

En la Figura 4.10 se puede ver que para la muestra inicial el valor de coordinación promedio de los átomos de Si y O es constante en el potencial BKS y equivalente al valor real promedio; pero el potencial Feuston-Garofalini falla completamente a la hora de reproducirlo, teniendo un valor de 3 para la coordinación del Si y un valor entre 1.5 para la coordinación del O. Este fallo inicial descarta su uso a la hora de predecir los defectos y cambios estructurales. En ambos potenciales la región modificada coincide con la que presenta cambios de densidad, como cabía esperar. En el caso del potencial BKS el valor de coordinación promedio de los átomos de Si y O aumenta; mientras que en el potencial FG (ya descartado en esta área) reduce su valor. Con ayuda de la densidad podemos asumir que el aumento en la coordinación, observado para el potencial BKS, se debe a un aumento de ambos átomos en la región central que se encuentran más concentrados. En el caso del potencial FG el número de átomos de Si y O en la región dañada desciende lo que genera que haya más espacio entre ellos y su coordinación se vea reducida. No obstante, para confirmar el desplazamiento de los átomos y la cantidad de un tipo frente a otro, así como confirmar una buena relación estructural de 2 átomos de O por cada átomo de Si, vamos a analizar la estequiometría del sistema. La Figura 4.11 representa la relación entre el número de átomos de Si frente al número de átomos de O, que esperamos tomen un valor promedio de 0.5, observado al analizar la fórmula química del cuarzo (SiO_2).

Figura 4.10: Numero de coordinación promedio en cuarzo para los átomos de Si (a) y O (b) en función de la distancia al origen, para las simulaciones de dinámica molecular utilizando el potencial BKS y el potencial Feuston-Garofalini, antes (línea azul) y después (línea roja) de la irradiación con un ion de $S_e = 8 \text{ keV/nm}$ y $a = 3.5 \text{ nm}$. La línea negra discontinua corresponde al valor promedio observado en la realidad para el número de coordinación promedio de ambos átomos (4 para el silicio y 2 para el oxígeno).

Figura 4.11: Relación entre el número de átomos de Si frente al número de átomos del O para el cuarzo en función de la distancia al origen para el valor promedio real (0.5, línea negra) y las simulaciones de dinámica molecular con el potencial BKS (izquierda) y el potencial Feuston-Garofalini (derecha) antes (línea azul) y después (línea roja) de la irradiación con un ion de $S_e = 8 \text{ keV/nm}$ y $a = 3.5 \text{ nm}$.

En la Figura 4.11, ambos potenciales producen una muestra inicial de cuarzo con una estructura coincidente con la observada en la realidad, siendo el potencial Feuston-Garofalini el que muestra una menor oscilación. La caja de cuarzo tras ser irradiada permanece inalterada en el caso del potencial BKS, incluso reduce su oscilación en torno al valor real; sin embargo, para el potencial FG el valor promedio cae ligeramente en la región dañada. Añadiendo este resultado a los anteriores, confirmamos que en el potencial BKS existe un desplazamiento global, que genera un aumento de átomos de Si

y O en la región dañada (ver Figura 4.9), lo que genera un aumento en el valor de coordinación (ver Figura 4.10). Para el Feuston-Garofalini, los átomos de oxígeno se desplazan en mayor cuantía, reduciendo la densidad en la región dañada (ver Figura 4.9) y el valor de coordinación de ambos átomos por combinación de ambos efectos (ver Figura 4.10).

Figura 4.12: Función de distribución de pares del cuarzo para las simulaciones de dinámica molecular con los potenciales BKS (izquierda) y Feuston-Garofalini (derecha) para la muestra antes (línea negra) y después (línea roja) de ser irradiada con un ion de $S_e = 10$ keV/nm y $a = 3.5$ nm.

Por último, es importante analizar la estructura global del sistema o su respuesta al espectro de rayos X, representado por la función de distribución de pares en la Figura 4.12. Ahí se muestra que el potencial BKS reproduce correctamente los enlaces Si-O, O-O y Si-Si para la función de distribución de pares de una muestra de cuarzo virgen. La irradiación no cambia la estructura de estos tres enlaces visiblemente, debido a que no es una medida en la región dañada; sino de toda la caja (mucho mayor que la zona afectada). Por otro lado, el potencial Feuston-Garofalini falla completamente en ubicar estos enlaces para la muestra inicial, existiendo dos picos del enlace Si-O y mezclándose los picos de O-O y Si-Si. Ante la irradiación la estructura permanece prácticamente invariable, por los mismos motivos citados antes.

Tras analizar las propiedades de estudio principales bajo la irradiación iónica de alta excitación electrónica podemos observar que el potencial Feuston-Garofalini, incluso con las modificaciones establecidas, no es capaz de reproducir el comportamiento del cuarzo. Los parámetros deberían modificarse de otro modo para lograr un valor de coordinación promedio de los átomos de Si y O más próximo al real (ver Figura 4.10) y una estructura de enlaces más coherente (ver Figura 4.12). No obstante, es más acertado al reproducir la densidad (ver Figura 4.9) y estequiometría iniciales (ver Figura 4.10). Para la muestra irradiada, el Feuston-Garofalini nos ofrece un comportamiento en densidad coherente con el observado en los experimentos; pero aparece un fallo en la reconstrucción de la estructura cristalina que aumenta la región dañada en exceso. En la muestra virgen el potencial BKS reproduce correctamente todas las propiedades a estudiar y ante la irradiación presenta un fallo en el comportamiento en la región dañada; pero esta toma un valor aceptable. A la vista de estos resultados se usará el potencial BKS para reproducir los casos de cuarzo bajo irradiación.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS: SÍLICE Y CUARZO, PROPIEDADES EN VOLUMEN

La sílice y el cuarzo son materiales de gran relevancia en la industria óptica y para el guiado de ondas. Además, la sílice es el material seleccionado para las lentes finales de los reactores de fusión por confinamiento inercial (ver sección 1.1). En este capítulo comienza la descripción de los resultados obtenidos en esta tesis, desarrollando el modelo atomístico y la mayor parte de las técnicas de análisis de propiedades mostradas en el Capítulo 3. Para la sílice realizamos un análisis completo de los cambios de las propiedades en volumen debidos a efectos térmicos y hemos podido reproducir cuantitativamente la mayor parte de los resultados experimentales, lo que indica que el proceso de modificación de materiales mediante la irradiación con iones de alta excitación electrónica es un fenómeno principalmente térmico. Además, estudiaremos la diferencia entre las distintas técnicas de medida para conocer el radio de traza, comparando los datos experimentales y los resultados de MD en el caso de la irradiación en cuarzo.

5.1. Introducción

El régimen de alta excitación electrónica en materiales no metálicos da lugar a una gran cantidad de procesos: ionización, dispersión y difusión de portadores de carga, formación de excitones, recombinación Auger, decaimiento no radiativo de los excitones, etc., todo ello seguido por varios procesos térmicos como la ablación, difusión del calor y reposicionamiento de los átomos.¹¹⁴ Muchos de estos procesos físicos no han sido detallados completamente. Recientemente, algunos grupos de investigación han estudiado la evolución electrónica y su acoplamiento con la red atómica, utilizando un análisis mediante irradiación con pulsos láser intensos y ultracortos (del orden de femtosegundos), modelos de cinética cuántica, aproximaciones a modelos de Monte Carlo semi-clásico y códigos hidrodinámicos.²²⁻²⁴ En el caso de la irradiación iónica en régimen de alta excitación electrónica (con energías específicas $E_S > 0.1$ MeV/u) se genera un cambio permanente, que tiene lugar a partir de un cierto poder de frenado umbral ($S_e > S_{th}$), que afecta a una región (traza) de dimensiones nanométricas alrededor de la trayectoria del ion.^{35,176-179} El proceso físico responsable de esta variación permanente difiere completamente del proceso ocurrido en un régimen de frenado nuclear ($E_S \sim$ keV/u), dominado por un mecanismo de colisiones elásticas, el cual ha sido ampliamente descrito en la literatura.^{38,93,94,180} Una descripción detallada de la irradiación iónica en el régimen de frenado electrónico presenta variaciones adicionales a las observadas con irradiación de láseres intensos de pulsos de fs. Esto es debido, principalmente, a la generación de electrones balísticos (electrones δ) que son desplazados a grandes distancias de la trayectoria del ion dando lugar a nuevas ionizaciones (electrones secundarios). Para estudiar la ionización es necesario analizar la termalización y el transporte en 3 dimensiones de los electrones y los huecos afectados por el intenso campo local generado por la densidad de carga inducida. La formación de la traza ha sido descrita mediante múltiples descripciones fenomenológicas basadas en diferentes conceptos (a menudo contradictorios).^{33-37,39,40,104} Alternativamente, se han propuesto modelos atomísticos que describen la evolución de la red atómica bajo irradiación.^{21,42-51} Estos han ganado especial interés en los últimos años gracias al desarrollo de nuevos potenciales más eficientes, nuevos códigos más accesibles y el constante aumento de la potencia de cómputo. Actualmente, los modelos atomísticos son capaces de seguir con gran precisión la evolución térmica y estructural de un sistema tras la irradiación. Sin embargo, estos no pueden lidiar con el efecto sobre la red electrónica, sino únicamente sobre la evolución atómica posterior. Múltiples hipótesis y aproximaciones son necesarias para transformar la energía depositada en el sistema electrónico en la energía recibida por el sistema atómico. Por ello, es necesario una validación de los resultados obtenidos mediante modelos atomísticos con datos experimentales, permitiéndonos justificar la evolución observada.

En este capítulo nos concentraremos en el caso de la sílice y el cuarzo irradiados con iones en el régimen de alta excitación electrónica. En primer lugar, encontramos que los resultados experimentales publicados en la literatura²⁵⁻³⁰ no han sido muy sistemáticos para el caso de los materiales amorfos, debido a la dificultad adicional para caracterizar trazas de dimensiones nanométricas en estos materiales. Así, técnicas comunes en el estudio de cristales, como la retro-dispersión de Rutherford en configuración canalizada (RBS-c) o la microscopía de transmisión de electrones (TEM) no son adecuadas para estudiar las trazas en sílice. Alternativamente, se han empleado otras técnicas, como la espectroscopía infrarroja mediante la transformada de Fourier (FTIR),²⁶ para estudiar el tamaño de la traza, la dispersión de rayos X en ángulo pequeño (SAXS),²⁵ para estudiar la estructura de la traza, y las medidas de absorción óptica,²⁸ para determinar la

producción de defectos. En nuestro caso, hemos analizado de forma sistemática muestras de sílice irradiadas con iones de Br y F ($< 0.1\text{-}0.5\text{ MeV/u}$). Las muestras fueron estudiadas por técnicas ópticas de reflexión *in situ*¹²⁹ obteniendo el valor de la compactación como función de la fluencia y absorción *ex situ*,⁹¹ observando la generación de centros de color. Estos experimentos constituyen una gran contribución al conjunto de datos existentes en la literatura. En particular, la formación de centros de color bajo irradiaciones con diferentes energías del ion siguiendo un proceso sistemático de estudio es poco frecuente con la excepción del trabajo de Ma *et al.*²⁸ El análisis de los efectos producidos bajo una misma condición se convierte en una herramienta muy poderosa para comprender el mecanismo físico responsable de las modificaciones permanentes en sílice, como observaremos en este capítulo.

Los resultados experimentales proporcionan información muy valiosa sobre la generación de daño por medio de la formación de trazas y su acumulación. Los principales datos extraídos de esta observación son: (i) hay un claro efecto de la velocidad del ion incidente;^{102,181-184} esto es, para un poder de frenado dado, los iones con una menor energía específica producen un daño permanente de una manera más eficiente (ej., trazas mayores) que los iones con una energía específica más alta. Consecuentemente, (ii) es evidente la existencia de un umbral que depende del efecto velocidad; es decir, cuanto mayor es la energía específica del ion, más alto es el poder de frenado necesario para producir un daño permanente. (iii) En general, se produce una traza compleja,²⁵ con una región central (*núcleo*) con menor densidad respecto a la zona virgen rodeada de una región (*halo*) donde la densidad aumenta, siendo la densidad promedio de la traza mayor que la del material virgen.^{29,129} (iv) Esto hace que la sílice se compacte.^{29,185,186} (v) La traza resultante contiene defectos originados por la excitación electrónica provocada por la irradiación, algunos de ellos pueden ser ópticamente activos (centros de color),^{28,91} lo que permite su detección mediante técnicas de absorción óptica. (vi) La acumulación de trazas lleva a un incremento de la densidad promedio hasta obtener una capa continua compactada¹²⁹ con una concentración de centros de color máxima. (vii) Pasado este punto, la irradiación origina una deformación plástica²⁹ restaurando parcialmente el valor original de la densidad (fuera del objetivo de este trabajo).

Además, se explican los resultados experimentales mediante un modelo atomístico basado en dinámica molecular (MD). El modelo utiliza un método simple^{21,43,44,47-51} para reproducir la transferencia de energía del sistema electrónico al sistema atómico, fácilmente aplicable a una gran variedad de iones y materiales. Se ignoran los detalles que plantean el trasvase de energía y asume que toda la energía transmitida por el ion a la red electrónica será depositada en los átomos contenidos en un cilindro con un radio de unos pocos nanómetros. La evolución posterior será descrita por la MD. Esto incluye una ruptura masiva de enlaces en el instante inicial dentro del cilindro caliente, desorden atómico, transporte de masa, tensiones locales muy elevadas, calentamientos y enfriamientos muy rápidos, disipación térmica y una reconstrucción incompleta de la red atómica lo que provoca la aparición de defectos. Los efectos permanentes causados por el paso del ion se concentran en una traza de dimensión nanométrica asociada a los cambios en la densidad y la concentración de defectos respecto al material virgen.

A pesar de que no contamos con experimentos sistemáticos para energías específicas de irradiación entre 1 y 15 MeV/u, nuestros resultados experimentales combinados con los de la literatura han resultado suficientes para obtener una validación cuantitativa del modelo. Por tanto, el modelo ha resultado consistente para analizar el efecto velocidad,

los umbrales, la formación de trazas complejas y la generación de centros de color, validando su uso para explicar los mecanismos físicos causantes del daño permanente. Observamos que tanto la compactación como la generación de defectos son procesos activados térmicamente que se frenan rápidamente a medida que disminuye la temperatura. La compactación queda ligada a un desplazamiento colectivo de los átomos mientras que la generación de defectos está relacionada con la rotura de enlaces. Dado que la temperatura juega un rol importante en el proceso físico, los modelos fenomenológicos basados en la activación térmica de cierto evento suelen ser los que muestran mejor acuerdo con los resultados experimentales. Además de proporcionar una explicación a la física del problema, es tecnológicamente relevante comprender los mecanismos de daño en la sílice por la importancia de este material en numerosas aplicaciones. En este contexto, los resultados mostrados en este capítulo constituyen una contribución significativa, que mediante aproximaciones similares, puede aplicarse al estudio de otros materiales.

Por último, para verificar los límites de aplicación del modelo, hemos analizado el caso del cuarzo sometido a la irradiación iónica de alta excitación electrónica, porque este material se ha estudiado más ampliamente. En este caso, por falta de un potencial adecuado, como discutimos en la sección 4.5.3, no hemos podido observar la evolución en la generación y aniquilación de defectos. Sin embargo, hemos podido estudiar la formación de la traza y las variaciones de densidad para relacionarlas con las distintas medidas experimentales; analizando en cada caso los parámetros que afectan a cada una de ellas. Para ello, hemos comparado los resultados de MD con nuestros experimentos de medidas ópticas de reflexión *in situ* para la irradiación con iones de Br y F, medidas *ex situ* de RBS-c de las mismas muestras y datos procedentes de la literatura.^{68,102}

5.2. Resultados: Observaciones experimentales

5.2.1. Sílice

A la hora de estudiar los efectos producidos en sílice por la irradiación iónica en régimen de alta excitación electrónica, hemos realizado un proceso sistemático de medidas ópticas de reflexión *in situ*¹²⁹ y de absorción *ex situ*⁹¹ de las muestras irradiadas con Br y F, de acuerdo a los detalles dados en la Tabla 5.1. La combinación de ambas técnicas constituye una poderosa herramienta en el estudio de los efectos de la irradiación iónica, como mostramos a continuación.

Tabla 5.1: Parámetros obtenidos de los ajustes a la ecuación (5.1) de los resultados experimentales de la variación de la constante dieléctrica de la sílice causada por la irradiación iónica con Br y F. Además, se muestra la densidad promedio de la traza obtenida de la ecuación (3.6). El poder de frenado electrónico en la superficie fue calculado con el código SRIM.⁹³

Ion y energía (MeV)	Poder de frenado electrónico en la superficie, S_e (keV/nm)	Radio de traza, R (nm)	Variación de la constante dieléctrica, $\Delta\epsilon_{max}$	Variación de la densidad promedio en la traza, $\Delta\rho$ (nm ⁻³)	Variación de la densidad promedio en la traza, $\Delta\rho/\rho_0$
F 5	2.1	1.05	0.0537	2.26	0.034
Br 5	2.07	1.76	0.0452	1.91	0.029
Br 10	3.4	2.07	0.0473	1.99	0.030
Br 15	4.7	2.66	0.0451	1.90	0.029
Br 25	5.8	3.51	0.0551	2.32	0.035
Br 40	7.2	3.77	0.0526	2.22	0.034

Las medidas ópticas de reflexión *in situ* proporcionan información de la variación de la constante dieléctrica efectiva causada por la irradiación iónica (debido a la acumulación de impactos) en una región próxima a la superficie. La constante dieléctrica es obtenida a partir de los resultados de reflexión por medio de un ajuste realizado con las ecuaciones de Fresnel.¹²⁹ En la Figura 5.1 se muestra un ejemplo de estas medidas para una muestra irradiada con iones de Br a 15 MeV, cuya forma es similar en el resto de irradiaciones. Observamos tres regiones diferentes: (i) un comportamiento lineal para bajas fluencias (régimen de traza aislada); (ii) evolución con una pendiente inferior al comportamiento lineal anterior hasta alcanzar un máximo en fluencias intermedias (régimen de solapamiento de trazas); (iii) bajada suave del valor de saturación alcanzado debido a la deformación plástica en altas fluencias (régimen de plasticidad).²⁹ Estudiar la respuesta termo-mecánica de la sílice en el régimen de plasticidad no está dentro de los objetivos de esta tesis. Sin embargo, combinando los resultados experimentales de las medidas ópticas de reflexión *in situ*, con una primera descripción de la estructura de la traza obtenida por MD en esta tesis y un modelo de elementos finitos se ha hecho un estudio más detallado, llevado a cabo por A. Rodríguez-Páramo *et al.*¹⁸⁷

En el régimen de traza aislada, una capa superficial muestra una estructura formada por trazas separadas, generadas por los iones incidentes, rodeadas del material virgen. Consecuentemente, la variación de la constante dieléctrica, $\Delta\epsilon$, en este régimen se incrementa linealmente con la fluencia de irradiación, ϕ , pudiendo conocerse la

variación individual generada por una traza mediante la derivada en el origen de dicha curva. A medida que aumenta la fluencia la variación de la constante dieléctrica se desvía del comportamiento lineal debido al solapamiento de trazas (régimen de solapamiento de trazas). Este proceso continúa hasta que la superficie ha sido completamente modificada, fluencia a partir de la cual la constante dieléctrica efectiva alcanza un valor de saturación. A continuación, esta capa aumenta en profundidad a medida que se incrementa la fluencia hasta alcanzar un espesor de varias micras.¹²⁹ Cuando se irradia con iones pesados rápidos, las inter-caras entre la capa modificada y el material virgen suelen ser muy abruptas.

Figura 5.1: Variación de la constante dieléctrica como función de la fluencia para la irradiación con iones de Br a 15 MeV. La equivalencia entre esta variación y la densidad obtenidas mediante la ecuación 3.6 se indica en el eje derecho. Los marcos indican las 3 regiones observadas en la formación de trazas y su acumulación.

En una primera aproximación, la variación de la constante dieléctrica como función de la fluencia sigue un comportamiento de tipo Poisson; es decir, los iones que impactan sobre una región ya modificada no generan ningún efecto adicional. Este comportamiento queda descartado una vez alcanzado el régimen de plasticidad. La evolución de tipo Poisson queda descrita por:

$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_{\text{máx}}[1 - \exp(-\sigma\phi)] \text{ con } \sigma = \pi R^2 \quad (5.1)$$

donde σ representa la sección transversal dañada, R el radio de la traza y $\Delta\epsilon_{\text{máx}} = \epsilon_{\text{máx}} - \epsilon_v$ la variación de la constante dieléctrica en una capa de la superficie cuando ha sido completamente modificada. Por tanto, $\epsilon_{\text{máx}}$ corresponde a la constante dieléctrica promedio en esta capa superficial en el régimen de solapamiento de trazas, y ϵ_v la constante dieléctrica del material virgen. La constante dieléctrica promedio en la traza coincide con $\epsilon_{\text{máx}}$ y está relacionada con la densidad promedio por medio de la fórmula de Lorentz-Lorenz modificada¹³⁴ (ecuación (3.6)), como vimos en la sección 3.4.

Los parámetros que definen la traza puede obtenerse ajustando con la ecuación (5.1) las curvas experimentales para las series de iones de F y Br, como mostramos en el ejemplo de la Figura 5.1. La relación entre la variación de la constante dieléctrica y la densidad se muestra en los ejes de la figura y observamos que la muestra está compactada. Una de las grandes ventajas de las técnicas ópticas de reflexión *in situ* es que dan una visión directa de la evolución que tiene lugar durante la formación de trazas y su acumulación.

