



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS  
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD ZACATENCO

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA

SECCIÓN ELECTRÓNICA DEL ESTADO SÓLIDO

**“Fabricación y Caracterización de Semiconductores Nano-estructurados”**

TESIS

Que presenta

**ANGÉLICA GUADALUPE HERNÁNDEZ ZANABRIA**

Para obtener el grado de

**DOCTORA EN CIENCIAS**

**EN LA ESPECIALIDAD DE  
INGENIERÍA ELÉCTRICA**

**Director de la Tesis:  
DR. IOURI KOUDRIAVTSEV**

Ciudad de México

Diciembre, 2017

## **AGRADECIMIENTOS AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA**

En primer lugar, quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), del gobierno mexicano por proporcionarme una beca escolar y los recursos para desarrollar mis estudios de Doctorado que culminan con la presentación de esta tesis de grado.

## **AGRADECIMIENTOS**

Gracias al CINVESTAV y en especial a la Sección de Electrónica del Estado Sólido por brindarme la oportunidad de estudiar un posgrado.

Un agradecimiento especial para mi Director de tesis, el Dr. Yuriy Kudriavtsev quien en todo momento me ha brindado su apoyo, guía y dirección. Gracias por su paciencia, su orientación, sus valiosos consejos, sus enseñanzas, su disposición y sobre todo muchas gracias por compartir conmigo su conocimiento. Ha sido para mí, de gran alegría y orgullo tenerlo como mentor.

A los miembros de mi jurado: Dr. Ramón Peña Sierra, Dr. Alejandro Ávila García, Dr. Salvador Gallardo Hernández y Dr. Ventura Rodríguez Lugo, gracias por el tiempo que invirtieron en la revisión de esta tesis de Doctorado, así como también por el esfuerzo para mejorarla a través de sus comentarios y sugerencias. Gracias por su contribución invaluable.

Gracias al Dr. Víctor Manuel Sánchez Reséndiz por permitirme utilizar su laboratorio y también al Dr. Arturo Escobosa Echavarría por las discusiones de resultados que tuvimos.

Gracias a la M. en C. María Georgina Ramírez Cruz y al Ing. Miguel Ángel Avendaño Ibarra por su ayuda en el manejo de los recursos del laboratorio. Gracias al M. en C. Adolfo Tavera Fuentes por realizar las mediciones de fotoluminiscencia y difracción de rayos X y también al Técnico en Investigación Daniel Benito Ramírez González por instruirme en el uso y manejo de substancias químicas. Gracias al personal administrativo: Yesenia Cervantes Aguirre y Erika Serrano Andrade por su apoyo. También gracias a la Dra. María de la Luz Olvera, jefa de la SEES.

A mi madre y hermana, infinitas gracias por su apoyo y amor incondicionales y por ayudarme incansablemente y estar a mi lado a pesar de todo. A mi amado esposo Karthik por creer en mí, por su apoyo, paciencia y orientación, y también por su ayuda en la realización de las ilustraciones de este trabajo utilizando su gran creatividad. Gracias a mis compañeros por su apoyo y su amistad, a Carlos Alberto Hernández, Alma Sofía Arreola, Rosario Herrera, Jacob Morales, Gerardo Tornez y Srikanth Chakaravarthy.

## RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo el estudio de la interacción de iones de baja energía ( $\leq 30$  keV) con semiconductores y sus aplicaciones en nano-electrónica. El estudio se concentró específicamente en dos de las consecuencias que resultan de la interacción entre un haz de iones y un sólido: la implantación iónica y el "nano-patterning".