En la Tabla 5.1 observamos los parámetros que definen la traza para la irradiación de sílice con iones de Br y F. Los radios de traza se hacen mayores al aumentar el poder de frenado electrónico, mientras que la densidad promedio en la traza se incrementa hasta alcanzar un valor de $\sim 3\%$ superior a la densidad del material virgen en todos los casos, independientemente del poder de frenado, como ya se había publicado en otros trabajos.^{29,186} En la Figura 5.2a se muestra la sección eficaz de la traza en la superficie de sílice como función del poder de frenado para la irradiación con iones de Br y F realizadas por nosotros, unos pocos conjuntos de datos sistemáticos reportados en la literatura^{25-27,30} y los resultados de MD, que se describen en la siguiente sección. La Figura 5.2b es equivalente a la anterior representando el radio de traza procedente de la sección eficaz ($\sigma = \pi R^2$). A pesar de que las diferentes técnicas proporcionan valores diferentes de la sección eficaz (radio) de la traza, el efecto velocidad^{102,181-184} queda patente; esto es, los iones con una energía específica menor (para un poder de frenado dado) producen regiones modificadas mayores. Es decir, una energía específica menor resulta más eficiente para la formación de trazas que una mayor. Un ejemplo claro de esto lo tenemos para las medidas ópticas *in situ* de los iones de Br y F a 2 keV/nm, ver Figura 5.2b. Estos experimentos han sido realizados bajo las mismas condiciones y con la misma técnica de medida, lo que descarta la posibilidad de un artefacto experimental y muestra la existencia de un efecto físico real. Los iones de Br, con una menor energía específica debido a su mayor masa, generan una traza mayor que los iones de F, con mayor energía específica. En conclusión, la sección de la traza aumenta linealmente con el poder de frenado; pero observamos diferentes pendientes en el ajuste para las series obtenidas para $E_s < 1$ MeV/u y ~ 5 MeV/u (líneas morada y azul, respectivamente), clara consecuencia del efecto velocidad. Además, este efecto también es responsable de la aparición de diferentes umbrales para las modificaciones de carácter permanente. El umbral puede obtenerse por medio de extrapolación lineal a $\sigma = 0$, así $S_{th} = 1.4$ keV/nm para $E_s < 1$ MeV/u, bastante menor que para $E_s \sim 5$ MeV/u, cuyo valor es $S_{th} = 2.5$ keV/nm.

Kluth *et al.*²⁵ observaron experimentalmente que las trazas producidas por iones pesados de alta energía presentan una estructura compleja con un centro de densidad menor a la muestra virgen y alrededor una densidad mayor. En la Figura 5.2a se incluye la sección del núcleo de la traza (σ_c) en algunos casos de energía específica < 1 MeV/u, lo que permite obtener, para dicho conjunto, un umbral para la formación de este núcleo con baja densidad. Este valor es $S_{th,c} = 2.7$ keV/nm. Desafortunadamente, a energías específicas mayores la falta de datos y sistematicidad en las medidas impide medir el valor del poder de frenado umbral para la formación de trazas complejas.

Figura 5.2: (Símbolos sólidos) Sección eficaz (a) y su correspondiente radio de traza (b) como función del poder de frenado electrónico para la irradiación con iones de diferentes energías específicas dadas entre paréntesis en MeV/u y clasificados por colores. Además de las series de irradiación con iones de Br y F estudiadas mediante medidas ópticas *in situ*, incluimos los datos experimentales de la literatura obtenidos por SAXS²⁵ y FTIR.^{26,27,30} (Símbolos abiertos) Simulaciones de MD llevas a cabo con el radio del cilindro caliente, en nanómetros, indicado entre paréntesis. Los datos correspondientes al núcleo de las trazas complejas proceden del trabajo de Kluth *et al.*²⁵ se incluyen en (a) y se comparan con los resultados de MD. La línea continua es el ajuste lineal de las secciones de traza experimentales, mientras que las líneas discontinuas corresponden a los ajustes de los datos obtenidos por MD. El radio de traza de MD tiene un error de ± 0.5 nm.

Las medidas ópticas de absorción *ex situ* nos permiten conocer la densidad por unidad de área de los centros de color en la región irradiada (unos pocos μm de profundidad para la irradiación con iones de Br),⁹¹ ya que presenta diferentes bandas, las cuales están asociadas a cada tipo de centros de color. En este caso, solo tendremos en cuenta los centros de color más típicos para la sílice. De acuerdo con la literatura,^{143–146} podemos asignar los picos más relevantes de absorción a los centros de color E', centros de oxígeno-hueco no puenteados (NBOHC) y centros con deficiencia de oxígeno (ODC).

En la Tabla 3.1 quedan resumidos los parámetros más relevantes utilizados en el análisis de los centros de color.

Desafortunadamente, hay muy pocos trabajos en la literatura que estudien la generación de defectos para irradiación con iones pesados de una manera sistemática. Por lo que, para ampliar nuestros resultados solo hemos encontrado los datos experimentales reportados por Ma *et al.*²⁸ en el caso de la irradiación de sílice con iones de Fe a 1157 MeV, incluidos en la Figura 5.3. En el recuadro de la Figura 5.3a, se observa que la densidad de cada centro de color por unidad de área aumenta con la fluencia siguiendo una evolución de tipo Poisson, similar a la descrita en la ecuación (5.1) para la variación de la constante dieléctrica. En este caso, las medidas ópticas de absorción incluyen la traza completa, junto con la región de frenado nuclear; por tanto, no podemos conocer la variación generada por las trazas en una región próxima a la superficie, como en el caso de las medidas ópticas de reflexión. No obstante, podemos obtener la cantidad de defectos por ion calculando la derivada en el origen para el ajuste. Los centros de color totales para cada experimento de irradiación con Br se obtienen sumando los valores para los centros de color E', NBOHC y ODC y restando la contribución del frenado nuclear (~ 5000 defectos/ion), presente de manera constante en todos estos experimentos. Del mismo modo calculamos los centros de color para los experimentos de la irradiación con Fe, usando la misma contribución para el frenado nuclear, ya que el número de defectos calculados con el código SRIM⁹³ es similar a los observados en la irradiación con iones de Br. En la Figura 5.3a se muestra el número total de centros de color como función de la energía depositada en el sistema electrónico por los iones de Fe y Br. Observamos que los defectos aumentan al aumentar la energía del ion, como era de esperar. Por último, el comportamiento de tipo Poisson en la producción de los centros de color indica que, al menos en una primera aproximación, un ion que incide en una región ya irradiada no genera defectos adicionales. Esta es la razón por lo que aparece un valor de saturación para los centros de color a determinada fluencia (ver recuadro Figura 5.3a), este valor debe ser muy similar al valor promedio de la densidad de centros de color en traza aislada y explica por qué la densidad de centros de color por unidad de área en saturación se incrementa al incrementar la energía del ion en un modo similar en el que lo hacen los centros de color (ver Figura 5.3b). Realizaremos una discusión más detallada en la siguiente sección.

Figura 5.3: Centros de color por ion (a) y densidad de centros de color por unidad de área en saturación (b) como función de la energía depositada en el sistema electrónico. Los símbolos sólidos corresponden a la serie de experimentos de la irradiación con iones de Br y el caso de la irradiación con iones de Fe a 1157 MeV, extraídos de la Literatura.²⁸ Los símbolos abiertos corresponde a las simulaciones de MD con un cilindro caliente de 3.0 y 4.5 nm para simular los iones de Br y Fe, respectivamente.

5.2.2. Cuarzo

En el caso del estudio del cuarzo sometido a la irradiación iónica en régimen de alta excitación electrónica se realizó un proceso similar al descrito en la sección anterior para la sílice. Mientras las muestras eran irradiadas se midió *in situ* la reflexión óptica, y una serie de muestras seleccionadas fueron analizadas posteriormente mediante RBS-c.

El detalle de los resultados de las medidas ópticas de reflexión *in situ* es muy similar al descrito en la Figura 5.1 para el caso de la sílice, con la excepción de que en este caso la región afectada por el ion de forma permanente pierde su estructura cristalina y sufre un proceso de expansión, reduciendo su densidad en la traza en valor promedio.¹²⁹

Figura 5.4: Sección eficaz de la traza como función del poder de frenado electrónico para los resultados experimentales (símbolos sólidos) de la irradiación con Br y F obtenidos con técnicas ópticas de reflexión *in situ*¹²⁹ y RBS-c, además de otras publicadas en Literatura y obtenidas con RBS-c^{68,102} y SAXS.⁶⁸ La energía específica del ion incidente en MeV/u se da entre paréntesis. Las secciones eficaces obtenidas con dinámica molecular (símbolos abiertos) con un radio del cilindro caliente $a = 3.5 \text{ nm}$ se han calculado con ayuda del código Ovito (azul) teniendo en cuenta toda la región afectada por el paso del ion y mediante el cálculo de la variación de densidad (rojo). Las líneas continuas representan el ajuste lineal de los datos experimentales de SAXS y RBS-c (azul) y reflectancia (negro) con una $E_s < 1 \text{ MeV/u}$; la discontinua es el ajuste a la serie correspondiente de MD obtenida por Ovito.

En la Figura 5.4 mostramos las secciones eficaces de la traza como función del poder de frenado del ion incidente, obtenidas a partir del análisis de nuestras medidas de reflexión y RBS-c, otra serie de datos extraídos de la Literatura^{68,102} y los resultados de MD, que comentaremos en la siguiente sección. En primer lugar, observamos que para un mismo caso el valor estimado de la sección eficaz de la traza para las distintas técnicas experimentales, SAXS y RBS-c frente a reflectancia, se alejan a medida que aumenta el poder de frenado, ver por ejemplo la serie de iones del Br y F. Esta discrepancia se justifica por el hecho de que RBS-c y SAXS no distinguen la región modificada por el ion de las zonas circundantes, tensionadas por el cambio de fase producido. Esto produce una sobrestimación de la región de la traza permanente. Además, al igual que para la sílice somos capaces de distinguir una variación de la región afectada en función de la energía específica del ion incidente (efecto velocidad), como vemos en el caso del F y Br a 5 MeV, para la misma técnica de medida. No obstante, este efecto se detalla mejor en la sección anterior al igual que la existencia de un valor mínimo (umbral) del poder de frenado para la aparición de una traza permanente, directamente relacionado con el efecto velocidad. Por ello, en esta sección hemos representado una serie completa para una energía específica de $E_s < 1 \text{ MeV/u}$, utilizando diferentes técnicas experimentales para puntos similares. Así, se observa que los resultados siguen un comportamiento lineal, mayor sección eficaz para un poder de frenado más alto, que difiere entre los resultados de SAXS y RBS-c frente a los de

reflectancia. La pendiente de la recta es mayor en los primeros, pero el valor umbral obtenido extrapolando los ajustes para $\sigma = 0$ es muy similar ($S_{th} \approx 2.2$ keV/nm). Esto se explica porque la aparición de la traza siempre tiene siempre lugar para un mismo poder de frenado independientemente de cuál sea la técnica de medida utilizada.

5.3. Resultados: Simulaciones atomísticas

5.3.1. Sílice

Un cálculo exacto de la energía depositada por el ion incidente para altos poderes de frenado electrónico requiere de un modelo cinético mecánico-cuántico de los electrones capaz de tener en cuenta la dependencia temporal de la energía transferida a la red, lo cual se sale del objetivo de este trabajo. Sin embargo, la energía depositada por el ion incidente en el sistema electrónico es rápidamente transferida a la red y seguidamente difundida al material circundante, lo que da lugar, a una evolución de tipo Gaussiana en torno a la trayectoria del ion para la evolución térmica. En nuestro caso, establecemos la energía cinética inicial de los átomos en el interior de un cilindro caliente de radio a , entre 3 y 5 nm, igual al poder de frenado electrónico (S_e) del ion, como se ha planteado en trabajos anteriores.^{21,47-51} El parámetro a determina la densidad de energía inicial y está ligado al efecto velocidad, como veremos a continuación. En este caso, dada la escala de tiempo en la que ocurre el acople entre el sistema electrónico y el atómico, los canales de pérdida de energía, tales como la recombinación radiativa (luminiscencia), son de poca relevancia. Así, este método de deposición de energía resulta muy simple y fácil de implementar y, como veremos más adelante, describe correctamente los resultados experimentales.

En la Figura 5.5 se muestra un ejemplo de la nano-traza simulada en sílice para la irradiación con iones de poder de frenado $S_e = 16$ keV/nm. La energía se deposita en un cilindro caliente inicial de radio 4.5 nm, lo que produce un rápido aumento de la temperatura alrededor de la trayectoria del ion, que da lugar a ruptura de enlaces y desplazamiento colectivo de átomos en la dirección radial, seguido por una bajada ultrarápida de la temperatura y el reordenamiento de átomos en un nuevo estado. La energía cinética y potencial se equilibran en ~ 0.5 ps desde la transmisión de la energía a los átomos de la región cilíndrica. En ese tiempo la evolución térmica (energía cinética) adquiere un comportamiento de tipo Gaussiano. Además, un desplazamiento (subsónico) colectivo de los átomos en la dirección radial origina un transporte de masas efectivo hacia el exterior del cilindro caliente. Como resultado, la densidad en el cilindro caliente cae drásticamente. Por otro lado, los átomos se acumulan en la región exterior donde coinciden con átomos fríos aumentando la densidad, efecto que se extiende más allá del radio del cilindro caliente. La repentina variación de la densidad origina una elevada tensión de compactación (~ 16 GPa) en la región del cilindro caliente. El transporte de masa neto fuera del cilindro continúa en este lapso de tiempo, debido al enorme gradiente de temperatura y a que los átomos calientes se enfrían rápidamente en contacto con las regiones frías del exterior del cilindro caliente. En 1.5 ps, la densidad normalizada cae a ~ 0.9 en la región central y alcanza un valor igual a 1.072 en el halo. Desde 1.5 hasta 12 ps, mientras ocurre el proceso de enfriamiento ultrarápido, la variación de densidad se va suavizando. Esto es señal de un reposicionamiento de los átomos, causado por una traza muy caliente y la alta presión, lo que resulta en un perfil de densidad bastante estable con un máximo de ~ 1.03 cubriendo la mayor parte del volumen de la traza. Para tiempos > 12 ps, el transporte de masa se reduce abruptamente debido a las bajas temperaturas. No obstante, la distribución final de defectos y la relajación de las altas presiones se alcanzará mediante un proceso de difusión y reposicionamiento atómico en estos tiempos. En 100 ps, la muestra está completamente "fría" y no puede regresar a la situación inicial. Se observa una traza con una densidad promedio mayor que la de la muestra virgen y una estructura compleja constituida por una densidad inferior en el centro (núcleo) y superior en la

región circundante (halo). Mayores tiempos de evolución pueden llevar a relajaciones mayores de las muestras en el laboratorio por medio de la difusión. Evidentemente estos efectos no han sido tenidos en cuenta en las simulaciones de tan solo 100 ps llevadas a cabo por MD.

El proceso de recuperación es muy evidente en la primera columna de la Figura 5.5, que representa una capa de 1 nm de espesor que contiene el plano de irradiación. La porosidad (baja densidad) observada, inicialmente, en el centro del cilindro caliente, alcanza un máximo en ~ 6 ps, extendiéndose aproximadamente a todo el volumen del cilindro caliente. A partir de este punto la red de sílice es reconstruida desde el borde exterior al interior en la dirección radial. No obstante, no ocurre una recuperación completa y se observa cierta porosidad a tiempos largos (100 ps), cuando la traza ya se ha enfriado. Más allá de cierto radio, en este caso $R \sim 5.2$ nm, no se observa variación de la densidad, lo cual indica que R representa el tamaño de la traza. La velocidad radial promedio puede ser positiva o negativa indicando el transporte de masa hacia dentro y hacia fuera de la traza. El gradiente de presión, y el hecho de que el transporte de masa a lo largo de la región fría quede suprimido, origina un transporte neto hacia la traza que produce un incremento considerable de la densidad en el interior de la traza. La menor densidad del núcleo afecta a un volumen muy pequeño de la traza desde el cual los átomos se han desplazado hacia el halo. Por tanto, el incremento neto de la densidad se debe al incremento del número de átomos en el interior de la traza. Estos átomos proceden de las regiones exteriores. Es obvio que en el reducido volumen de la traza, un pequeño número de átomos provenientes de los alrededores produce un aumento significativo de la densidad; mientras que esta pérdida es insignificante para el gran volumen de material circundante ($R > 5.2$ nm).

En la Figura 5.5 se muestra para el ejemplo de $S_e = 16$ keV/nm, que las simulaciones de MD proporcionan un gran detalle sobre la estructura de la traza resultante. Otro ejemplo es el dado por la Figura 5.6a, donde se muestra que la densidad atómica de las trazas frías (100 ps) obtenidas con diferentes radios del cilindro caliente para un ion con $S_e = 9$ keV/nm. Como en el ejemplo previo, la densidad promedio de la traza completa se incrementa con respecto a la densidad del material virgen. Sin embargo, la estructura compleja núcleo-halo solo está presente para $a = 3.0$ nm y no es visible en el caso de $a = 4.5$ nm. En todas nuestras simulaciones obtenemos una traza con mayor variación para los radios más pequeños del cilindro caliente (mayor densidad de energía depositada), como esperábamos.

Figura 5.5: De arriba a abajo, evolución de un sistema de sílice en los tiempos indicados tras la deposición de energía de un ion de poder de frenado electrónico $S_e = 16$ keV/nm en un cilindro caliente de radio $a = 4.5$ nm (representado por líneas verticales en granate), que atraviesa la caja de arriba a abajo. De izquierda a derecha tenemos: representación de los átomos de Si y O en una capa de 1 nm de espesor centrada en el origen, la densidad normalizada, la velocidad promedio (m/s) y la energía cinética promedio (eV) de los átomos de Si y O y la presión (GPa) todos ellos como función de la distancia al origen y considerando para el cálculo de cada punto los átomos contenidos en la distancia radial indicada ± 0.5 nm. La última fila (100 ps) indica mediante líneas verticales azules la región modificada permanentemente por el paso del ion (traza).

Además de darnos la evolución de la temperatura, la presión y la densidad en el interior de la traza, las simulaciones de MD permiten llevar a cabo un estudio del reordenamiento incompleto de los átomos, causante de los defectos (ver sección 3.4). A partir de nuestras simulaciones es posible obtener la concentración total de centros de color sumando la concentración de cada tipo de centro, diferenciados por su número de coordinación. En la Figura 5.6b, se muestra la concentración obtenida para los diferentes radios del cilindro caliente inicial de la traza fría (100 ps) para iones de

$S_e = 9$ keV/nm. La concentración de centros de color es mayor al disminuir a , como cabía esperar. Los centros de color están contenidos en una región donde la temperatura alcanza un valor lo suficientemente elevado para producir la ruptura de enlaces, mientras que la variación de densidad afecta a una región diferente a lo largo de la cual el transporte de masa es posible debido a la elevada temperatura y al gradiente de presión, que tienen lugar en tiempos más largos. En ambos casos, los efectos permanentes son consecuencias de un enfriamiento ultra-rápido que impide una reconstrucción eficaz de la red.

Figura 5.6: Densidad normalizada (a) y concentración de centros de color (b) obtenidos de las simulaciones de MD para diferente radios del cilindro caliente ($a = 3.0$ y 4.5 nm) como función de la distancia al centro de la traza para un poder de frenado electrónico, $S_e = 9$ keV/nm. Cada punto representado en la figura corresponde a todos los átomos situados en la distancia radial indicada ± 0.5 nm.

5.3.2. Cuarzo

El estudio de la irradiación iónica en régimen de alta excitación electrónica en cuarzo utilizando el modelo atómico descrito en el Capítulo 3, se ha planteado del mismo modo que en el caso de la sílice. No obstante, el potencial utilizado en este caso (ver sección 4.5) requiere de tiempos de cómputo mucho más elevado, por lo que a efectos prácticos, todas las simulaciones se detuvieron a los 50 ps de evolución. Este tiempo es suficiente para el estudio de muchos parámetros, pero resulta insuficiente para seguir el proceso de relajación final muy importante para ciertas propiedades.

En la Figura 5.7 se representa la evolución para una simulación con poder de frenado $S_e = 5$ keV/nm y radio del cilindro caliente $a = 3.5$ nm. Este caso fue elegido porque se puede observar una traza fría tras 50 ps y, por tanto, una evolución completa tras la llegada del ion. En la figura observamos que, tras recibir la energía del ion, el sistema produce en poco tiempo una estructura compleja que se mantendrá durante toda la simulación. Esta estructura está formada por una zona central amorfizada (núcleo) con menor densidad que la inicial y una zona circundante (halo) con una densidad mayor que la inicial. En el estado inicial observamos que en el núcleo amorfo los átomos tienen una elevada energía cinética y aparece una tensión de tracción muy elevada, ~ 8 GPa. Seguidamente, al igual que en el caso de la sílice, la energía cinética y el gradiente de presiones descienden rápidamente en la traza. La energía cinética presenta un comportamiento tipo Gaussiano debido a la transmisión de energía hacia el exterior. En las imágenes observamos como la deformación de la red está concentrada en un área pequeña de tono más oscuro (halo) y poco a poco se va extendiendo, reduciendo la tensión (clareando), entre 1 y 4 ps. Posteriormente, esta tensión residual va disipándose hasta quedar formando una pequeña capa en torno al núcleo y al mismo tiempo la red se va reconstruyendo, reduciendo las variaciones en densidad. Esto lo observamos en el corte del alzado donde la estructura inicialmente amorfa de la red va recrystalizando poco a poco. No obstante, el descenso ultra-rápido de la temperatura impide una regeneración completa de la red, dando lugar a la modificación permanente que observamos en los experimentos.

En cuarzo podemos observar las modificaciones inducidas por el ion de dos formas: (i) estudiando la densidad al igual que hicimos para la sílice; (ii) determinando tanto la región modificada (incluyendo núcleo amorfizado y región deformada circundante), lo que analizamos con ayuda del código Ovito, el cual cuenta con una aplicación para buscar átomos fuera de su posición de red. Las medidas ópticas de reflectancia y RBS-c, son sensibles a estos cambios, respectivamente.

Según se observa en las imágenes de la Figura 5.7 la región modificada difiere significativamente dependiendo de la técnica de medida. Los resultados de las secciones eficaces correspondientes a la traza resultante se han incluido en la Figura 5.4 junto a las determinadas experimentalmente por distintas técnicas. La sección eficaz calculada mediante Ovito aumenta linealmente con el poder de frenado y el ajuste a los resultados MD representado con línea discontinua coincide muy bien con el ajuste a los datos experimentales. Observamos que a 50 ps la sección eficaz de traza difiere claramente a 5 keV/nm dependiendo del método empleado para determinar la traza. Sin embargo, a poderes de frenado mayores las secciones eficaces encontradas por MD son similares, aunque algo menores cuando se determinan estudiando la variación en densidad. Mientras que a 5 keV/nm, 50 ps son suficientes para enfriar la traza, a poderes de frenado mayores este tiempo es insuficiente para lograr una traza fría, por lo que en estos casos, la traza sigue relajándose a tiempos superiores a los 50 ps. Evidentemente, esta relajación no la hemos podido seguir mediante MD (con simulaciones de 50 ps) excepto en algún caso de prueba. La relajación incompleta afecta especialmente al estudio de las variaciones de densidad que resulta sobreestimada, no así al análisis mediante la determinación de átomos fuera de su posición de equilibrio, que como vemos en la Figura 5.7, no varía significativamente a partir de 16 ps (alta temperatura, ~ 0.2 eV en la región central).

Figura 5.7: De arriba a abajo, evolución de un sistema de cuarzo en los tiempos indicados tras la deposición de energía de un ion de poder de frenado electrónico $S_e = 5$ keV/nm en un cilindro caliente de radio $a = 3.5$ nm, que atraviesa la caja de arriba a abajo. De izquierda a derecha tenemos: representación de los átomos de Si y O en una capa de 1 nm de espesor centrada en el origen para el alzado y la caja completa para la planta, la densidad normalizada, la energía cinética promedio (eV) y la presión (GPa) todos ellos como función de la distancia al origen y considerando para el cálculo de cada punto los átomos contenidos en la distancia radial indicada ± 0.5 nm.

5.4. Discusión

En las secciones previas hemos mostrado los efectos provocados por la formación de trazas y su acumulación, que originan cambios en la densidad y en la estructura y generan centros de color. Los resultados de nuestras simulaciones se han comparado con los extraídos de la literatura. Además, hemos descrito el modelo atómico para simular la formación de la traza y mostrado unos pocos resultados ilustrativos. En esta sección validaremos el modelo y analizaremos los mecanismos físicos involucrados en la formación de la traza.

5.4.1. Efecto velocidad y umbral

En la Figura 5.2a y b mostramos, como función del poder de frenado, la sección eficaz y el radio de la traza obtenidos con diferentes radios del cilindro caliente (indicados por un código de colores). También se representan en la figura los valores experimentales obtenidos para diferentes energías específicas. De acuerdo a las simulaciones, la sección eficaz de la traza se incrementa linealmente con el poder de frenado electrónico, para valores suficientemente bajos del mismo. En el caso de $a = 3.0$ nm, el comportamiento deja de ser lineal para $S_e > 10$ keV/nm. Los datos experimentales parecen confirmarlo, aunque no podemos asegurarlo debido a la falta de experimentos relevantes. Para poderes de frenado mayores los resultados tienden a igualarse. Comparando las pendientes obtenidas para el ajuste lineal de las secciones eficaces de traza de los experimentos y MD puede encontrarse una equivalencia entre el radio del cilindro caliente y distintos rangos de energías específicas. Por ejemplo, los efectos producidos por los iones en un rango inferior a 1 MeV/u se ajustan muy bien a los resultados con $a = 3.0$ nm, mientras que para energías específicas en torno a 5 MeV/u son reproducidas por un radio $a = 4.5$ nm. Esto proporciona un método de calibración para los resultados de MD, que esencialmente pueden reproducir cuantitativamente los resultados experimentales con un solo parámetro de ajuste: a . Sin este proceso de calibración nuestro método de simular la transmisión de energía sería simplemente un proceso de predicción cualitativo. Las simulaciones de MD previas^{25,45} no estudian en detalle el efecto inicial de deposición de la energía y, por tanto, no discuten el efecto velocidad. El nexo entre las energías específicas y el radio del cilindro caliente nos permite relacionar este último con un parámetro físico: la densidad de energía depositada. Para un valor de S_e dado, la densidad de energía depositada decrece cuadráticamente con el incremento de a y, por tanto, la traza es menos pronunciada al decrecer la densidad de energía. Experimentalmente, la energía específica del ion lleva al mismo efecto porque la energía transferida desde el ion incidente a los electrones se incrementa con la energía del ion. Por tanto, los electrones balísticos resultantes depositan su energía a través de ionizaciones y excitaciones en el interior del volumen que aumenta con la energía del electrón. Este es el origen del efecto velocidad.

El efecto velocidad se relaciona directamente con un poder de frenado umbral; es decir, es necesario alcanzar un poder de frenado mínimo para poder generar una traza. La extrapolación de la sección eficaz de la traza en el régimen lineal para $\sigma = 0$ (Figura 5.2) nos permite conocer el poder de frenado umbral: $S_{th} = 1.4$ keV/nm para $a = 3.0$ nm y $S_{th} = 2.5$ keV/nm para $a = 4.5$ nm. Para los rangos de energía específica equivalentes (<1 MeV/u para $a = 3.0$ nm y ~ 5 MeV/u para $a = 4.5$ nm) estudiados en los experimentos, MD predice con gran precisión su valor. A partir de los umbrales obtenidos por MD podemos estimar la densidad de energía umbral necesaria para generar una traza, la cual está entre 0.6-1 eV/átomo. Obviamente, si el cilindro caliente aumenta su área es necesario aumentar el poder de frenado para alcanzar esta densidad

de energía. Similarmente, el poder de frenado requerido para alcanzar el valor umbral en los experimentos se incrementa al aumentar la energía específica, debido al efecto velocidad.

5.4.2. Estructura de la traza

Las simulaciones de MD reproducen la estructura básica de las trazas generadas, es decir, el incremento neto de la densidad en el volumen de la traza, aun existiendo un núcleo de baja densidad, como mostramos en Figura 5.5 y Figura 5.6a. Los cilindros calientes de mayor tamaño reproducen la estructura para rangos de energías específicas mayores, resultando en una traza menos marcada que en el caso de cilindros más pequeños, hasta el punto de que el núcleo puede no aparecer, como en el ejemplo mostrado en la Figura 5.6a para $a = 4.5$ nm. Por otro lado, hemos observado que el ajuste lineal de las secciones eficaces del núcleo de la traza obtenidas para las simulaciones de MD con $a = 3.0$ nm tienen la misma pendiente que el ajuste lineal de los valores experimentales equivalentes (Figura 5.2). Los valores de MD son sistemáticamente más altos que los experimentales; sin embargo, es importante indicar que en las simulaciones de MD es muy difícil tener en cuenta el proceso de difusión a tiempos largos (~decenas de ns). Efecto que está presente en los resultados experimentales y causa un mayor gradiente de densidad que el obtenido en 100 ps (trazas frías). De este modo, se puede entender la ligera sobreestimación de las secciones eficaces (radios) de la traza en MD. No obstante, el hecho de que las pendientes coincidan indica que el proceso físico simulado por MD es dominante durante la formación de las trazas. Por tanto, podemos estimar la densidad de energía umbral para la formación de una traza compleja (aparición de un sistema núcleo-halo) considerando su valor del poder de frenado umbral en los experimentos, $S_{th} = 2.7$ keV/nm y la pendiente de MD para $a = 3.0$ nm, el cual vale 1.5 eV/átomo. Este valor es lo suficientemente alto para generar una ruptura masiva de enlaces, como la observada en las simulaciones, y es considerablemente más alto que el umbral necesario para la formación de una traza, 0.6-1 eV/átomo.

El proceso de formación de la traza tiene su origen en un movimiento inicial de los átomos activado térmicamente. La relajación posterior depende de otros parámetros tales como el gradiente de presión y la velocidad de enfriamiento, que definirán la forma final de la traza. Por ejemplo, observamos la aparición de una traza compleja de estructura halo-núcleo, cuando el desplazamiento colectivo es tan eficiente que el número de átomos desplazados fuera de la traza no puede ser compensado por el subsiguiente regreso de los átomos desde la región exterior. Así, en una primera aproximación, podemos atribuir la formación del núcleo a la alta temperatura, es decir, los átomos ganan suficiente energía cinética para desplazarse a mayores distancias de su posición original. Por otro lado, el aumento de la densidad promedio en el halo es causado por el desplazamiento colectivo de los átomos del interior y exterior de la traza como consecuencia de los altos gradientes de temperatura y presión. Finalmente, las trazas resultantes quedan "congeladas" en un estado intermedio entre la situación de desorden máximo y la inicial (red relajada).

5.4.3. Generación de centros de color

De nuestras simulaciones de MD, podemos calcular la densidad lineal de centros de color (Figura 3.4) para la irradiación con iones de Br con energías entre 10 - 40 MeV y Fe a 1157 MeV. En la Figura 5.3 mostramos el valor de los centros de color integrados de los resultados de MD y extraídos de los resultados experimentales. Se observa que somos capaces de predecir los valores con gran precisión independientemente del rango

de energías estudiado. Los centros de color aumentan con la energía del ion y los iones de menor energía específica (Br) son más eficientes en la producción de centros de color que los que tienen una energía específica mayor (Fe). Además, a partir de determinada energía del ion las simulaciones predicen la aparición de un valor de saturación, que podemos explicar apoyándonos en la Figura 3.4. El poder de frenado electrónico para los iones de alta energía es muy bajo, por lo que pierden su capacidad para generar centros de color de forma efectiva. En esta situación, incrementar la energía del ion solo aumentará la profundidad en la que se generan los centros de color, pero no su cantidad. Por ejemplo, los iones de Fe a 1157 MeV generan la misma cantidad de centros de color que los iones de Fe a 750 MeV.

Para los resultados de MD, como los observados en el ejemplo de la Figura 5.6b, podemos estimar la concentración de centros de color en la traza para un poder de frenado dado. Usando varias simulaciones de MD, podemos reproducir la traza completa y obtener la concentración de centros de color como función de la profundidad, $n(z)$, para cada energía del ion incidente. Además, mediante la ayuda de un código tipo Monte Carlo,¹³⁵ podemos reproducir los impactos aleatorios de los iones sobre la superficie de la muestra y la acumulación de centros de color resultante como función de la fluencia (esquema incluido en la Figura 3.4b). De este modo, obtenemos la densidad de centros de color por unidad de área en saturación para cada ion. En la Figura 5.3b, se observa que no solo somos capaces de estimar la tendencia seguida por los resultados experimentales, sino que obtenemos valores similares para un amplio rango de energías de los iones.

También hemos estudiado la generación de defectos (centros de color) por mecanismos de alta excitación electrónica; esto es, aquellos que permanecen en la traza una vez equilibrada térmicamente. Para entender el mecanismo físico existente en la generación de defectos, necesitaremos comprender la evolución temporal de los defectos. En la Figura 5.8a se muestra la energía cinética (temperatura) como función de la distancia al centro de la traza para diferentes tiempos tras la llegada del ion, obtenida para un radio $a = 3.0$ nm y un poder de frenado de $S_e = 10$ keV/nm. Durante los primeros picosegundos se observa una distribución Gaussiana de temperatura que se va ensanchando con el paso del tiempo, debido a la transferencia del calor. En la Figura 5.8b se muestra la fracción de defectos obtenida en los mismos tiempos. Efectivamente, la máxima fracción de defectos aparece en la región central, coincidiendo con la máxima temperatura. Luego la fracción de defectos decae rápidamente al bajar la temperatura, debido a la reconstrucción de la red atómica. Claramente, en la región central de la traza, donde se ha producido la máxima concentración de defectos, no puede darse una reconstrucción perfecta de la red; debido, principalmente, al rápido enfriamiento, lo que da lugar a una modificación permanente, origen de los centros de color observados experimentalmente.

Figura 5.8: Energía cinética (a) y fracción de defectos (b) como función de la distancia al centro de la traza para diferentes tiempos tras la llegada del ion obtenido de las simulaciones de MD con un cilindro caliente inicial de radio $a = 3.0$ nm y un poder de frenado electrónico $S_e = 10$ keV/nm. Cada punto es obtenido considerando todos los átomos en la distancia radial desde el centro de la traza indicada ± 0.25 nm. Las líneas verticales indican la región central (radio 2 nm) utilizada para obtener la fracción de defectos promedio representada en (c) como función de la energía cinética promedio de los diferentes poderes de frenado. Cuando la traza permanece caliente, la generación de defectos sigue un comportamiento de tipo Arrhenius con una energía característica de 1.8 eV para todas las irradiaciones, independientemente del poder de frenado.

Estas observaciones pueden extenderse a otros iones con diferentes poderes de frenado; para lo que, vamos a considerar una pequeña región central de radio 2 nm, donde se genera la mayor concentración de defectos. En la Figura 5.8c, hemos representado la fracción de defectos promedio de la región central como función de la inverso de la energía cinética promedio (inverso de la temperatura). En primer lugar, observamos que la fracción de defectos generados en promedio cuando la traza esta aún caliente no depende del poder de frenado sino de la temperatura. Para trazas calientes, la generación de defectos sigue un comportamiento de tipo Arrhenius lo que indica un equilibrio local entre la formación y recombinación de defectos para altas temperaturas. A medida que la temperatura se reduce, este equilibrio no se mantiene porque la aniquilación de defectos se ralentiza y llega a suprimirse. Por tanto, una fracción de los defectos permanece en las regiones centrales de las trazas frías, siendo mayor cuanto mayor es el poder de frenado del ion incidente. En resumen, la generación de defectos permanentes se debe a la ruptura de enlaces generada por efecto térmico y la reconstrucción incompleta provocada por el rápido enfriamiento. Las presiones alcanzadas son demasiado bajas y mantenidas durante tan poco tiempo que no contribuyen en la generación de defectos, al contrario de lo observado en el caso de compactación por medio de un pistón.¹¹⁰

5.4.4. Modelos experimentales

La variación en los resultados para las distintas técnicas experimentales no es muy importante para materiales amorfos, como la sílice; pero adquiere gran relevancia en materiales cristalinos. Esto se debe al efecto que tienen los iones sobre los distintos materiales. Los materiales amorfos mantienen dicha estructura tras el paso del ion, aunque cambian sus propiedades, mientras que en los materiales cristalinos se producen trazas amorfas (es decir, hay un cambio de fase) y una región de transición amorfo-cristalina. Las técnicas experimentales no siempre disciernen con la misma precisión la región amorfizada de la combinada, causando distintos valores en la medida. El análisis de dinámica molecular del cuarzo con nuestro modelo atomístico ha profundizado más en esta diferencia analizando la evolución en el proceso durante la irradiación. Como hemos visto en las imágenes de la caja de la Figura 5.7, la traza completa presenta una estructura muy variable a lo largo de la trayectoria del ion, mezclando tramos amorfos y cristalinos, diferentes secciones en muy pocos nanómetros. Esta estructura se produce porque la recristalización no es uniforme en toda la traza, sino que ocurre a partir de pequeños núcleos en diferentes posiciones, que se expanden hasta que todo el sistema recupera su estructura. Evidentemente, en este caso el fuerte descenso de la temperatura impide la completa recristalización. Por otro lado, mediante una vista superior no se pueden diferenciar esas regiones, observando siempre la máxima zona dañada. Los resultados obtenidos por distintas técnicas experimentales se ven afectados de modo que mediante técnicas como RBS-c obtendremos información sobre el tamaño de toda la región dañada mientras que mediante análisis de variación en densidad obtendremos un valor promedio del tamaño de la región modificada. Además, la diferencia entre una técnica y otra será mayor a medida que aumenta el poder de frenado, como vemos en la Figura 5.4, ya que la zona afectada inicialmente es mucho mayor. Esto proporciona mayores secciones afectadas, aunque gran parte de la zona afectada haya recristalizado. Nuestros resultados de MD han podido captar este efecto de crecimiento al medir el valor máximo de la zona deformada, obteniendo una reproducción cualitativa de los resultados experimentales de RBS-c y SAXS. Incluso, el ajuste lineal en ambos casos es coincidente. No obstante, el hecho de no haber podido relajar adecuadamente todas las

cajas ha impedido analizar el proceso de recristalización en el caso de estudio de traza mediante análisis de la variación en densidad.

5.4.5. Modelos de traza

El modelo atomístico descrito en este capítulo es capaz de reproducir cuantitativamente un amplio rango de experimentos de irradiación de sílice y cuarzo con iones pesados rápidos. Hemos analizado la compactación, relacionada con variaciones de la constante dieléctrica, y la generación de defectos para iones de diferentes energías específicas (efecto velocidad). La energía depositada por el ion incidente es introducida en un cilindro caliente de radio variable, que reproduce el efecto velocidad al variar la densidad de energía depositada. Con esto el modelo proporciona una descripción detallada de la evolución existente en la región de la traza. Los procesos que tienen lugar tras la deposición de energía: desorden masivo, desplazamiento colectivo de los átomos, ruptura de enlaces que originan la formación de defectos, difusión térmica causada por el rápido enfriamiento y reorganización de los átomos incluyendo la aniquilación de defectos. Este proceso activado térmicamente es compatible con las observaciones experimentales en sílice y cuarzo. Los procesos físicos subyacentes dependen fuertemente de la temperatura, por lo que los modelos capaces de estimar adecuadamente la evolución térmica realizan buenas predicciones del tamaño de la traza con muy pocas hipótesis adicionales. Por ejemplo, los modelos térmicos, tales como el de dos temperaturas,³⁵ pueden describir la formación de la traza en sílice mientras que para otras descripciones fenomenológicas les hacen falta otros procesos. Para entender la generación de daño se requiere de ambas contribuciones, generación y recombinación. No considerar una de ellas lleva a imprecisiones importantes en las predicciones. Los modelos fenomenológicos mencionados en la sección 5.1 no consideran estos dos términos simultáneamente. Por otro lado, la modelización atomística presentada aquí combina ambos de forma natural y los resultados predicen de manera cuantitativa experimentos de diferentes naturaleza, como vimos anteriormente. Por ejemplo, la estructura compleja de la traza (núcleo de baja densidad y halo de alta densidad) observada experimentalmente²⁵ no depende de la temperatura máxima alcanzada. En nuestro modelo ésta se produce por el repentino incremento de la energía cinética que da lugar a un desplazamiento colectivo de los átomos dentro y fuera de la traza, donde la presión es la causa de la difusión atómica y el enfriamiento ultra-rápido de una reconstrucción de la red incompleta.

Otro ejemplo, bastante difícil de modelar, es la generación de centros de color. Como mostramos en este capítulo, los defectos se generan térmicamente en la traza. Mientras que la temperatura sea alta, existe un equilibrio local entre la generación y la recombinación. Sin embargo, el equilibrio no permanece a medida que la temperatura se reduce puesto que el mecanismo de recombinación se ralentiza. El resultado es que una fracción de defectos significativa son generados y permanecen una vez enfriada la traza.

Una pregunta abierta, es el origen de los defectos observados en irradiaciones por debajo del umbral a altas fluencias;⁷³ es decir, en el régimen de solapamiento de trazas. El hecho de que nuestras simulaciones de MD son compatibles con muchos aspectos de la compleja formación de trazas indica que el método puede aplicarse a estos y otros casos y es de esperar que genere resultados cuantitativos aceptables.

5.5. Conclusiones

En este capítulo hemos estudiado, por medio de experimentos y simulaciones, los efectos de la irradiación iónica en régimen de alta excitación electrónica en sílice y cuarzo. De los experimentos hemos extraído información del radio de la traza, la variación de la constante dieléctrica (en consecuencia, de la compactación) y la generación de defectos. Las simulaciones basadas en un modelo atomístico, nos han permitido estudiar la evolución del material durante la irradiación iónica. El modelo se validó para nuestros resultados experimentales y otros extraídos de la literatura. Los resultados obtenidos indican que una densidad de energía localizada en la región de la traza transmitida por el ion incidente lleva a un desorden masivo del material y la ruptura de enlaces. La energía cinética de los átomos en la región central es muy elevada. El resultado es un desplazamiento radial colectivo hacia el exterior de la traza mientras que en la región de la traza se produce un transporte de masa subsónico. El efecto neto es un transporte de masa de la región circundante al interior de la traza y como consecuencia de las altas temperaturas y gradientes de presión producidos. Una traza en un estado meta-estable permanente con una densidad promedio mayor que el material virgen se forma, debido al enfriamiento ultra-rápido. Obtenemos una densidad de energía umbral para la formación de la traza alrededor de 0.6 - 1.0 eV/átomo. Por lo general, las trazas tienen una estructura compleja, con un núcleo de baja densidad y un halo de alta densidad. El umbral para la formación de este núcleo es 1.5 eV/átomo. Por otro lado, el núcleo corresponde a la región donde se alcanzan las temperaturas más altas y el halo está formado por la acumulación de los átomos procedentes del núcleo y de la región fría circundante. Estos umbrales se relacionan con el efecto velocidad, es decir, cuanto mayor es la energía específica del ion incidente, más difícil es alcanzar las densidades de energía umbral. Los defectos se generan térmicamente en la traza como consecuencia del desequilibrio entre la formación y recombinación de defectos cuando la temperatura cae rápidamente. El comportamiento sigue una ley de Arrhenius con una energía característica de 1.8 eV. Las observaciones experimentales son compatibles con la evolución de la traza tras la deposición repentina de energía por el ion incidente descrita por el modelo. Los mecanismos físicos que tienen lugar llevan a un efecto permanente de relevancia tecnológica y difícil de predecir cuantitativamente. Basándonos en los resultados de este capítulo, parece factible la aplicación de este modelo para otros materiales y condiciones de irradiación.

CAPÍTULO 6. RESULTADOS: SÍLICE, EFECTOS SUPERFICIALES

La irradiación con iones en el régimen de frenado electrónico no solo genera importantes cambios en las propiedades en volumen, sino que se caracteriza por una importante emisión de átomos superficiales mediante procesos inducidos por la alta excitación electrónica y cambios en la morfología superficial. La pérdida de material y el efecto sobre las propiedades superficiales son de gran interés en el estudio de las lentes finales de fusión por confinamiento inercial y en el estudio de materiales de origen cósmico, como vimos en el Capítulo 1. En este capítulo estudiamos el efecto sobre la superficie de sílice por estos iones mediante un modelo atomístico de forma análoga a lo descrito en el Capítulo 5 para los efectos en volumen. El modelo se valida con experimentos y permite dar una explicación acerca de los cambios observados en la superficie del material. Las modificaciones realizadas al modelo están descritas en el Capítulo 3, así como, la metodología usada para analizar los resultados. El potencial interatómico utilizado es el Feuston-Garofalini descrito en el Capítulo 4.

6.1. Introducción

Los efectos superficiales de la irradiación con iones pesados en régimen de frenado electrónico son consecuencia de la alta excitación electrónica local inducida, que da lugar a cambios en la morfología superficial y a una significativa emisión atómica (*electronic sputtering*) desde la región superficial.^{49,116,117,137-140,188-190} La emisión atómica en régimen de frenado electrónico puede alcanzar los millares de átomos por ion, frente a las escasas decenas en el caso de irradiación en régimen de frenado nuclear. En diversos trabajos, se ha estudiado la emisión atómica total o diferencial a distintos ángulos de emisión en función de parámetros tales como el poder de frenado del ion incidente, su carga, el ángulo de incidencia o el espesor de la muestra.

De forma general, se han observado dos tipos de emisión: (i) con origen en la distribución térmica de energía de los átomos superficiales y observable hasta ángulos polares de emisión cercanos a 90° (paralelo a superficie), predominante en sílice, y (ii) claramente direccional en la dirección normal a la muestra (ángulo polar 0°), de tipo chorro atómico (*jet*), muy característica de haluros alcalinos como el LiF.^{49,116,117,137-140,188-190} Los cambios producidos en la morfología superficial¹⁹¹ dan lugar a la formación de nano-cráteres (p.ej. en sílice) o nano-lomas (p.ej. en niobato de litio), causados por efecto de la tensión residual de expansión o contracción al variar la densidad del material¹⁹² o por la eliminación de material causada en régimen de ablación.^{193,194} En el caso concreto de la sílice se dispone de un número limitado de datos experimentales como se describe en la siguiente sección. Sería deseable disponer de series sistemáticas de emisión total y diferencial en un rango grande de poderes de frenado y a distintos ángulos de incidencia. Además, sería interesante disponer de datos sobre distribución de energías, cambios morfológicos y tipo de aglomerados emitidos. Tales experimentos no solo resultan complicados sino que requieren métodos de análisis apropiados para su interpretación.

Así, junto a los estudios experimentales se han desarrollado modelos para explicar las observaciones que además permiten hacer predicciones acerca de casos no estudiados experimentalmente. Los resultados más detallados sobre emisión atómica y cambios superficiales se han obtenido con modelos atomísticos aplicados a distintos materiales, en particular a gases nobles sólidos bajo irradiación iónica.^{49,116,117} Una de las conclusiones más relevantes es que el transporte de energía no es difusivo, contrariamente a las hipótesis usadas en modelos basados en pico térmico.⁴⁹ De esta forma, el transporte de energía por medio del pulso de presión generado juega un papel relevante en la emisión atómica. La mayoría de los modelos se han centrado en reproducir la emisión total en función del poder de frenado.^{35,102,140,190} Experimentalmente se ha observado una relación entre la emisión total y el poder de frenado de la forma $Y \propto S_e^n$, para poderes de frenado por encima de un valor umbral. El exponente varía mucho en función del material irradiado. Así, se ha obtenido $n = 1$ para Ar,¹⁹⁵ $n = 2$ para agua,¹⁹⁵ $n = 3$ para sílice^{101,137,138,140} y $n = 4$ para LiF.¹⁹⁵ Beuve *et al.*¹⁹⁵ estudiaron el efecto de la deposición de energía de forma no instantánea y con un perfil no homogéneo y concluyeron que tiene un efecto apreciable sobre los resultados. No se han publicado estudios atomísticos sobre sílice irradiada con iones en régimen de frenado electrónico. En este capítulo se hace uso de una metodología sencilla, como en el capítulo anterior, para introducir la energía en el sistema atómico y estudiar los efectos superficiales. A pesar de la sencillez de la metodología los resultados obtenidos para sílice explican muy bien las observaciones experimentales disponibles. Potencialmente, métodos más refinados para considerar la deposición de energía en el

sistema atómico (siguiendo el ejemplo de Beuve *et al.*¹⁹⁵) podrían proporcionar mejores resultados cuantitativos; sin embargo, a costa de un mayor número de parámetros cuya justificación requiere hipótesis difícilmente verificables.

Los resultados obtenidos sobre efectos superficiales unidos a los obtenidos en el Capítulo 5 sobre efectos en volumen, permiten identificar tres mecanismos diferenciados responsables de la evolución atómica del sistema: (i) un mecanismo de eyección de átomos con suficiente energía cinética para superar la energía superficial que principalmente afecta a átomos individuales de oxígeno directamente emitidos; (ii) un mecanismo colectivo correspondiente al desplazamiento radial de los átomos en el interior del sólido que da lugar a cambios locales en densidad y formación de defectos, como se describió en el capítulo anterior, y por último, (iii) un mecanismo de fluencia producido por el transporte de masa hacia y en la región superficial que explica la producción de aglomerados y los cambios en la morfología superficial (formación de cráteres).

6.2. Experimentos de emisión atómica en sílice

La emisión atómica total (Y) se ha medido directamente mediante experimentos de ERDA (*elastic recoil detection analysis*) *in situ* durante irradiación.¹⁹⁶ Mientras que las medidas de emisión atómica diferencial por ángulo sólido, $dY/d\Omega(\theta)$, a un determinado ángulo polar, θ , se basan en el uso de un arco recolector (*catcher*) para capturar los átomos emitidos,^{101,137-140,190,197} el cual se analiza posteriormente, p.ej. mediante técnicas de análisis con haz de iones como RBS (*rutherford backscattering spectrometry*), ERD (*elastic recoil detection*) o NRA (*nuclear reaction analysis*), a fin de determinar la composición atómica del arco recolector alterada con la llegada de átomos emitidos desde la muestra. La geometría experimental para este tipo de medidas se describe esquemáticamente en la Figura 6.1.

Figura 6.1: Esquema de la posición de un arco recolector en dirección perpendicular al plano de incidencia en función del ángulo polar (θ) de emisión, de una muestra irradiada con un haz de iones con un ángulo de incidencia α . El cono muestra el ángulo sólido constante utilizado para calcular la emisión diferencial en dinámica molecular a distintos ángulos polares, al variar su posición a lo largo del arco. Como convenio, en el caso de arco perpendicular $\theta > 0^\circ$ si la velocidad en el eje Y del átomo emitido o del centro de masas del aglomerado emitido es positiva, $\theta < 0^\circ$ implica que esta componente de velocidad es negativa. Para arco paralelo el criterio es análogo pero referido a la componente de velocidad en el eje X.

En el caso concreto de los efectos superficiales en sílice existen unas pocas series experimentales ciertamente dispersas. las más interesantes son las que se realizaron con iones con estado de carga en equilibrio,^{101,138,139,196,197} puesto que en estos casos se puede calcular el poder de frenado mediante códigos como SRIM.⁹³ Se encontró que la emisión sigue una relación 2:1 entre oxígeno y silicio detectados; es decir, la relación estequiométrica del material.¹⁰¹

En el caso de incidencia rasante ($\alpha < 30^\circ$) hay datos disponibles de emisión total para un rango de poderes de frenado grande (hasta $S_e \sim 20$ keV/nm).^{101,139,196} Hay menos datos para ángulos de incidencia mayores debido a la mayor dificultad de medida; sin embargo, se dispone de algunos experimentos incluso a incidencia normal, en los cuales en vez de usar un arco recolector se emplea una capa muy fina de carbono a unos mm de la superficie.^{138,197} Como se observa en la Figura 6.2, la emisión total se vuelve importante por encima de un valor umbral, a partir de ahí la relación entre la emisión total y el poder de frenado sigue una relación:

$$Y = ES_e^n \quad (6.1)$$

donde E es un parámetro de ajuste y $n \sim 3$.

Figura 6.2: Emisión total (Y) como función del poder de frenado electrónico (S_e). Representamos los datos experimentales (símbolos sólidos) obtenidos con $\alpha = 90^\circ$ (morado) por Qiu *et al.*¹⁹⁷ y Matsunami *et al.*,¹³⁸ y los datos con $\alpha = 19$ - 20° (negro) de Sugden *et al.*,¹⁹⁶ Arnoldbik *et al.*¹³⁹ y Toulemonde *et al.*¹⁰¹ y los resultados de dinámica molecular (símbolos huecos) con un radio del cilindro caliente $a = 3.0$ nm, ángulo de incidencia $\alpha = 20$ - 90° y energías iniciales de 10 a 18 keV/nm. Nótese que la energía depositada en la red para las simulaciones en MD es $\eta \cdot S_e$ siendo $\eta = 0.82$ la eficiencia en la transmisión de energía del sistema electrónico a la red. La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales con $\alpha = 19$ - 20° a la ecuación (6.1) con $n \sim 3$ y las líneas discontinuas corresponden a la emisión a distintos ángulos de incidencia siguiendo la ecuación (6.2), con $d = 1.65$.

Por otro lado, el papel del ángulo de incidencia es evidente, a menor ángulo de incidencia mayor emisión. Se han realizado algunas series a poder de frenado constante variando el ángulo de incidencia para estudiar la dependencia de la emisión atómica total con el ángulo de incidencia. En este caso se observa una dependencia

$$Y = C \sin^{-d}(\alpha) \quad (6.2)$$

donde C es un parámetro de ajuste y d tiene un valor de 1.65.¹⁰¹ Siguiendo esta referencia, en la Figura 6.2 hemos convertido la curva de emisión total medida a $\alpha = 20^\circ$

para obtener la curva a 90° (línea morada discontinua) y se observa que efectivamente tal conversión se corresponde con los valores experimentales de emisión a $\alpha = 90^\circ$.

Hay unos pocos experimentos para estudiar la emisión diferencial en función del ángulo de emisión y en todos los casos el arco recolector empleado se situó perpendicularmente al plano de incidencia.^{101,140} En esta configuración se obtiene una distribución simétrica alrededor del ángulo polar normal de emisión que sigue una dependencia

$$\frac{dY}{d\Omega}(\theta) = A \cos^b(\theta) \quad (6.3)$$

donde A es un parámetro de ajuste y $b \geq 1$. La Figura 6.3 muestra la emisión diferencial en arco perpendicular para el valor experimental del Au a 190 MeV^{101,140} y una incidencia de $\alpha = 19^\circ$ comparado con la serie de dinámica molecular con $\alpha = 20^\circ$ para un arco paralelo y perpendicular a la dirección de irradiación.

Figura 6.3: Emisión diferencial ($dY/d\Omega$) como función del ángulo polar de emisión (θ) situando el detector en el plano de incidencia (izquierda) o en la dirección perpendicular (derecha). Los resultados de MD (símbolos huecos) se obtuvieron con un ángulo de incidencia $\alpha = 20^\circ$. Nótese que la energía depositada en la red para las simulaciones MD es $\eta \cdot S_e$, siendo $\eta = 0.82$ la eficiencia en la transmisión de energía del sistema electrónico a la red. Los valores experimentales con iones Au a 190 MeV que corresponde a un poder de frenado de 17.1 keV/nm (símbolos sólidos) se obtuvieron con $\alpha = 19^\circ$.¹⁰¹ La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales de la ecuación (6.3) con $b = 1$

6.3. Modelo atómico para estudio de la emisión superficial

Hemos simulados los efectos superficiales en sílice producidos por la irradiación iónica en régimen de alta excitación electrónica mediante un modelo atómico basado en dinámica molecular descrito en el Capítulo 3. De nuevo, asumimos que la energía transmitida del ion a los electrones se transmite en un tiempo muy corto, por lo que los detalles de la transferencia energética son ignorados y la energía correspondiente al poder de frenado electrónico es introducida por medio de un cilindro caliente. El radio (a) del cilindro caliente está relacionado con la densidad de energía depositada, la cual a su vez está relacionada con la energía específica del ion (ver sección 5.4.1). El eje del cilindro coincide con la dirección de irradiación, caracterizada por el ángulo de incidencia (α) como se indica en la Figura 6.1. Para simular la disipación de energía desde la región de la traza al material masivo circundante, se hace uso de un baño térmico en las cuatro superficies perpendiculares a la superficie de la muestra (superficie de irradiación). Se establecen condiciones de contorno periódicas para las superficies del baño y no periódicas para las de irradiación. Para estudiar la emisión de átomos desde la superficie, analizamos la evolución de los átomos, individuales o formando aglomerados, en una región de 5.8 nm de altura desde la superficie. Una vez alcanzan esta altura se considera que han escapado de la muestra, han sido emitidos, y son eliminados de la simulación. Las componentes de velocidad (y portanto dirección) del átomo o aglomerado que alcanza esta superficie se calculan buscando las posiciones en el instante que alcanza la superficie y en el anterior. En el caso de los aglomerado la velocidad que se calcula es la del centro de masas que posteriormente se asigna a cada átomo del aglomerado como velocidad de emisión.

En la Figura 6.4 mostramos dos ejemplos en el que se depositan 12 keV/nm en cilindros calientes de radio $a = 3.0$ nm inclinados un ángulo $\alpha = 20^\circ$ y 90° , lo que equivale a 6.4 eV/átomo. Las imágenes permiten entender cualitativamente la evolución posterior al impacto del ion. Inicialmente (1.0 ps tras el depósito de energía en el cilindro caliente) se observa un claro desplazamiento de átomos en la región del cilindro. Se ha producido rotura de enlaces y se observan átomos de oxígeno abandonando la superficie. Siguiendo a esos átomos se observan aglomerados de átomos con energía suficiente para escapar del material. Al cabo de 3.0 ps puede verse como la presión ejercida por los átomos del cilindro hacia el exterior origina una clara deformación superficial. El proceso continúa hasta que se forma una cavidad cónica alrededor de la trayectoria del ion vaciada de átomos que origina un cráter apreciable. El borde del cráter se sigue deformando como consecuencia de la presión ejercida. Además, el borde actúa como centro de nucleación de átomos frenando su escape y haciendo que su tamaño aumente todavía más. A los 12 ps el proceso casi ha acabado y tan solo se observa posteriormente una relajación del sistema hasta alcanzar temperatura en la que no se dan cambios a los 50 ps. Podemos identificar tres mecanismos que contribuyen a la emisión atómica y formación del cráter:

1. Mecanismo de eyección Tiene lugar cuando la energía cinética de los átomos tras la ruptura de enlace excede la energía de ligadura de los átomos superficiales (19.9 eV para Si y 6 eV para O).¹¹³ Es importante tener en cuenta que esta energía es considerablemente más baja que la de los átomos en el interior de la muestra (27.8 eV para Si y 9.5 eV para O).¹¹³ Así inicialmente se produce emisión de átomos de oxígeno por tener menor energía de ligadura. La emisión de estos átomos tiene lugar preferentemente en la dirección normal a la superficie para tiempos < 2 ps.

2. Mecanismo colectivo Los átomos alejados de la superficie y en el interior del cilindro caliente disipan la energía recibida por el ion mediante un desplazamiento colectivo en la dirección radial. Este mecanismo es responsable de la aparición de una considerable presión que da lugar a la deformación superficial en el borde del cráter. Además, como se describió en el Capítulo 5 da lugar a cambios locales de densidad y la aparición de defectos puntuales.
3. Mecanismo de fluencia La pérdida de los átomos de oxígeno provoca una alta excitación de la red e induce la subsiguiente emisión de aglomerados debida al movimiento colectivo de aglomerados hacia la región superficial donde o bien no encuentran oposición y escapan, o bien, se acumulan en la región deformada por exceso de presión, contribuyendo a la formación de un cráter.

Figura 6.4: Evolución de la simulación de dinámica molecular para una energía depositada de 12 keV/nm, un radio del cilindro caliente de $a = 3.0$ nm y un ángulo de incidencia de $\alpha = 90^\circ$ (izquierda) y 20° (derecha), para una rodaja de 2.5 nm de espesor centrada en el origen a distintos tiempos. En la parte superior se incluye una vista en 3D del cráter generado tras 50 ps coloreando los átomos en base a su coordenada z de 4 a 8 nm. Nótese que esta energía depositada en la red (12 keV/nm) correspondería a un poder de frenado electrónico $S_e = 14.6$ keV/nm tomando una eficiencia en la conversión de energía del sistema electrónico a la red $\eta = 0.82$, como se discute en la Sección 6.4.

6.4. Resultados, validación y discusión

Hemos realizado numerosas simulaciones para explicar los procesos de emisión superficial en sílice irradiada con iones en régimen de frenado electrónico. Teniendo en cuenta la energía específica de los iones empleados experimentalmente, ~ 1 MeV/u, según vimos en el Capítulo 5 el radio del cilindro caliente más apropiado para estas simulaciones es $a = 3.0$ nm. Hemos hecho simulaciones con valores de a entre 3.0 y 4.5 nm y hemos comprobado que en concordancia con los resultados del Capítulo 5 para efectos en volumen, el radio más apropiado resulta ser efectivamente 3.0 nm. A continuación se muestran simulaciones con este valor.

En la Figura 6.2 se observa que la emisión total en función del poder de frenado obtenida experimentalmente a ángulos de incidencia 20 y 90°. Además, se incluyen los resultados de MD a 20, 25, 40 y 90°, los cuales muestran un acuerdo muy bueno con los datos experimentales cuando los corregimos con un parámetro de eficiencia, η . Este parámetro representa la fracción de energía transmitida en la región superficial por el ion al sistema electrónico (cuantificada mediante el poder de frenado electrónico) que es transmitida a la red en forma de energía cinética de los átomos. Mientras que en volumen la mayor parte de la energía transferida al sistema electrónico acaba transmitiéndose a la red, en la zona superficial, de la que parten los átomos emitidos, esto no es cierto. Esencialmente las pérdidas son debidas a la emisión de electrones, y no solo electrones δ , muy energéticos, los cuales no encuentran problema para dejar la superficie, sino también a un número importante de electrones secundarios. Así debemos tener en cuenta que la energía transferida a la red por unidad de longitud recorrida por el ion no es S_e , sino $\eta \cdot S_e$. Por medio de nuestras simulaciones de MD el valor que mejor acuerdo proporciona con los valores experimentales es $\eta = 0.82$. Con este valor observamos en la Figura 6.2 que a partir de un valor umbral la emisión total sigue una dependencia aproximadamente cúbica con el poder de frenado. La concordancia entre las simulaciones a $\alpha = 20^\circ$ y los experimentos es realmente muy buena. Además, mediante la ecuación (6.2) con el valor experimental $d = 1.65$, partiendo de la emisión a 20°, podemos obtener la emisión a otro ángulo de incidencia (curvas discontinuas). Es muy interesante observar como la emisión obtenida mediante las simulaciones de MD a distintos ángulos coincide con estas curvas. Es resumen, la emisión total obtenida mediante simulaciones de MD coincide con los valores experimentales a incidencia 20°, sigue una ley cúbica con el poder de frenado y una dependencia con el ángulo de incidencia de acuerdo a la ecuación (6.2). Es interesante tener en cuenta que un valor de $d = 1$ corresponde al aumento de la sección de cilindro caliente que intersecta con la superficie al disminuir el ángulo de incidencia. El hecho de que en los experimentos de emisión superficial $d > 1$ implica que la emisión aumenta al disminuir el ángulo por un aumento de la superficie afectada (más sección a menor ángulo) y por otro mecanismo, posiblemente relacionado, aunque de manera más sutil con el aumento del volumen susceptible de emitir átomos.

No contamos con valores fiables sobre pérdida de energía por electrones emitidos en sílice, pero en vista de los valores experimentales sobre el número de electrones emitidos en otros materiales^{198–202} podemos considerar razonable la eficiencia obtenida, $\eta = 0.82$.

Las simulaciones muestran que la distribución de átomos emitidos es simétrica respecto al ángulo polar normal cuando se colecta en un arco perpendicular al plano de incidencia (Figura 6.3) en buen acuerdo con los datos experimentales.^{101,140} Además, la

dependencia con el ángulo polar (θ) es muy similar a la obtenida experimentalmente. No se dispone de experimentos con el arco situado en paralelo al plano de irradiación. En este caso las simulaciones predicen una distribución asimétrica (como se observa en la Figura 6.3), con mayor emisión en la zona de retroceso (átomos emitidos en la dirección de incidencia, esto es, $\theta < 0^\circ$). Esto es debido a que en esa dirección la emisión de átomos a cierta profundidad no se ve impedida por material frío y la boca del cráter en formación como ocurre para $\theta > 0^\circ$. Por otro lado, tanto en los experimentos como en las simulaciones la emisión diferencial siguen una relación sobre-coseno del ángulo polar, es decir, $b > 1$, más marcada en el caso de las simulaciones. Hay dos razones para este comportamiento en las simulaciones: (i) el hecho de depositar toda la energía en el cilindro caliente en el instante inicial da lugar a una sobreestimación de la energía cinética de los átomos, de manera que aquellos más cercanos a la superficie no tienen tiempo de termalizarse y escapan con cierta preferencia en ángulos próximos a la normal; (ii) mientras que en los experimentos las muestras presentan una rugosidad nada despreciable que favorece la emisión en ángulos rasantes, esto no se considera en absoluto en las simulaciones, por lo que las emisiones más rasantes se ven obstaculizadas por la formación del cráter.

Un análisis de los resultados de las simulaciones nos permite determinar que solo los átomos de oxígeno son emitidos como átomos aislados, mientras que los de silicio siempre escapan como parte de un aglomerado. El tipo más común de aglomerado es el formado por un átomo de silicio y dos o tres átomos de oxígeno, ver Tabla 6.1. Además, en todos los casos la relación O/Si es muy cercana a la estequiométrica (2), como predicen los resultados experimentales.¹⁰¹ El porcentaje de átomos emitidos de manera individual es creciente con el poder de frenado electrónico. El porcentaje de aglomerados emitidos formados por 3 átomos de oxígeno y un átomo de silicio decrece al aumentar el poder de frenado y aglomerados mayores con otras estructuras son generados.

Tabla 6.1: Estequiometría y porcentaje de aglomerados de cada tipo emitidos, caracterizados por la relación Si/O. Se obtienen mediante simulaciones de dinámica molecular con un cilindro caliente de radio 3.0 nm. La energía depositada en el cilindro es menor que el poder de frenado electrónico, esto es, $\eta \cdot S_e$, siendo $\eta = 0.82$ la eficiencia de transmisión de energía a la red.

	S_e (keV/nm)	Estequiometría O/Si	Si/O (%)							
			0/1	1/1	1/2	1/3	2/3	2/4	2/5	Otros
$\alpha = 20^\circ$	12.2	2.11	23.91	2.04	10.35	17.49	2.19	4.96	5.10	33.97
	14.6	2.06	22.91	3.31	13.89	10.97	1.95	5.26	4.22	37.51
	17.1	2.04	26.14	3.09	12.82	8.71	3.46	5.12	4.89	35.78
	20.4	2.01	30.36	2.97	12.94	7.86	3.36	5.66	3.80	33.05
α										
$S_e = 17.1$ keV/nm	90°	2.08	31.31	2.72	17.25	10.70	2.56	7.03	3.35	25.08
	20°	2.04	26.14	3.09	12.82	8.71	3.46	5.12	4.89	35.78

El mecanismo de eyección observado tiene lugar cuando la energía cinética de los átomos en la superficie excede la energía de ligadura en superficie, lo que resulta posible para los átomos de oxígeno libres. La energía cinética axial (componente normal a superficie) de estos átomos inicialmente alcanza valores elevados con un promedio de varios eV en una distribución fuera del equilibrio. A tiempos más largos y en la dirección radial la energía sigue una distribución maxwelliana. El movimiento de los aglomerados hacia la superficie da lugar al mecanismo de fluencia que propicia el

masivo escape de átomos desde la superficie y contribuye a la formación de la boca del cráter. La mayor parte de los átomos afectados no son emitidos sino que reducen su energía cinética inicial mediante un mecanismo colectivo de transferencia de energía en la dirección radial del cilindro caliente como se explicó en el Capítulo 5, lo que origina, a parte de un importante gradiente de temperatura la aparición de una considerable presión que provoca el desplazamiento de la superficie. Mediante estos efectos se produce pérdida de material debido a la emisión de átomos (mecanismo de eyección y posterior mecanismo de fluencia) y deformación superficial (mecanismo colectivo) que da lugar a la formación de cráteres.

Un ejemplo de la forma del cráter se muestra en la Figura 6.4 para una simulación de poder de frenado electrónico $S_e = 14.6$ keV/nm (que corresponde a una transferencia de 12 keV/nm a la red con una eficiencia de 0.82) a incidencia normal y a 20° . En el primer caso observamos una boca del cráter circular alrededor de la trayectoria del haz. Mientras que en incidencia 20° el cráter tiene forma cónica, siendo la superficie aproximadamente elíptica con un reborde que no cubre toda la boca del cráter debido a que los átomos se depositan preferiblemente en la superficie deformada que en este caso solo ocurre cuando átomos calientes del centro del cilindro ejercen presión sobre los átomos fríos de la superficie.

6.5. Conclusiones

Los efectos superficiales en sílice inducidos por irradiación iónica en régimen de alta excitación electrónica han sido simulados mediante un modelo atomístico. Hemos analizado la evolución de los átomos en las regiones superficiales tras la irradiación. Los resultados obtenidos explican muy bien los datos experimentales cuando se asume una eficiencia en transmisión de energía electrónica a la red del 82%. La explicación más plausible a este efecto en la zona superficial es la pérdida de energía por medio de emisión de electrones. Por medio de los resultados hemos identificado tres mecanismos responsables del destino final de los átomos, llamados: colectivo, los átomos interiores se desplazan radialmente hacia el exterior e interior de la región cilíndrica caliente inicial en una rápida sucesión disipando su energía a los átomos circundantes; eyección, parte de la energía depositada inicialmente es utilizada en la ruptura de enlaces de los átomos produciendo su emisión cuando la energía cinética supera la energía de ligadura superficial; y fluencia, la mayoría de los átomos superficiales sin suficiente energía para escapar de la caja eventualmente son emitidos mediante transporte de aglomerados o son retenidos en zonas frías de la boca del cráter.

La comprensión de los mecanismos físicos responsables de la morfología superficial y emisión de átomos causada por la alta excitación electrónica descritos por este modelo de una forma global, justifican su funcionalidad para otros materiales. Además, las predicciones cuantitativas que se han obtenido, validan su uso en ciertas aplicaciones tecnológicas, como el análisis de los daños sufridos por lentes en las instalaciones de fusión e irradiación, así como el estudio de materiales cósmicos procedentes del espacio.

CAPÍTULO 7. RESULTADOS: NANOPARTÍCULAS EMBEBIDAS EN SÍLICE

En este capítulo estudiamos la elongación producida en las nanopartículas metálicas esféricas embebidas en materiales dieléctricos sometidos a irradiación con iones pesados de alta energía, mediante dinámica molecular. Este estudio incluye los modelos y metodología, desarrollados en el Capítulo 3, así como, los potenciales estudiados en el Capítulo 4. Los modelos y potenciales han demostrado su validez en el estudio de materiales dieléctricos (sílice y cuarzo) sometidos a irradiaciones iónicas de alta excitación electrónica como vimos en el Capítulo 5 y el Capítulo 6, ahora complicamos el sistema ligeramente introduciendo un nuevo material y estructura y observando sus cambios.

7.1. Introducción

En las últimas décadas, las nanopartículas metálicas han alcanzado una gran relevancia debido a sus propiedades ópticas, más específicamente por la resonancia localizada del plasmon superficial (LSPR), fenómeno caracterizado por la oscilación colectiva de los electrones de la banda de conducción excitados por la radiación electromagnética.⁵²⁻⁵⁴ Las propiedades del LSPR, tales como la posición, la intensidad y el ancho de la banda, son muy flexibles y pueden ser controladas mediante determinados parámetros: tamaño, forma, geometría, configuración y composición.²⁰³⁻²⁰⁵ Por tanto, las aplicaciones de las nanopartículas plasmónicas pueden ser utilizadas en numerosas aplicaciones y áreas de trabajo, como la fotónica,²⁰⁶ las espectroscopias mejoradas por la superficie,^{207,208} en la obtención de imágenes en biología,²⁰⁹ catálisis,²¹⁰ detección biológica y química,²¹¹⁻²¹³ tratamiento del cáncer^{214,215} y en la producción de energía.^{216,217}

Los nano-rodillos son un tipo de partícula muy interesante puesto que, a pesar de tener una forma tan simple permiten un control muy preciso sobre la intensidad y posición de su LSPR.^{218,219} La asimetría de estas estructuras produce una división en la banda del LSPR en dos modos, longitudinal y transversal; que se desplazan hacia el rojo y el azul, esto es, a menor y mayor energía, respectivamente.²²⁰ Existen numerosos métodos de fabricación para estos nano-rodillos, entre los que destaca la síntesis de coloides por ser el más utilizado y eficaz.²²¹ Sin embargo; los nano-rodillos obtenidos por este método están dentro de una solución, por lo que resulta difícil alinearlos, aunque no es imposible.²¹⁹ A pesar de que para muchas aplicaciones no se necesita que los nano-rodillos estén alineados, en otras resulta vital, como en la fabricación de polarizadores.

Por otro lado, la implantación iónica y la irradiación son herramientas muy versátiles en la fabricación y modificación de nano-estructuras. La implantación e irradiación con iones pesados de alta energía (SHIs) puede ser usada, respectivamente, para sintetizar^{222,223} y elongar^{141,142} nanopartículas embebidas en materiales aislantes. Este método proporciona poco control sobre la distribución de tamaños y la relación de aspecto, ε (definido como la relación entre el eje mayor y menor), de los rodillos obtenidos, siendo más limitado que los obtenidos por síntesis coloidal.¹⁴⁸ No obstante, la irradiación es un método simple que ha sido aplicado exitosamente en la síntesis de nanopartículas formadas de metales o semiconductores embebidos en diferentes materiales.^{223,224} Una ventaja que presenta es que todos los nano-rodillos fabricados por irradiación con SHIs están perfectamente alineados, porque la elongación de las partículas esféricas ocurre a lo largo de la traza (paralelo a la dirección de irradiación) generada por los iones en la matriz, debido a la alta excitación electrónica generada por estos iones.^{102,225} Como prueba, la elongación de nanopartículas metálicas usando SHIs ha sido estudiada para nanopartículas de cobalto implantadas en sílice e irradiadas con yodo,⁵⁵ nanopartículas de oro implantadas en capas planas de sílice e irradiadas con iones de silicio⁵⁶ y cobre⁵⁷ y nanopartículas de platino formadas por síntesis de haces de iones en sílice irradiada con iones de oro.⁵⁸ Recientemente, hay bastantes trabajos que reportan el uso de iones pesados de alta energía para elongar nanopartículas de plata,^{59,60} oro,⁶¹⁻⁶⁴ zinc,^{65,66} y níquel.⁶⁷

Desafortunadamente, la física que explica la transformación de esfera a rodillo no ha sido completamente entendida, incluso si ha sido ampliamente estudiada^{68,69,226} y se han propuesto algunos modelos fenomenológicos.^{70,71} Una de las principales causas de este desconocimiento es la falta de información durante los estados intermedios de

deformación. En esta tesis, utilizamos resultados obtenidos mediante medidas de transmitancia *in situ* para estudiar la formación de nano-rodillos alineados de plata durante la irradiación con SHIs. Las muestras de nanopartículas de plata prácticamente esféricas embebidas en sílice fueron obtenidas por implantación con iones de plata a 2 MeV, seguidas de un recocido. Estas muestras fueron irradiadas con iones de Br a 40 MeV y las esferas fueron transformadas en nano-filamentos con su eje mayor alineado en la dirección del haz de iones. El LSPR de la nanopartícula de plata es muy intenso y su división de modos, causada por la deformación, puede ser detectado en el espectro de absorción con una sensibilidad elevada. Por tanto, ajustando el espectro a un modelo teórico, somos capaces de determinar la variación en la relación de aspecto como función de la fluencia, ϕ .

Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas por microscopia de transmisión de electrones (TEM) y espectroscopia de absorción óptica (OAS). El espectro de absorción óptica de los experimentos fue ajustado usando el método de la matriz de transición (T-matrix),¹⁴⁹ y la información estructural fue extraída de estos ajustes. El espectro simulado reproduce con gran exactitud los resultados experimentales. Las simulaciones de dinámica molecular reprodujeron los estados iniciales de la irradiación, obteniendo una muy buena aproximación de los resultados obtenidos a partir del ajuste al espectro óptico.

7.2. Resultados y discusión

7.2.1. Experimentos

En la Figura 7.1a se muestran algunos de los espectros ópticos medidos experimentalmente. Se observa como el pico del LSPR se divide en dos modos con el progreso de la irradiación. Así, uno de los picos se desplaza ligeramente hacia la región del rojo mientras que el otro va hacia el del azul. Este comportamiento indica la elongación gradual de algunas de las nanopartículas de plata en la muestra. Para llevar a cabo una mejor cuantificación, hemos realizado un ajuste basándonos en los métodos descritos previamente de todos los espectros medidos (alrededor de 10000 en 30 minutos de irradiación). En la Figura 7.1b se muestra un ajuste típico, como puede verse, la calidad de los ajustes es muy buena y proporcionan información cuantitativa sobre la geometría de los nano-rodillos, así como de la concentración.

Figura 7.1: (a) Espectro óptico experimental elegido para ilustrar la aparición y evolución del segundo modo del LSPR al aumentar la fluencia de irradiación. (b) Ajuste típico para un espectro experimental utilizando el modelo descrito en ..., mostramos los parámetros obtenidos en el ajuste (r_v , ϵ , $\sigma(\epsilon)$ y la contribución de esferoides y esferas al espectro óptico total).⁹²

En la Figura 7.2 se muestran los resultados obtenidos de los ajustes. Observamos 4 regiones bien diferenciadas por la evolución de las nanopartículas como función de la fluencia:

- Región I, hasta $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, está caracterizada por un incremento monótono de la relación de aspecto y la media de los radios de los esferoides. Lo último es indicativo de una maduración de Ostwald producida por la irradiación. Este comportamiento puede ser explicado si consideramos que la energía depositada por el ion incidente es capaz de destruir pequeñas partículas y, posteriormente, sus átomos constituyentes son absorbidos por otras más grandes.¹⁷⁴ Una consecuencia de este proceso es la reducción en la concentración de esferas y esferoides representada en la Figura 7.2b porque las partículas más grandes absorben a las más pequeñas, aumentando su tamaño. Esta región es la más interesante desde un punto de vista de la fabricación de nano-rodillos embebidos y, consecuentemente, la mayoría de los estudios recientes han sido desarrollados exclusivamente para este régimen de irradiación.^{55,70,174,227,228} Sin embargo, la evolución cinética del conjunto de nanopartículas continua para mayores fluencias.

- Región II, hasta $1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, la relación de aspecto continúa incrementándose con el progreso de la irradiación pero el radio promedio de los esferoides se reduce considerablemente. Esta tendencia indica que las partículas más grandes pueden disolverse ante la irradiación, probablemente debido a la acumulación de daño generado por numerosos impactos. Los átomos disueltos se reagrupan en nuevas partículas que, dependiendo del tamaño, pueden elongarse a su vez. Por esta razón la concentración de esferas y esferoides se incrementa de nuevo con el progreso de la irradiación.
- Región III, hasta $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, la reducción del radio promedio continúa pero la relación de aspecto promedio se reduce a un valor muy próximo a 1. Es importante indicar que esto no significa que todos los rodillos hayan desaparecido, como indica el incremento en la desviación estándar de la relación de aspecto (Figura 7.2b) en esta región. No obstante, el número de rodillos grandes es ligeramente menor que en las regiones I y II. La explicación más realista es que incluso los rodillos más grandes son destruidos en la región III, y ellos se reconstruyen en nanopartículas esféricas más pequeñas.
- Región IV, fluencias por encima de $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, el espectro óptico permanece prácticamente constante, lo que significa que la evolución de las nanopartículas ha alcanzado un *plateau*. Esto no implica que permanezcan constantes, sino que las nanopartículas esféricas restantes son tan pequeñas que el ion incidente las destruye y se reconstruyen en partículas de tamaño similar.

Figura 7.2: Parámetros geométricos y de composición de un conjunto de nanopartículas como función de la fluencia, obtenidos del ajuste al espectro óptico. Los parámetros son (a) el radio de las esferas pequeñas (r_s , fijado), el radio de la esfera de volumen equivalente al esferoide (r_v) y la relación de aspecto promedio (ϵ) de los rodillos grandes, (b) la concentración de esferas y rodillos y la desviación estándar de la distribución de relaciones de aspecto. El área cian representa, aproximadamente, la región de "elongación pura" que será utilizada para comparar con los resultados de MD.⁹²

En resumen, la elongación de las nanopartículas (al menos en este régimen de irradiación) no es un proceso de impacto único. Es una compleja competición entre deformación, disolución y maduración de Ostwald. El ajuste del espectro óptico solo es capaz de medir los átomos de plata formando nanopartículas y este siempre es próximo a la fluencia experimental ($5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$); lo que indica una baja disolución. Esto

significa que (i) casi ningún átomo está disuelto en la matriz y (ii) el modelo es muy bueno para determinar el número total de partículas. Por lo tanto, el número total de partículas es reducido en la región I (apoyado por la maduración Ostwald) y se incrementa en la región II (confirmado por la disolución de partículas más grandes que se reconstruyen en otras más pequeñas). Es importante indicar que la división entre "esferoides" y "esferas" solo tiene sentido en la región I y II porque más allá de este punto los "esferoides" tienen una relación de aspecto cercana a uno.

Figura 7.3: Micrografías de baja magnificación extraídas con HAADF-TEM mostrando las nanopartículas producidas por la implantación de plata en sílice (a), tras la irradiación con iones de Br a 40 MeV y fluencias de $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (b) y $1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (c). En las Figura 7.3 (b) y (c) el ion de Br incide paralelo a la dirección de elongación de la nanopartícula.

En la Figura 7.3 mostramos micrografías de HAADF-TEM de baja magnificación de una sección eficaz para una muestra similar antes y después de la irradiación con fluencias de $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ y $1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Esto refuerza los resultados obtenidos por espectro óptico. Podemos observar que la muestra inicial solo contiene nanopartículas esféricas (Figura 7.3a) pero tras la irradiación con una fluencia de $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (Figura 7.3b) la elongación es claramente apreciable. Sin embargo, si la muestra es irradiada con una mayor fluencia (por ejemplo, a $1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) algunas partículas son destruidas o altamente modificadas (Figura 7.3c). Las imágenes de TEM muestran (Figura 7.3b) que el diámetro menor de las nanopartículas elongadas es muy similar en todas ellas, independientemente del tamaño total de la nanopartícula. Este efecto que no está presente en nuestras muestras, es consecuencia de la irradiación con SHIs y está relacionado con el radio de la traza generada.⁷¹ En otras palabras, el eje menor de los nano-rodillos no puede ser menor que el radio de la traza producido por los iones en la matriz, el cual está alrededor de 3.8 nm en nuestras muestras.¹²⁹ Esto implica que las nanopartículas más pequeñas que dicho tamaño no puedan elongarse y justifica la inclusión de partículas esféricas pequeñas en nuestro modelo.

7.2.2. Análisis mediante dinámica molecular

Para entender mejor el proceso de elongación de las nanopartículas realizamos un estudio con dinámica molecular de la evolución de nanopartículas de plata embebidas en una matriz de sílice para múltiples impactos. Los resultados obtenidos son representados en la Figura 7.4, es evidente que cada ion induce una pequeña elongación y solo el efecto acumulado de varios iones puede producir nano-rodillos con una mayor relación de aspecto. Iones con un poder de frenado mayor generan una mayor elongación con un único impacto; pero incluso en este caso son necesarios varios impactos para generar un rodillo con una relación de aspecto considerable.⁶⁹ Las simulaciones de MD nos permiten entender los mecanismos físicos detrás de la elongación de las nanopartículas.

Figura 7.4: Evolución de las nanopartículas de plata embebidas en sílice tras 75 ps de la deposición de la energía en un cilindro caliente de radio $a = 3.5$ nm orientado su eje con la dirección vertical y 75 ps de relajación con una fuerza de fricción de Langevin, como se describe en el apartado 3.3.1, del Capítulo 3.

Las simulaciones fueron ejecutadas para un poder de frenado electrónico de 8 keV/nm. Cada imagen muestra una visión donde se ha extraído media caja de sílice dejando la nanopartícula intacta en el caso inicial y tras recibir un número de impactos indicado en la parte inferior.

La Figura 7.5 muestra los primeros 75 ps de la evolución temporal de la temperatura, la presión y la densidad atómica para un ion de $S_e = 8$ keV/nm y un radio del cilindro caliente $a = 3.5$ nm, sin la presencia de la fuerza de fricción de Langevin (evolución "normal"). En la columna 1, observamos que tras la deposición de la energía, la temperatura de la sílice mantiene un comportamiento muy similar al descrito en el Capítulo 5. Por otro lado, la temperatura de la plata sufre una serie de cambios bruscos en los primeros picosegundos dada su alta conductividad frente a la de la sílice, generándose una onda de choque. Cuando la onda alcanza la interfase nanopartícula-sílice solo una fracción de la energía transportada puede ser disipada hacia la sílice; por tanto, la mayor parte de la energía regresa al centro de la nanopartícula. Este proceso dura unos pocos ciclos hasta que la onda es amortiguada, momento en el que la temperatura decae uniformemente con el paso del tiempo. Esto origina un fuerte contraste entre ambas temperaturas, teniendo un núcleo con un valor superior a 15000 K para la plata en 11 ps (pasado un tiempo de la amortiguación) mientras que la sílice tiene un valor en torno a los 2000 K. La columna 2, muestra como en el instante inicial la nanopartícula se encuentra compactada por la acción de la sílice, que impide la difusión de los átomos de plata y la mantiene unida. Tras la deposición de energía, se produce una enorme tensión de expansión en la interfase (en torno a 2.5 GPa para $S_e = 8$ keV/nm) correspondiente a la onda de choque generada en la plata. Esta onda rebota hacia el interior generando un esfuerzo de expansión continuo del interior (superior a 5 GPa) que se reduce hacia el exterior de la nanopartícula, y cuyo valor se va reduciendo progresivamente con el tiempo. Por otro lado, la sílice inicialmente

compactada, bloqueando el desplazamiento de la plata; sufre una expansión brusca por la energía recibida y rápidamente recupera ese esfuerzo de compactación sobre la plata que se incrementa con el tiempo. Por último, la columna 3 muestra las variaciones en densidad atómica, donde vemos en ambos casos que, tras la deposición de energía, se produce un desplazamiento colectivo de los átomos hacia el exterior de la traza caliente. Posteriormente, los átomos de plata repelidos por la sílice y dada su mayor movilidad regresan en masa hacia el interior, recuperando una evolución similar a la inicial con el paso del tiempo. Los átomos de sílice más lentos se desplazan más gradualmente hacia el interior al irse enfriándose. La fuerte expansión observada en los átomos de plata, intentando en todo momento escapar y diluirse en la sílice y en contraposición, la fuerte compactación y repulsión por parte de la sílice es la única causa de esta elongación final. El desplazamiento colectivo de los átomos causado por el incremento térmico generado por el ion libera esta tensión en la región de la traza sobre la plata produciendo, dada la mayor movilidad de esta, un desplazamiento longitudinal en la dirección de la irradiación. Este desplazamiento es muy pequeño dado el rápido enfriamiento del sistema y la recuperación del sistema de tensiones inicial, que bloquea el proceso; no obstante, con cada nuevo impacto este se repite y se produce cada vez un ligero aumento de la elongación. El efecto acumulado de múltiples iones resulta en una elongación significativa, como se muestra en la Figura 7.4.

Alcanzados los 75 ps el sistema mantiene una evolución sin grandes variaciones en la posición de los átomos, manteniendo un valor de la elongación estable; no obstante, la temperatura y las tensiones existentes son demasiado elevadas. Esto es irrelevante si solo queremos estudiar el efecto de un impacto; pero resulta perjudicial al analizar múltiples impactos. Debido a la mala transmisión de calor existente en la interfase plata-sílice una relajación normal requeriría de tiempos muy largos, en torno a los 500 ps, por lo que hemos acelerado el proceso mediante una fuerza de fricción de Langevin en 4 pasos descrita en el apartado 3.3.1, del Capítulo 3. La evolución temporal en temperatura, presión y densidad de los siguientes 75 ps del caso anterior quedan representados en la Figura 7.6. Observamos que la evolución térmica es similar a la observada en el último paso de la Figura 7.5 a 75 ps, simplemente que va siendo acelerada con fuertes cambios al variar el factor de retardo de Langevin, alcanzando un valor de 300 K en el instante final. Las tensiones en la sílice quedaron completamente relajadas en el sistema anterior y durante esta evolución solo sufren pequeñas variaciones. No obstante, la plata sufre una variación brusca causada por el rápido descenso de la temperatura que genera un esfuerzo de compactación causado por la contracción térmica, hasta alcanzar un valor próximo a 0 en el instante final. Finalmente, observamos como la densidad permanece invariante en ambos casos demostrando la estabilidad o el punto de equilibrio alcanzado en la evolución anterior.

Figura 7.5: Evolución temporal de la temperatura (columna 1), presión (columna 2) y la densidad atómica (columna 3) para las simulaciones de dinámica molecular de la irradiación con iones de poder de frenado electrónico $S_e = 8 \text{ keV/nm}$ de una muestra de sílice con una nanopartícula de plata de radio inicial 6.5 nm embebida, utilizando un cilindro caliente de radio $a = 3.5 \text{ nm}$, en los primeros 75 ps sin acción de la fuerza de fricción de Langevin (ver apartado 3.3.1, del Capítulo 3). Indicamos el comportamiento en cilíndricas para los átomos de plata (fila 1), los átomos de sílice (fila 2) y para el conjunto (fila 3).

La comparación entre los resultados experimentales y la dinámica molecular no puede llevarse a cabo directamente. Es necesario ajustar el espectro óptico con el modelo y las simulaciones de MD obteniendo los parámetros geométricos de los nano-rodillos como función de la fluencia y el número de impactos, respectivamente. Para conocer el número de impactos que afectan a una nanopartícula para una fluencia dada, debemos multiplicar esta por un área. Uno podría estar tentado de usar la sección transversal de la partícula, pero esto nos llevaría a un resultado erróneo puesto que un ion que justo roce el borde de la partícula seguramente no produciría una elongación apreciable. Por tanto, para hacer la conversión asumimos que la traza del ion (3.8 nm en este caso¹²⁹) debe, al menos, superponerse con el eje mayor de la nanopartícula. Esto implica que el área efectiva para que se origine elongación es igual a la sección de la traza (región blanca en la Figura 7.7a). Un punto adicional a considerar en las simulaciones de MD es que una partícula aislada no puede presentar maduración de Ostwald. Por tanto, hemos restringido nuestra comparativa a la región de "elongación pura"; esto es, donde solo es significativo el efecto de la elongación (en la región cian de la Figura 7.2a).

Figura 7.6: Evolución temporal de la temperatura (columna 1), presión (columna 2) y la densidad atómica (columna 3) para las simulaciones de dinámica molecular de la irradiación con iones de poder de frenado electrónico $S_e = 8$ keV/nm de una muestra de sílice con una nanopartícula de plata de radio inicial 6.5 nm embebida, utilizando un cilindro caliente de radio $a = 3.5$ nm, para los 75 ps de evolución rápida, con acción de la fuerza de fricción de Langevin (ver apartado 3.3.1, del Capítulo 3). Indicamos el comportamiento en cilíndricas para los átomos de plata (fila 1), los átomos de sílice (fila 2) y para el conjunto (fila 3).

En la Figura 7.7b se muestra la relación de aspecto experimental como función del número de impactos para bajas fluencias (iconos sólidos). Esta se compara con las simulaciones de MD llevadas para 3 valores diferentes del poder de frenado electrónico y hasta 10 impactos (porque los resultados experimentales indican que la maduración de Ostwald llega a ser importante pasado este punto). Los experimentos presentan un $S_e = 7.24$ keV/nm en la superficie. Excepto para los primeros impactos, coinciden los experimentos y la curva correspondiente a un valor teórico de $S_e = 7$ keV/nm, lo cual es reseñable considerando el gran número de aproximaciones tenidas en cuenta. Los primeros impacto son reproducidos por las simulaciones de $S_e = 6$ keV/nm pero con toda probabilidad esto se debe a que el ajuste es muy complicado para relaciones de aspecto bajas, puesto que los dos modos del LSPR están solapados. Así, estamos convencidos de que este resultado está probablemente más relacionado con una limitación del ajuste que con un efecto físico real.

Figura 7.7: (a) Representación esquemática de la región de la nanopartícula donde el impacto de un ion produciría una elongación significativa. (b) Evolución de la relación de aspecto como función del número de impactos. Los símbolos huecos representan los resultados de MD y los símbolos rellenos los resultados experimentales.⁹²

7.3. Conclusiones

En este capítulo hemos mostrado que las técnicas ópticas son una herramienta excelente para el estudio *in situ* de la elongación de nanopartículas plasmónicas irradiadas con SHIs, debido a la fuerte dependencia del LSPR con la forma y el tamaño de la partícula. La precisión en la geometría obtenida de los ajustes del espectro óptico es muy alta, especialmente para relaciones de aspecto mayores a 1.5, que es cuando pueden distinguirse claramente los dos modos del LSPR. Además, estas medidas pueden dar información extremadamente detallada sobre la cinética de todo el proceso de elongación. Basándonos en los resultados obtenidos de muestras de sílice con nanopartículas de plata embebidas irradiadas con Br a 40 MeV, hemos concluido que la elongación final de la nanopartícula depende de un complejo proceso en el que compiten la deformación en traza aislada, la difusión y la maduración de Ostwald. Los resultados ópticos han sido comparados con imágenes de TEM y simulaciones de MD, obteniendo una muy buena reproducibilidad en ambos casos. El nivel de detalle obtenido para la cinética no tiene precedentes. Gracias a las medidas llevadas a cabo en este trabajo han sido identificadas 4 regiones mientras que todos los trabajos previos se han centrado en la primera región. Por tanto, esperamos que con los datos reportados en este trabajo sea más fácil desarrollar modelos teóricos capaces de representar exhaustivamente la evolución total de la cinética para nanopartículas irradiadas con SHIs.

CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES, IMPLICACIONES Y TRABAJO FUTURO

Conclusiones

Esta tesis presenta los resultados obtenidos con un modelo atomístico validado con experimentos en distintos materiales ópticos, sílice, cuarzo y nanopartículas de plata embebidas en sílice, sometidos a irradiación iónica en el régimen de frenado electrónico. Las principales conclusiones del trabajo son:

- Los potenciales interatómicos y la metodología desarrollada han dado lugar a un modelo atomístico basado en dinámica molecular clásica capaz de reproducir la evolución de la irradiación iónica en régimen de alta excitación electrónica de acuerdo a las rigurosas validaciones realizadas con datos experimentales.
- El modelo explica la formación de trazas permanentes de radio nanométrico en sílice y cuarzo de densidad superior a la del material virgen, resultante del aumento neto de átomos en el volumen de la traza, pero con una estructura compleja donde aparece un núcleo muy poco denso, debido al movimiento colectivo inicial de átomos con alta energía cinética. Además, explica la formación de centros de color como la consecuencia de la ruptura de enlaces y la imperfecta reconstrucción de la red debido al enfriamiento ultra-rápido.
- En superficie, además, se observa un marcado fenómeno de eyección de átomos cercanos a la superficie y cuya energía cinética es suficientemente elevada. Esto da lugar a una marcada emisión de átomos (*sputtering electrónico*). Además, debido a un efecto de fluencia se explica la acumulación de átomos alrededor de la zona de eyección lo que provoca la aparición de nanocráteres en la superficie.
- La elongación de nanopartículas de plata embebidas en matriz de sílice es un fenómeno complejo en el que compiten la deformación producida por el impacto de un ion individual, la maduración de Ostwald y la difusión atómico. Los resultados de las simulaciones permiten entender el efecto de la matriz caliente (estado inicial de formación de traza en sílice) y hacer predicciones prácticas respecto a la influencia del número de impactos necesarios para optimizar la elongación con vistas a aplicaciones tecnológicas.
- El hecho de que la dinámica molecular clásica sea capaz de reproducir cuantitativamente una amplia variedad de experimentos de irradiación muestra que en muchos casos los efectos permanentes son consecuencia de la evolución de la red atómica más que de los detalles finos relativos a la deposición de energía en el sistema electrónico.
- Más allá de su carácter predictivo, el modelo atomístico permite entender un buen número de fenómenos que tienen lugar durante la evolución de la red: movimiento

colectivo de átomo, ruptura de enlaces, termalización, enfriamiento ultra-rápido por efectiva disipación térmica, aparición de gradientes de presión que contribuyen a la reconstrucción de la red. El resultado en la zona de la traza es un estado metaestable a medio camino entre el gran desorden inicial producido por la deposición de energía y el de la red relajada. La imperfecta reconstrucción de la red durante el enfriamiento ultra-rápido da lugar a los cambios observados en sílice y cuarzo (densidad, concentración de centros de color y morfología superficial) y en nanopartículas de plata (deformación permanente).

Implicaciones y trabajo futuro

En parte, el trabajo llevado a cabo en esta tesis está motivado por la necesidad de entender el efecto de la irradiación iónica en régimen de frenado electrónico sobre sílice, ya que en una planta de potencia se espera irradiación con iones rápidos y generación de átomos energéticos en retroceso (PKAs) como consecuencia de la llegada de neutrones de 14 MeV. Es particularmente importante el caso de ópticas finales para plantas de fusión láser con blanco directo basadas en lentes de transmisión. En este caso se dependerá de sistemas de mitigación de iones para evitar la irradiación iónica, los cuales, pueden ser poco eficaces para el frenado de los iones más energéticos, precisamente los que depositan su energía en el régimen de frenado electrónico. Es decir, en caso de mitigación parcial de iones las lentes finales se verán sometidas a irradiación en el régimen de frenado electrónico. De los resultados de la tesis podemos concluir que el umbral para una efectiva emisión superficial de átomos mediante excitación electrónica no se verá superado en condiciones realistas. Sin embargo, para flujos iónicos suficientemente altos, tanto la formación de centros de color como la compactación superficial serán inevitables a no ser que las lentes se mantengan a temperaturas elevadas. Esta temperatura debe superar 800 K para que la aniquilación de centros de color sea eficiente. Respecto a la temperatura de recocido para evitar la compactación, la incertidumbre es mayor pues depende de la respuesta plástica del material, la cual, da lugar a efectos a tiempos largos de consecuencias potencialmente dañinas. De hecho en un trabajo paralelo a la tesis, hemos demostrado que la irradiación produce un flujo plástico que afectará a la región superficial produciendo inhomogeneidades y cambios en el índice de refracción que puedan afectar a la capacidad del sistema óptico para enfocar correctamente el láser. Además, existen dos efectos colaterales a la generación masiva de daño mediante irradiación iónica: por un lado, los defectos generados pueden interaccionar con especies ligeras (hidrógeno, helio) dando lugar a aumentos considerables de la tensión interna y por otro, los defectos pueden afectar a la transmisión láser, maximizando de paso el daño en el componente de sílice. Por todos estos motivos y a falta de experimentos dedicados para cualificación de componentes, parece recomendable optar por esquemas de mitigación total de iones, aunque pueden parecer sobredimensionados para evitar la llegada de una fracción mínima de iones energéticos. Será esencial dedicar esfuerzos futuros a campañas experimentales acompañadas de simulaciones detalladas para entender estos procesos bajo condiciones realistas de irradiación.

En caso de usarse dispositivos basados en nanopartículas plasmónicas en plantas de fusión será necesario evitar la llegada de iones rápidos a las nanopartículas para evitar su cambio de forma. Esto resulta sencillo, pues la irradiación iónica es poco penetrante por lo que bastará situar las nanopartículas ligeramente alejadas de la superficie. Sin embargo, no será tan sencillo evitar la generación de átomos energéticos en retroceso en las inmediaciones de las nanopartículas como consecuencia de la llegada de neutrones.

Tales PKAs pueden tener un efecto similar al de la irradiación iónica, modificando la forma de las nanopartículas y a la larga empeorando la calidad de los dispositivos. En el caso extremo, del uso de nanopartículas en lentes finales, la irradiación neutrónica será inevitable e intensa lo que condicionará el tiempo de vida de las nanopartículas. Además, la elevada temperatura a la que deberán operar esas lentes limita considerablemente la ventana operacional. En concreto, el uso de nanopartículas elongadas, y en especial de plata, se verá comprometido, pues la elevada temperatura da lugar a un cambio de forma espontáneo hacia la situación más estable, la esfera. Por otro lado, la irradiación iónica en régimen de frenado electrónico de nanopartículas esféricas de plata en sílice puede considerarse un método eficaz para síntesis de nanopartículas elongadas alineadas que proporcionan una gran anisotropía a las propiedades ópticas del medio. En este sentido, el trabajo de simulación desarrollado en la tesis resulta ser una contribución importante para entender el mecanismo de elongación y optimizar el método de síntesis. La aplicación de la metodología desarrollada en esta tesis para el estudio de otros sistemas plasmónicos sometidos a distintos tipos de irradiación tiene grandes garantías de éxito y sin duda proporcionará resultados relevantes en diversos campos tecnológicos.

PUBLICACIONES, CONFERENCIAS Y OTROS TRABAJS

Estancias en el extranjero

- Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina

Duración: 1 de febrero de 2014 a 1 de junio de 2014

Supervisor: Profesor Eduardo Bringa

Logros: Desarrollo de un potencial de interacción interatómica para estudiar la sílice con nanopartículas metálicas embebidas con la modificación de interacciones de corto alcance. Modificación de las interacciones de corto alcance para el potencial BKS en cuarzo.

Publicaciones

- Permanent modifications in silica produced by ion-induced high electronic excitation: experiments and atomistic simulations, A. Rivera, J. Olivares, **A. Prada**, M. L. Crespillo, M. J. Caturla, E. Bringa, J. M. Perlado, O. Peña-Rodríguez, Scientific Reports en revisión.

Descrito en Capítulo 5

- Molecular dynamics simulation of surface phenomena due to high electronic excitation ion irradiation in amorphous silica, **A. Prada**, M. Bailly-Grandvaux, E. Bringa, M. J. Caturla, J. M. Perlado, O. Peña-Rodríguez, A. Rivera. Para enviar a Journal of Nuclear Materials.

Descrito en Capítulo 6.

- Understanding the ion-induced elongation of silver nanoparticles embedded in silica, O. Peña-Rodríguez, **A. Prada**, J. Olivares, A. Oliver, L. Rodríguez-Fernández, H. G. Silva-Pereyra, E. Bringa, J. M. Perlado, A. Rivera, Scientific Reports 7, 922 (2017).

Descrito en Capítulo 7.

- Mechanical response to swift ion irradiation-induced nano-tracks in silica, A.R. Páramo, F. Sordo, D. Garoz, O. Peña-Rodríguez, **A. Prada**, J. Olivares, M. L. Crespillo, J. M. Perlado, A. Rivera, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 352 (2015) 145-147.

Apoyado en datos del Capítulo 5.

- Evolution of silica surface density under ion irradiation, A. R. Páramo, F. Sordo, O. Peña-Rodríguez, **A. Prada**, J. Olivares, M. L. Crespillo, J. M. Perlado, A. Rivera. Enviado a Journal of Nuclear Materials.

Apoyado en datos del Capítulo 5.

- A multiscale approach to defect evolution in tungsten under helium irradiation, G. Valles, A. L. Cazalilla, C. González, J. Martín-Bragado, **A. Prada**, R. Iglesias, J. M. Perlado, A. Rivera, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 352 (2015) 100-103.
- Femtosecond laser-controlled reshaping of gold nanorods into colloids with ultra-narrow localized surface plasmon resonances. G. González-Rubio, P. Díaz-Núñez, A. Rivera, **A. Prada**, G. Tardajos, J. González-Izquierdo, L. Bañares, P. Llombart, L. G. Macdowell, L. M. Liz-Marzán, O. Peña-Rodríguez, A. Guerrero-Martínez. Science en revisión.

Conferencias

- 11th Symposium of the Fusion Nuclear Technology (ISFNT-11), Barcelona (España), 16 al 20 de septiembre de 2013

Tailoring the optical properties of silica irradiated with swift heavy ions. **A. Prada**, J. Olivares, O. Peña-Rodríguez, J. Manzano-Santamaría, M. Crespillo, F. Agulló-López, A. Rivera. Presentación en póster.

- European Materials Research Society (E-MRS), 2014 Spring Meeting, Lille (Francia), 26 al 30 de mayo de 2014.

Atomistic simulations of ion irradiation-induced nanotracks. **A. Prada**, J. Olivares, O. Peña-Rodríguez, M. Bailly-Grandvaux, M. J. Caturla, E. Bringa, J. M. Perlado, A. Rivera. Presentación oral.

- Computer Simulation of Radiation Effects in Solids (COSIRES) conferece, 2014, Alicante (España), 8 al 13 de junio de 2014.

Simulation of tracks in silica with embedded silver nanoparticles. **A. Prada**, E. Bringa, A. Rivera, O. Peña-Rodríguez, J. M. Perlado. Presentación oral.

Optical properties of silica irradiated with swift heavy ions. O. Peña-Rodríguez, P. Díaz Núñez, A. Rivera, **A. Prada**, M. Crespillo, J. M. Perlado, J. Olivares. Presentación oral.

From ion irradiation-induced high electronic excitation in silica to permanent modification in structural, optical and mechanical properties. A.

Rivera, J. Olivares, **A. Prada**, O. Peña-Rodríguez, P. Díaz, A. R. Páramo, M. J. Caturla, E. Bringa, T. Apostolova, J. M. Perlado. Presentación oral.

- SPIE Optics + Optoelectronics, Praga (República Checa), 13 al 16 de abril de 2015.

Simulation of ion irradiation in optical materials. **A. Prada**, A. Rivera, J. Olivares, M. L. Crespillo, M. J. Caturla, E. Bringa, O. Peña-Rodríguez, J. M. Perlado. Presentación oral.

- Industriales Research Meeting (IRM 16), ETSII-UPM, Madrid (España), 20 de Abril de 2016.

Atomistic simulations of optical materials under irradiation for nuclear fusion power plants. **A. Prada**, E. Bringa, M. J. Caturla, J. M. Perlado, A. Rivera. Presentación en póster.

- Computer Simulation of Radiation Effects in Solids (COSIRES) conferece, 2016, Loughboroug (Reino Unido), 19 al 24 de junio de 2016.

Ion irradiation-induced high electronic excitation in silica: bulk and surface analysis by means of atomistic simulations. **A. Prada**, M. Bailly-Granvaux, E. Bringa, M. J. Caturla, J. M. Perlado, O. Peña-Rodríguez, J. Olivares, M. L. Crespillo, A. Rivera. Presentación oral.

Molecular dynamics simulation of embedded silver nano-particles in silica: elongation analysis. **A. Prada**, E. Bringa, O. Peña-Rodríguez, J. M. Perlado, A. Rivera. Presentación en póster.

- Industriales Research Meeting (IRM 17), ETSII-UPM, Madrid (España), 4 y 5 de Abril de 2017.

Elongation of metallic nanoparticles embedded in a dielectric matrix produced by irradiation with swift heavy ions. **A. Prada**, O. Peña-Rodríguez, J. Olivares, A. Oliver, L. Rodríguez-Fernández, E. Bringa, J. M. Perlado, A. Rivera. Presentación oral y póster.

In situ monitoring and modeling the optical properties of silica irradiated with swift heavy ions. P. Díaz-Núñez, O. Peña-Rodríguez, A. R. Páramo, **A. Prada**, A. Rivera, F. Sordo, J. M. Perlado, M. Crespillo, J. Olivares. Presentación en póster.

- 19th International Conference on Radiation Effects in Insulators (REI-19), Versailles (Francia), 2 al 7 de julio de 2017.

Understanding the ion-induced elongation of silver nanoparticles embedded in silica. O. Peña-Rodríguez, **A. Prada**, J. Olivares, A. Oliver, L.

Rodríguez-Fernández, E. Bringa, J. M. Perlado, A. Rivera. Presentación oral.

In situ monitoring the surface density kinetics of silica irradiated with swift heavy ions. P. Díaz-Núñez, A. R. Páramo, O. Peña-Rodríguez, M. L. Crespillo, F. Sordo, **A. Prada**, J. M. Perlado, A. Rivera, J. Olivares. Presentación oral.

Cursos

- Materiales avanzados bajo irradiación y su desarrollo en fusión y fisión nuclear. El papel de la ICTS Techno-Fusión, UPM, La Granja de San Ildefonso (España), 6 y 7 de Julio de 2011
- Simulación computacional de sistemas de Fusión Nuclear: integración de modelos en Techno-Fusión, UPM, La Granja de San Ildefonso (España), 11 y 12 de Julio de 2012
- Curso de Programación aplicada sobre C/C++, ETSII-UPM, Madrid (España), 25 de septiembre al 9 de octubre de 2012
- Application of Electronics in Plasma Physics, Erasmus Intensive Programme, APPEPLA 2012, Rethymno, Creta (Grecia), 16 al 27 de Julio de 2012
- Asignatura: "Introducción a las simulaciones en ciencias básicas", impartida por E. Bringa, M. del Pópolo, E. Millán, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNCuyo, Mendoza (Argentina), del 1 de febrero al 1 de junio de 2014.

BIBLIOGRAFÍA

¹ D. Garoz, R. González-Arrabal, R. Juárez, J. Álvarez, J. Sanz, J.M. Perlado, and A. Rivera, Nucl. Fusion **53**, 013010 (2013).

² J.L. Bourgade, A.E. Costley, R. Reichle, E.R. Hodgson, W. Hsing, V. Glebov, M. Decreton, R. Leeper, J.L. Leray, M. Dentan, T. Hutter, A. Moroño, D. Eder, W. Shmayda, B. Brichard, J. Baggio, L. Bertalot, G. Vayakis, M. Moran, T.C. Sangster, L. Vermeeren, C. Stoeckl, S. Girard, and G. Pien, Rev. Sci. Instrum. **79**, 10F304 (2008).

³ K.Y. Vukolov, Fusion Eng. Des. **84**, 1961 (2009).

⁴ D.V. Orlinski, Plasma Devices Oper. **9**, 173 (2001).

⁵ J. Alvarez, R. Gonzalez-Arrabal, A. Rivera, E. Del Rio, D. Garoz, E.R. Hodgson, F. Tabares, R. Vila, and M. Perlado, Fusion Eng. Des. **86**, 1762 (2011).

⁶ A. Moroño and E.R. Hodgson, J. Nucl. Mater. **258**, 1889 (1998).

⁷ G. Vayakis, E.R. Hodgson, V. Voitsenya, and C.I. Walker, Fusion Sci. Technol. **53**, 699 (2008).

⁸ P. Martin, A. Moroño, and E.R. Hodgson, J. Nucl. Mater. **307–311**, Part 2, 1260 (2002).

⁹ A.V. Gorbunov, N.V. Klassen, D.V. Orlinski, and K.Y. Vukolov, Fusion Eng. Des. **74**, 815 (2005).

¹⁰ B. Le Garrec, S. Atzeni, D. Batani, L. Gizzi, X. Ribeyre, G. Schurtz, A. Schiavi, K. Ertel, J. Collier, C. Edwards, M. Perlado, J.J. Honrubia, and B. Rus, in (2011), p. 79160F–79160F–13.

¹¹ A.R. Páramo, F. Sordo, D. Garoz, B.L. Garrec, J.M. Perlado, and A. Rivera, Nucl. Fusion **54**, 123019 (2014).

¹² A. Bayramian, S. Aceves, T. Anklam, K. Baker, E. Bliss, C. Boley, A. Bullington, J. Caird, D. Chen, R. Deri, M. Dunne, A. Erlandson, D. Flowers, M. Henesian, J. Latkowski, K. Manes, W. Molander, E. Moses, T. Piggott, S. Powers, S. Rana, S. Rodriguez, R. Sawicki, K. Schaffers, L. Seppala, M. Spaeth, S. Sutton, and S. Telford, Fusion Sci. Technol. **60**, 28 (2011).

¹³ A. Rivera, D. Garoz, R. Juárez, J. Alvarez, R. González-Arrabal, and J.M. Perlado, in *SPIE LASE* (International Society for Optics and Photonics, 2011), p. 79160S–79160S.

¹⁴ A.R. Raffray, L. El-Guebaly, G. Federici, D. Haynes, F. Najmabadi, D. Petti, and A.-I. TEAM, Fusion Sci. Technol. **46**, 417 (2004).

¹⁵ F. Najmabadi, A.R. Raffray, A.-I. Team, S.I. Abdel-Khalik, L. Bromberg, L.A. El-Guebaly, D. Goodin, D. Haynes, J. Latkowski, W. Meier, R. Moore, S. Neff, C.L. Olson, J. Perkins, D. Petti, R. Petzoldt, D.V. Rose, W.M. Sharp, P. Sharpe, M.S. Tillack, L. Waganer, D.R. Welch, M. Yoda, S.S. Yu, and M. Zaghloul, Fusion Sci. Technol. **46**, 401 (2004).

¹⁶ J.F. Latkowski, R.P. Abbott, S. Aceves, T. Anklam, A.W. Cook, J. DeMuth, L. Divol, B. El-Dasher, J.C. Farmer, D. Flowers, M. Fratoni, T. Heltemes, J. Kane, K.J. Kramer, R. Kramer, A. Lafuente, G.A. Loosmore, K.R. Morris, G.A. Moses, B. Olson, C. Pantano, S. Reyes, M. Rhodes, R. Sawicki, H. Scott, M. Tabak, and S. Wilks, Fusion Sci. Technol. **60**, 54 (2011).

¹⁷ O.A. Hurricane, D.A. Callahan, D.T. Casey, P.M. Celliers, C. Cerjan, E.L. Dewald, T.R. Dittrich, T. Döppner, D.E. Hinkel, L.F.B. Hopkins, J.L. Kline, S. Le Pape, T. Ma, A.G. MacPhee, J.L. Milovich, A. Pak, H.-S. Park, P.K. Patel, B.A. Remington, J.D. Salmonson, P.T. Springer, and R. Tommasini, Nature **506**, 343 (2014).

¹⁸ Properties of fused silica -

https://www.heraeus.com/en/hqs/fused_silica_quartz_knowledge_base/properties/prope

rties.aspx

- ¹⁹ C.D. Marshall, J.A. Speth, and S.A. Payne, *J. Non-Cryst. Solids* **212**, 59 (1997).
- ²⁰ J.P. Blanchard and R. Raffray, *Fusion Sci. Technol.* **52**, 440 (2007).
- ²¹ M.M. Jakas, E.M. Bringa, and R.E. Johnson, *Phys. Rev. B* **65**, 165425 (2002).
- ²² D. Huang, P.M. Alsing, T. Apostolova, and D.A. Cardimona, *Phys. Rev. B* **71**, 045204 (2005).
- ²³ N.A. Medvedev, A.E. Volkov, N.S. Shcheblanov, and B. Rethfeld, *Phys. Rev. B* **82**, 125425 (2010).
- ²⁴ E.G. Gamaly, S. Juodkazis, K. Nishimura, H. Misawa, B. Luther-Davies, L. Hallo, P. Nicolai, and V.T. Tikhonchuk, *Phys. Rev. B* **73**, 214101 (2006).
- ²⁵ P. Kluth, C.S. Schnohr, O.H. Pakarinen, F. Djurabekova, D.J. Sprouster, R. Giulian, M.C. Ridgway, A.P. Byrne, C. Trautmann, and D.J. Cookson, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 175503 (2008).
- ²⁶ C. Rotaru, F. Pawlak, N. Khalfaoui, C. Dufour, J. Perrière, A. Laurent, J.P. Stoquert, H. Lebius, and M. Toulemonde, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **272**, 9 (2012).
- ²⁷ M. Toulemonde, W.J. Weber, G. Li, V. Shutthanandan, P. Kluth, T. Yang, Y. Wang, and Y. Zhang, *Phys. Rev. B* **83**, 054106 (2011).
- ²⁸ M. Ma, X. Chen, K. Yang, X. Yang, Y. Sun, Y. Jin, and Z. Zhu, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **268**, 67 (2010).
- ²⁹ A. Benyagoub, S. Löffler, M. Rammensee, S. Klaumünzer, and G. Saemann-Ischenko, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **65**, 228 (1992).
- ³⁰ A. Benyagoub and M. Toulemonde, *J. Mater. Res.* **30**, 1529 (2015).
- ³¹ J. Manzano, J. Olivares, F. Agulló-López, M.L. Crespillo, A. Moroño, and E. Hodgson, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **268**, 3147 (2010).
- ³² O. Peña-Rodríguez, J. Manzano-Santamaría, J. Olivares, A. Rivera, and F. Agulló-López, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **277**, 126 (2012).
- ³³ A. Rivera, A. Méndez, G. García, J. Olivares, J.M. Cabrera, and F. Agulló-López, *J. Lumin.* **128**, 703 (2008).
- ³⁴ R.L. Fleischer, P.B. Price, and R.M. Walker, *J. Appl. Phys.* **36**, 3645 (1965).
- ³⁵ C. Dufour, A. Audouard, F. Beuneu, J. Dural, J.P. Girard, A. Hairie, M. Levalois, E. Paumier, and M. Toulemonde, *J. Phys. Condens. Matter* **5**, 4573 (1993).
- ³⁶ G. Szenes, *Phys. Rev. B* **51**, 8026 (1995).
- ³⁷ N. Itoh, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **135**, 175 (1998).
- ³⁸ F. Agulló-López, C.R.A. Catlow, and P.D. Townsend, *Point Defects in Materials* (Academic Press, London; San Diego, 1988).
- ³⁹ S. Klaumünzer, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **225**, 136 (2004).
- ⁴⁰ G. Schiwietz, K. Czerski, M. Roth, F. Staufenbiel, and P.L. Grande, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **225**, 4 (2004).
- ⁴¹ M. Toulemonde, W. Assmann, C. Dufour, A. Meftah, F. Studer, C. Trautmann, in *Ion Beam Sci. Solved Unsolved Probl.*, 1^a (Peter Sigmund, Copenhagen, 2006), p. 32.
- ⁴² M. Backman, F. Djurabekova, O.H. Pakarinen, K. Nordlund, Y. Zhang, M. Toulemonde, and W.J. Weber, *J. Phys. Appl. Phys.* **45**, 505305 (2012).
- ⁴³ J. Zhang, M. Lang, R.C. Ewing, R. Devanathan, W.J. Weber, and M. Toulemonde, *J. Mater. Res.* **25**, 1344 (2010).

-
- ⁴⁴ O.J. Tucker, D.S. Ivanov, L.V. Zhigilei, R.E. Johnson, and E.M. Bringa, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **228**, 163 (2005).
- ⁴⁵ O.H. Pakarinen, F. Djurabekova, K. Nordlund, P. Kluth, and M.C. Ridgway, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **267**, 1456 (2009).
- ⁴⁶ F. Mota, M.J. Caturla, J.M. Perlado, A. Ibarra, M. León, and J. Mollá, J. Nucl. Mater. **367**, 344 (2007).
- ⁴⁷ H.M. Urbassek, H. Kafemann, and R.E. Johnson, Phys. Rev. B **49**, 786 (1994).
- ⁴⁸ E.M. Bringa and R.E. Johnson, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **143**, 513 (1998).
- ⁴⁹ E.M. Bringa, R.E. Johnson, and M. Jakas, Phys. Rev. B **60**, 15107 (1999).
- ⁵⁰ E.M. Bringa and R.E. Johnson, Phys. Rev. Lett. **88**, 165501 (2002).
- ⁵¹ D. Schwen and E.M. Bringa, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **256**, 187 (2007).
- ⁵² D.J. de Aberasturi, A.B. Serrano-Montes, and L.M. Liz-Marzán, Adv. Opt. Mater. **3**, 602 (2015).
- ⁵³ S.A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer, New York, NY, 2007).
- ⁵⁴ M.R. Shcherbakov, T.V. Dolgova, and A.A. Fedyanin, in *Nanoscale Appl. Inf. Energy Syst.*, edited by A. Korkin and D.J. Lockwood (Springer New York, New York, NY, 2013), pp. 41–75.
- ⁵⁵ C. D’Orléans, J.P. Stoquert, C. Estournès, C. Cerruti, J.J. Grob, J.L. Guille, F. Haas, D. Muller, and M. Richard-Plouet, Phys. Rev. B **67**, 220101 (2003).
- ⁵⁶ J.J. Penninkhof, T. van Dillen, S. Roorda, C. Graf, A. van Blaaderen, A.M. Vredenberg, and A. Polman, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **242**, 523 (2006).
- ⁵⁷ J.-M. Lamarre, Z. Yu, C. Harkati, S. Roorda, and L. Martinu, Thin Solid Films **479**, 232 (2005).
- ⁵⁸ R. Giuliani, P. Kluth, L.L. Araujo, D.J. Sprouster, A.P. Byrne, D.J. Cookson, and M.C. Ridgway, Phys. Rev. B **78**, 125413 (2008).
- ⁵⁹ V.S.K. Chakravadhanula, Y.K. Mishra, V.G. Kotnur, D.K. Avasthi, T. Strunskus, V. Zaporotchenko, D. Fink, L. Kienle, and F. Faupel, Beilstein J. Nanotechnol. **5**, 1419 (2014).
- ⁶⁰ S. Wolf, J. Rensberg, A. Johannes, R. Thomae, F. Smit, R. Neveling, M. Moodley, T. Bierschenk, M. Rodriguez, B. Afra, S.B. Hasan, C. Rockstuhl, M. Ridgway, K. Bharuth-Ram, and C. Ronning, Nanotechnology **27**, (2016).
- ⁶¹ D.P. Datta, Y. Takeda, H. Amekura, M. Sasase, and N. Kishimoto, Appl. Surf. Sci. **310**, 164 (2014).
- ⁶² E.A. Dawi, W.M. ArnoldBik, R. Ackermann, and F.H.P.M. Habraken, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **384**, 86 (2016).
- ⁶³ A. Slablab, T.J. Isotalo, J. Mäkitalo, L. Turquet, P.-E. Coulon, T. Niemi, C. Ulysse, M. Kociak, D. Mailly, G. Rizza, and M. Kauranen, Sci. Rep. **6**, 37469 (2016).
- ⁶⁴ P.-E. Coulon, J. Amici, M.-C. Clochard, V. Khomenkov, C. Dufour, I. Monnet, C. Grygiel, S. Perruchas, C. Ulysse, L. Largeau, and G. Rizza, Sci. Rep. **6**, 21116 (2016).
- ⁶⁵ H. Amekura, S. Mohapatra, U.B. Singh, S.A. Khan, P.K. Kulriya, N. Ishikawa, N. Okubo, and D.K. Avasthi, Nanotechnology **25**, 435301 (2014).
- ⁶⁶ H. Amekura, K. Kono, N. Okubo, and N. Ishikawa, Phys. Status Solidi B **252**, 165 (2015).
- ⁶⁷ D. Sarker, S. Bhattacharya, S. Ghosh, and P. Srivastava, Acta Mater. **121**, 37 (2016).
- ⁶⁸ B. Afra, M.D. Rodriguez, C. Trautmann, O.H. Pakarinen, F. Djurabekova, K. Nordlund, T. Bierschenk, R. Giuliani, M.C. Ridgway, G. Rizza, N. Kirby, M.
-

-
- Toulemonde, and P. Kluth, J. Phys. Condens. Matter **25**, 045006 (2013).
- ⁶⁹ A.A. Leino, O.H. Pakarinen, F. Djurabekova, K. Nordlund, P. Kluth, and M.C. Ridgway, Mater. Res. Lett. **2**, 37 (2014).
- ⁷⁰ K. Awazu, X. Wang, M. Fujimaki, J. Tominaga, S. Fujii, H. Aiba, Y. Ohki, and T. Komatsubara, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **267**, 941 (2009).
- ⁷¹ M.C. Ridgway, R. Giulian, D.J. Sprouster, P. Kluth, L.L. Araujo, D.J. Llewellyn, A.P. Byrne, F. Kremer, P.F.P. Fichtner, G. Rizza, H. Amekura, and M. Toulemonde, Phys. Rev. Lett. **106**, 095505 (2011).
- ⁷² J. Olivares, G. García, A. García-Navarro, F. Agulló-López, O. Caballero, and A. García-Cabañes, Appl. Phys. Lett. **86**, 183501 (2005).
- ⁷³ J. Olivares, A. García-Navarro, A. Méndez, F. Agulló-López, G. García, A. García-Cabañes, and M. Carrascosa, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **257**, 765 (2007).
- ⁷⁴ R. Spohr, *Ion Tracks and Microtechnology: Principles and Applications* (Reimar Spohr, 1990).
- ⁷⁵ M. Toulemonde, C. Trautmann, E. Balanzat, K. Hjort, and A. Weidinger, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **216**, 1 (2004).
- ⁷⁶ R. Sanz, J. Jensen, A. Johansson, M. Skupinski, G. Possnert, M. Boman, M. Hernandez-Vélez, M. Vazquez, and K. Hjort, Nanotechnology **18**, 305303 (2007).
- ⁷⁷ J. Jensen, M. Skupinski, K. Hjort, and R. Sanz, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **266**, 3113 (2008).
- ⁷⁸ M.L. Crespillo, M. Otto, A. Munoz-Martin, J. Olivares, F. Agulló-López, M. Seibt, M. Toulemonde, and C. Trautmann, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **267**, 1035 (2009).
- ⁷⁹ F. Agulló-López, A. Climent-Font, Á. Muñoz-Martín, J. Olivares, and A. Zucchiatti, Prog. Mater. Sci. **76**, 1 (2016).
- ⁸⁰ T. Gischkat, H. Hartung, F. Schrepel, E.B. Kley, A. Tünnermann, and W. Wesch, Microelectron. Eng. **86**, 910 (2009).
- ⁸¹ J.-H. Zollondz and A. Weidinger, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **225**, 178 (2004).
- ⁸² P.D. Townsend, P.J. Chandler, and L. Zhang, *Optical Effects of Ion Implantation* (Cambridge University Press, 2006).
- ⁸³ W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T.D. de la Rubia, L.W. Hobbs, C. Kinoshita, H. Matzke, A.T. Motta, M. Nastasi, E.K.H. Salje, E.R. Vance, and S.J. Zinkle, J. Mater. Res. **13**, 1434 (1998).
- ⁸⁴ R.C. Ewing, W. Lutze, and W.J. Weber, J. Mater. Res. **10**, 243 (1995).
- ⁸⁵ A. Meldrum, L.A. Boatner, and R.C. Ewing, Phys. Rev. Lett. **88**, (2001).
- ⁸⁶ F. Brandstätter, A. Brack, P. Baglioni, C.S. Cockell, R. Demets, H.G.M. Edwards, G. Kurat, G.R. Osinski, J.M. Pillinger, C.-A. Roten, and S. Sancisi-Frey, Planet. Space Sci. **56**, 976 (2008).
- ⁸⁷ E. Punzón-Quijorna, V. Sánchez-Vaquero, Á. Muñoz-Noval, M.J. Pérez-Roldán, R.J. Martín-Palma, F. Rossi, A. Climent-Font, M. Manso-Silván, J.P.G. Ruiz, and V. Torres-Costa, Nanoscale Res. Lett. **7**, 396 (2012).
- ⁸⁸ U. Amaldi and G. Kraft, Rep. Prog. Phys. **68**, 1861 (2005).
- ⁸⁹ O. Jäkel, C. Granja, C. Leroy, and I. Stekl, AIP Conf. Proc. **958**, 70 (2007).
- ⁹⁰ D. Jimenez-Rey, O. Peña-Rodríguez, J. Manzano-Santamaría, J. Olivares, A. Muñoz-Martin, A. Rivera, and F. Agulló-López, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **286**, 282 (2012).
- ⁹¹ J. Manzano-Santamaría, J. Olivares, A. Rivera, O. Peña-Rodríguez, and F. Agulló-
-

-
- López, Appl. Phys. Lett. **101**, 154103 (2012).
- ⁹² O. Peña-Rodríguez, A. Prada, J. Olivares, A. Oliver, L. Rodríguez-Fernández, H.G. Silva-Pereyra, E. Bringa, J.M. Perlado, and A. Rivera, Sci. Rep. **7**, 922 (2017).
- ⁹³ J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, and J.P. Biersack, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **268**, 1818 (2010).
- ⁹⁴ F. Seitz, Discuss. Faraday Soc. **5**, 271 (1949).
- ⁹⁵ F. Agulló-López, A. Mendez, G. García, J. Olivares, and J.M. Cabrera, Phys. Rev. B **74**, (2006).
- ⁹⁶ D. Lesueur and A. Dunlop, Radiat. Eff. Defects Solids **126**, 163 (1993).
- ⁹⁷ null Schiwietz, null Grande, null Skogvall, null Biersack, null Köhrbrück, null Sommer, null Schmoldt, null Goppelt, null Kádár, null Ricz, and null Stettner, Phys. Rev. Lett. **69**, 628 (1992).
- ⁹⁸ M.P.R. Waligorski, R.N. Hamm, and R. Katz, Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part Nucl. Tracks Radiat. Meas. **11**, 309 (1986).
- ⁹⁹ A. García Navarro, (2007).
- ¹⁰⁰ C. Dufour, V. Khomenkov, G. Rizza, and M. Toulemonde, J. Phys. Appl. Phys. **45**, 065302 (2012).
- ¹⁰¹ M. Toulemonde, W. Assmann, and C. Trautmann, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **379**, 2 (2016).
- ¹⁰² A. Meftah, F. Brisard, J.M. Costantini, E. Dooryhee, M. Hage-Ali, M. Hervieu, J.P. Stoquert, F. Studer, and M. Toulemonde, Phys. Rev. B **49**, 12457 (1994).
- ¹⁰³ M. Toulemonde, J.M. Costantini, C. Dufour, A. Meftah, E. Paumier, and F. Studer, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **116**, 37 (1996).
- ¹⁰⁴ F. Agulló-López, G. García, and J. Olivares, J. Appl. Phys. **97**, 093514 (2005).
- ¹⁰⁵ M.T. Robinson, Radiat. Eff. Defects Solids **null**, 3 (1994).
- ¹⁰⁶ M.T. Robinson and I.M. Torrens, Phys. Rev. B **9**, 5008 (1974).
- ¹⁰⁷ J.F. Ziegler, J.P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon, 1985).
- ¹⁰⁸ T. Pang, *An Introduction to Computational Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2006).
- ¹⁰⁹ Fernando Mota García, *Estudio Mediante Dinámica Molecular de La Generación Y Movilidad de Defectos En Sílice Amorfa Bajo Irradiación: Mecanismos a Alta Energía Y En Presencia de Hidrógeno* (2008).
- ¹¹⁰ L.P. Dávila, M.-J. Caturla, A. Kubota, B. Sadigh, T. Díaz de la Rubia, J.F. Shackelford, S.H. Risbud, and S.H. Garofalini, Phys. Rev. Lett. **91**, 205501 (2003).
- ¹¹¹ S.M. Foiles, M.I. Baskes, and M.S. Daw, Phys. Rev. B **33**, 7983 (1986).
- ¹¹² E.B. Webb and S.H. Garofalini, J. Chem. Phys. **101**, 10101 (1994).
- ¹¹³ B.P. Feuston and S.H. Garofalini, J. Chem. Phys. **89**, 5818 (1988).
- ¹¹⁴ S.K. Sundaram and E. Mazur, Nat. Mater. **1**, 217 (2002).
- ¹¹⁵ A. Meftah, M. Djebara, N. Khalfaoui, and M. Toulemonde, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **146**, 431 (1998).
- ¹¹⁶ E.M. Bringa and R.E. Johnson, Surf. Sci. **451**, 108 (2000).
- ¹¹⁷ E.M. Bringa, R.E. Johnson, and L. Dutkiewicz, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **152**, 267 (1999).
- ¹¹⁸ F. Valencia, J.D. Mella, R.I. González, M. Kiwi, and E.M. Bringa, Carbon **93**, 458 (2015).
- ¹¹⁹ D. Schwen, E. Bringa, J. Krauser, A. Weidinger, C. Trautmann, and H. Hofsäss, Appl. Phys. Lett. **101**, 113115 (2012).
- ¹²⁰ L. Koči, E.M. Bringa, D.S. Ivanov, J. Hawreliak, J. McNaney, A. Higginbotham, L.V. Zhitilei, A.B. Belonoshko, B.A. Remington, and R. Ahuja, Phys. Rev. B **74**,
-

- (2006).
- ¹²¹ D.S. Ivanov and L.V. Zhigilei, Appl. Phys. A **79**, 977 (2004).
 - ¹²² C. Racles, A. Nistor, and M. Cazacu, Cent. Eur. J. Chem. **11**, 1689 (2013).
 - ¹²³ T. Watanabe, H. Fujiwara, H. Noguchi, T. Hoshino, and I. Ohdomari, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L366 (1999).
 - ¹²⁴ T. Watanabe, D. Yamasaki, K. Tatsumura, and I. Ohdomari, Appl. Surf. Sci. **234**, 207 (2004).
 - ¹²⁵ B. Dünweg and W. Paul, Int. J. Mod. Phys. C **2**, 817 (1991).
 - ¹²⁶ N. Grønbech-Jensen and O. Farago, Mol. Phys. **111**, 983 (2013).
 - ¹²⁷ T. Schneider and E. Stoll, Phys. Rev. B **17**, 1302 (1978).
 - ¹²⁸ J. Manzano-Santamaría, J. Olivares, A. Rivera, and F. Agulló-López, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **272**, 271 (2012).
 - ¹²⁹ O. Peña-Rodríguez, M.L. Crespillo, P. Díaz-Núñez, J.M. Perlado, A. Rivera, and J. Olivares, Opt. Mater. Express **6**, 734 (2016).
 - ¹³⁰ K. Taniguchi, M. Tanaka, C. Hamaguchi, and K. Imai, J. Appl. Phys. **67**, 2195 (1990).
 - ¹³¹ E. Dehan, P. Temple-Boyer, R. Henda, J.J. Pedroviejo, and E. Scheid, Thin Solid Films **266**, 14 (1995).
 - ¹³² K. Vedam and P. Limsuwan, J. Chem. Phys. **69**, 4772 (1978).
 - ¹³³ W. Rzdokiewicz and A. Panas, Acta Phys. Pol. A **116**, s92 (2009).
 - ¹³⁴ W. Rzdokiewicz and A. Panas, J. Phys. Conf. Ser. **181**, 012035 (2009).
 - ¹³⁵ A. Rivera, M.L. Crespillo, J. Olivares, G. García, and F. Agulló-López, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **268**, 2249 (2010).
 - ¹³⁶ OVITO - The Open Visualization Tool - <https://www.ovito.org>
 - ¹³⁷ N. Matsunami, M. Sataka, and A. Iwase, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **193**, 830 (2002).
 - ¹³⁸ N. Matsunami, M. Sataka, A. Iwase, and S. Okayasu, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **209**, 288 (2003).
 - ¹³⁹ W.M. Arnoldbik, N. Tomozeiu, and F.H.P.M. Habraken, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **203**, 151 (2003).
 - ¹⁴⁰ W. Assmann, M. Toulemonde, and C. Trautmann, Sputtering Part. Bombard. **401** (2007).
 - ¹⁴¹ S. Roorda, T. van Dillen, A. Polman, C. Graf, A. van Blaaderen, and B.J. Kooi, Adv. Mater. **16**, 235 (2004).
 - ¹⁴² V. Rodríguez-Iglesias, O. Peña-Rodríguez, H.G. Silva-Pereyra, L. Rodríguez-Fernández, G. Kellermann, J.C. Cheang-Wong, A. Crespo-Sosa, and A. Oliver, J. Phys. Chem. C **114**, 746 (2010).
 - ¹⁴³ G. Pacchioni, L. Skuja, and D.L. Griscom, *Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology* (Springer, 2000).
 - ¹⁴⁴ H. Hosono, K. Kajihara, T. Suzuki, Y. Ikuta, L. Skuja, and M. Hirano, Solid State Commun. **122**, 117 (2002).
 - ¹⁴⁵ L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono, and K. Kajihara, Phys. Status Solidi C **2**, 15 (2005).
 - ¹⁴⁶ M. León, P. Martín, A. Ibarra, and E.R. Hodgson, J. Nucl. Mater. **386**, 1034 (2009).
 - ¹⁴⁷ CMAM Home - <http://www.cmam.uam.es/>
 - ¹⁴⁸ V. Rodríguez-Iglesias, O. Peña-Rodríguez, H.G. Silva-Pereyra, L. Rodríguez-Fernández, J.C. Cheang-Wong, A. Crespo-Sosa, J.A. Reyes-Esqueda, and A. Oliver, Opt. Lett. **35**, 703 (2010).
 - ¹⁴⁹ M.I. Mishchenko, L.D. Travis, and A.A. Lacis, *Scattering, Absorption, and*

-
- Emission of Light by Small Particles* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2002).
- ¹⁵⁰ O. Peña, L. Rodríguez-Fernández, V. Rodríguez-Iglesias, G. Kellermann, A. Crespo-Sosa, J.C. Cheang-Wong, H.G. Silva-Pereyra, J. Arenas-Alatorre, and A. Oliver, *Appl. Opt.* **48**, 566 (2009).
 - ¹⁵¹ P.B. Johnson and R.W. Christy, *Phys. Rev. B* **6**, 4370 (1972).
 - ¹⁵² J. Nocedal, *Math. Comput.* **35**, 773 (1980).
 - ¹⁵³ R. Byrd, P. Lu, J. Nocedal, and C. Zhu, *SIAM J. Sci. Comput.* **16**, 1190 (1995).
 - ¹⁵⁴ K. Nordlund, N. Runeberg, and D. Sundholm, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **132**, 45 (1997).
 - ¹⁵⁵ N. Juslin, P. Erhart, P. Träskelin, J. Nord, K.O.E. Henriksson, K. Nordlund, E. Salonen, and K. Albe, *J. Appl. Phys.* **98**, 123520 (2005).
 - ¹⁵⁶ X.-M. Qin, T.-H. Gao, W.-J. Yan, X.-T. Guo, and Q. Xie, *J. Mol. Struct.* **1061**, 19 (2014).
 - ¹⁵⁷ X.-M. Bai and B.P. Uberuaga, *Philos. Mag.* **92**, 1469 (2012).
 - ¹⁵⁸ L.V. Woodcock, C.A. Angell, and P. Cheeseman, *J. Chem. Phys.* **65**, 1565 (1976).
 - ¹⁵⁹ B.W.H. van Beest, G.J. Kramer, and R.A. van Santen, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1955 (1990).
 - ¹⁶⁰ A. Carré, J. Horbach, S. Ispas, and W. Kob, *Europhys. Lett.* **82**, 17001 (2008).
 - ¹⁶¹ J. Samela, K. Nordlund, V.N. Popok, and E.E.B. Campbell, *Phys. Rev. B* **77**, 075309 (2008).
 - ¹⁶² A. Kubota, M.-J. Caturla, J. Stolken, and M. Feit, *Opt. Express* **8**, 611 (2001).
 - ¹⁶³ F. Mota, M.J. Caturla, J.M. Perlado, J. Mollá, and A. Ibarra, *J. Nucl. Mater.* **386**, 75 (2009).
 - ¹⁶⁴ D. Timpel, K. Scheerschmidt, and S.H. Garofalini, *J. Non-Cryst. Solids* **221**, 187 (1997).
 - ¹⁶⁵ B. Coluzzi and P. Verrocchio, *J. Chem. Phys.* **116**, 3789 (2002).
 - ¹⁶⁶ E. La Nave, H.E. Stanley, and F. Sciortino, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 035501 (2002).
 - ¹⁶⁷ O.H. Pakarinen, F. Djurabekova, and K. Nordlund, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **268**, 3163 (2010).
 - ¹⁶⁸ F. Djurabekova, M. Backholm, M. Backman, O.H. Pakarinen, J. Keinonen, K. Nordlund, T.-R. Shan, B.D. Devine, and S.B. Sinnott, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **268**, 3095 (2010).
 - ¹⁶⁹ D. Wolf, P. Keblinski, S.R. Phillpot, and J. Eggebrecht, *J. Chem. Phys.* **110**, 8254 (1999).
 - ¹⁷⁰ C.J. Fennell and J.D. Gezelter, *J. Chem. Phys.* **124**, 234104 (2006).
 - ¹⁷¹ Ag - EAM Potentials - <https://sites.google.com/site/eampotentials/Ag>
 - ¹⁷² L. Baia, M. Baia, W. Kiefer, J. Popp, and S. Simon, *Chem. Phys.* **327**, 63 (2006).
 - ¹⁷³ F. Singh, J.C. Pivin, D. Dimova-Malisnovska, and J.P. Stoquert, *J. Phys. Appl. Phys.* **44**, 325101 (2011).
 - ¹⁷⁴ F. Singh, S. Mohapatra, J.P. Stoquert, D.K. Avasthi, and J.C. Pivin, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **267**, 936 (2009).
 - ¹⁷⁵ A.A. Leino, O.H. Pakarinen, F. Djurabekova, and K. Nordlund, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **282**, 76 (2012).
 - ¹⁷⁶ D.A. Young, *Nature* **182**, 375 (1958).
 - ¹⁷⁷ S. Klaumünzer, M. Hou, and G. Schumacher, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 850 (1986).
 - ¹⁷⁸ G. Fuchs, F. Studer, E. Balanzat, D. Groult, M. Toulemonde, and J.C. Jousset, *EPL Europhys. Lett.* **3**, 321 (1987).
 - ¹⁷⁹ F. Studer, M. Hervieu, J.-M. Costantini, and M. Toulemonde, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **122**, 449 (1997).
 - ¹⁸⁰ Errol P. EerNisse, *J. Appl. Phys.* **45**, 167 (1974).
-

- ¹⁸¹ M. Toulemonde, S. Bouffard, and F. Studer, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **91**, 108 (1994).
- ¹⁸² null Meftah, null Brisard, null Costantini, null Hage-Ali, null Stoquert, null Studer, and null Toulemonde, Phys. Rev. B Condens. Matter **48**, 920 (1993).
- ¹⁸³ A. Meftah, J.M. Costantini, N. Khalfaoui, S. Boudjadar, J.P. Stoquert, F. Studer, and M. Toulemonde, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **237**, 563 (2005).
- ¹⁸⁴ Z.G. Wang, C. Dufour, B. Cabeau, J. Dural, G. Fuchs, E. Paumier, F. Pawlak, and M. Toulemonde, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **107**, 175 (1996).
- ¹⁸⁵ W. Primak and R. Kampwirth, J. Appl. Phys. **39**, 5651 (1968).
- ¹⁸⁶ R.A. Devine, IEEE Trans. Nucl. Sci. **41**, 452 (1994).
- ¹⁸⁷ A.R. Páramo, F. Sordo, O. Peña-Rodríguez, A. Prada, J. Olivares, M.L. Crespillo, J.M. Perlado, and A. Rivera, J. Nucl. Mater. Rev. (2017).
- ¹⁸⁸ Y. Cherednikov, S.N. Sun, and H.M. Urbassek, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **315**, 313 (2013).
- ¹⁸⁹ K.M. Gibbs, W.L. Brown, and R.E. Johnson, Phys. Rev. B **38**, 11001 (1988).
- ¹⁹⁰ M. Toulemonde, W. Assmann, C. Trautmann, and F. Grüner, Phys. Rev. Lett. **88**, (2002).
- ¹⁹¹ S. Zhao and J. Xue, Carbon **93**, 169 (2015).
- ¹⁹² L.A. Vlasukova, F.F. Komarov, V.N. Yuvchenko, W. Wesch, E. Wendler, A.Y. Didyk, V.A. Skuratov, and S.B. Kislitsin, Vacuum **105**, 107 (2014).
- ¹⁹³ X. Yu, Z. Chang, P.B. Corkum, and S. Lei, Opt. Lett. **39**, 5638 (2014).
- ¹⁹⁴ M.E. Shaheen, J.E. Gagnon, and B.J. Fryer, Laser Phys. **24**, 106102 (2014).
- ¹⁹⁵ M. Beuve, N. Stolterfoht, M. Toulemonde, C. Trautmann, and H.M. Urbassek, Phys. Rev. B **68**, 125423 (2003).
- ¹⁹⁶ S. Sugden, C.J. Sofield, and M.P. Murrell, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **67**, 569 (1992).
- ¹⁹⁷ Y. Qiu, J.E. Griffith, W.J. Meng, and T.A. Tombrello, Radiat. Eff. **70**, 231 (1983).
- ¹⁹⁸ H. Rothard, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **146**, 1 (1998).
- ¹⁹⁹ H. Rothard, M. Jung, J.-P. Grandin, B. Gervais, M. Caron, A. Billebaud, A. Clouvas, R. Wünsch, C. Thierfelder, and K.-O. Groeneveld, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **125**, 35 (1997).
- ²⁰⁰ H. Rothard, A. Billebaud, M. Chevallier, A. Clouvas, B. Gervais, J.-P. Grandin, M. Jung, and R. Wünsch, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **115**, 284 (1996).
- ²⁰¹ H. Rothard, C. Caraby, A. Cassimi, B. Gervais, J.-P. Grandin, P. Jardin, M. Jung, A. Billebaud, M. Chevallier, K.-O. Groeneveld, and others, Phys. Rev. A **51**, 3066 (1995).
- ²⁰² H. Rothard, J. Schou, P. Koschar, and K.-O. Groeneveld, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **69**, 154 (1992).
- ²⁰³ K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, and G.C. Schatz, J. Phys. Chem. B **107**, 668 (2003).
- ²⁰⁴ R.D. Averitt, S.L. Westcott, and N.J. Halas, JOSA B **16**, 1824 (1999).
- ²⁰⁵ L. Montaña-Priede, O. Peña-Rodríguez, A. Rivera, A. Guerrero-Martínez, and U. Pal, Nanoscale **8**, 14836 (2016).
- ²⁰⁶ J. Li, M.M. Hossain, B. Jia, D. Buso, and M. Gu, Opt. Express **18**, 4491 (2010).
- ²⁰⁷ S. Nie and S.R. Emory, Science **275**, 1102 (1997).
- ²⁰⁸ A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, and W. Akemann, J. Phys. Condens. Matter **4**,

- 1143 (1992).
- ²⁰⁹ J. Lakowicz, *Plasmonics* **1**, 5 (2006).
- ²¹⁰ P. Christopher, H. Xin, A. Marimuthu, and S. Linic, *Nat. Mater.* **11**, 1044 (2012).
- ²¹¹ J.N. Anker, W.P. Hall, O. Lyandres, N.C. Shah, J. Zhao, and R.P. Van Duyne, *Nat. Mater.* **7**, 442 (2008).
- ²¹² K.-S. Lee and M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **110**, 19220 (2006).
- ²¹³ N.G. Khlebtsov and L.A. Dykman, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **111**, 1 (2010).
- ²¹⁴ C. Loo, A. Lin, L. Hirsch, M.-H. Lee, J. Barton, N. Halas, J. West, and R. Drezek, *Technol. Cancer Res. Treat.* **3**, 33 (2004).
- ²¹⁵ G. Baffou and R. Quidant, *Laser Photonics Rev.* **7**, 171 (2013).
- ²¹⁶ H.A. Atwater and A. Polman, *Nat. Mater.* **9**, 205 (2010).
- ²¹⁷ S. Linic, P. Christopher, and D.B. Ingram, *Nat. Mater.* **10**, 911 (2011).
- ²¹⁸ Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee, and C.R.C. Wang, *J. Phys. Chem. B* **101**, 6661 (1997).
- ²¹⁹ A. Guerrero-Martínez, J. Pérez-Juste, E. Carbo-Argibay, G. Tardajos, and L.M. Liz-Marzán, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 9484 (2009).
- ²²⁰ S. Link, M.B. Mohamed, and M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **103**, 3073 (1999).
- ²²¹ J. Perezjuste, I. Pastorizasantos, L. Lizmarzan, and P. Mulvaney, *Coord. Chem. Rev.* **249**, 1870 (2005).
- ²²² A. Oliver, J.C. Cheang-Wong, J. Roiz, L. Rodriguez-Fernández, J.M. Hernández, A. Crespo-Sosa, and E. Muñoz, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **191**, 333 (2002).
- ²²³ F. Gonella, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **166**, 831 (2000).
- ²²⁴ E. Borsella, M.A. Garcia, G. Mattei, C. Maurizio, P. Mazzoldi, E. Cattaruzza, F. Gonella, G. Battaglin, A. Quaranta, and F. D'Acapito, *J. Appl. Phys.* **90**, 4467 (2001).
- ²²⁵ X.H. Xiao, F. Ren, J.B. Wang, C. Liu, and C.Z. Jiang, *Mater. Lett.* **61**, 4435 (2007).
- ²²⁶ A.A. Leino, F. Djurabekova, and K. Nordlund, *Eur. Phys. J. B* **87**, 1 (2014).
- ²²⁷ C. D'Orléans, J.P. Stoquert, C. Estournès, J.J. Grob, D. Muller, J.L. Guille, M. Richard-Plouet, C. Cerruti, and F. Haas, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **216**, 372 (2004).
- ²²⁸ K. Awazu, X. Wang, M. Fujimaki, J. Tominaga, H. Aiba, Y. Ohki, and T. Komatsubara, *Phys. Rev. B* **78**, 054102 (2008).