Para realizar estos estudios, se utilizaron como iones primarios  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{Bi}_n^+$  y  $\text{Si}^+$ . La configuración de la fuente de bismuto permite utilizar un haz de iones poliatómico que consiste en clústeres de iones de  $\text{Bi}_1^+$ ,  $\text{Bi}_2^+$ ,  $\text{Bi}_3^+$  and  $\text{Bi}_3^{++}$ . El rango de energía en que se trabajó fue desde 0.5 hasta 30.0 keV para incidencia nominal del haz ( $45^\circ$  con respecto al plano normal a la superficie). La dosis de iones depende fuertemente del área y del tiempo de bombardeo y fue variada en un rango amplio en cada caso de estudio. Los blancos utilizados fueron obleas comerciales de Ge, GaAs, GaSb e InSb. La temperatura del blanco se disminuyó al enfriar con nitrógeno líquido y se aumentó con la ayuda de un controlador (123 - 773 K). Se obtuvieron diferentes relieves superficiales con dimensiones nanométricas con forma de ondas, puntos, pirámides y también superficies lisas. Las características morfológicas de los nano-patrones están gobernadas por los parámetros experimentales, en cada caso se discute la dinámica de formación y el mecanismo responsable de la morfología. Este trabajo propone un modelo para explicar la formación de nano-puntos, el cual considera el régimen de sputtering de picos termales como el factor principal en el surgimiento de este tipo de estructuras.

También fue estudiado el régimen de implantación iónica en semiconductores en el rango de baja energía (25 keV). Las muestras fueron implantadas y tratadas térmicamente, después se caracterizaron para determinar sus propiedades, químicas, estructurales, morfológicas y ópticas. Los resultados sugieren potenciales aplicaciones para fabricar dispositivos emisores de luz.

## ABSTRACT

In this work we performed a study of the interaction between low energy ions ( $\leq 30$  keV) and semiconductors, and their applications in nano-electronics. The study was focused specifically on two direct consequences of the sputtering phenomena: ion implantation and nano-patterning.

In order to perform these studies, we used as primary ions  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{Bi}_n^+$  and  $\text{Si}^+$ . The configuration of the bismuth gun allows the use of a poly-atomic ion beam which consist of ion clusters of  $\text{Bi}_1^+$ ,  $\text{Bi}_2^+$ ,  $\text{Bi}_3^+$  and  $\text{Bi}_3^{++}$ . The energy range was varied from 0.5 up to 30.0 keV and the angle of incidence was nominal ( $45^\circ$  respect to the normal surface plane). The ion dose depends heavily on the area and erosion time and it was varied in each case. As targets we used commercial wafers of Ge, GaAs, GaSb and InSb. The target temperature was reduced by using liquid nitrogen and increased by a temperature controller.

Different surface reliefs with nano-metric dimensions were obtained like ripples, dots, pyramids and smooth surfaces. The morphological characteristics of the nano-patterns are controlled by the experimental parameters. In each case, the pattern formation dynamics and the mechanism responsible for the morphology are discussed.

Our experimental results let us suggest a model to explain the formation of nano-dot pattern, where we consider the thermal spikes regime of sputtering as the main factor for this morphology to arise on the eroded surface.

We also studied the ion implantation in the low energy regime (25 keV), the samples were implanted and thermally treated. Subsequently, several characterizations were performed to study their chemical, structural, morphological and optical properties. The obtained results let us suggests potential applications as a light emitting device.

## INTRODUCCIÓN

Los haces de iones se han utilizado ampliamente para procesar materiales semiconductores y este procesamiento es tan diverso que va desde la fabricación (depósito por sputtering), el análisis de las propiedades químicas y estructurales (espectroscopías) hasta la modificación permanente (implantación iónica). Esta diversidad tan grande de aplicaciones coloca a los haces de iones en un lugar importante en la ciencia de materiales y la nanotecnología.

El desarrollo de esta tecnología al igual que todas las tecnologías modernas, no hubiera sido posible sin que se llegara a la comprensión de la ciencia que la origina, es por este motivo que resulta fundamental el estudio de los conceptos teóricos asociados a la interacción “partícula-sólido”. Y a pesar de que actualmente se han generado varios conocimientos al respecto, aún permanecen incógnitas y discusiones abiertas, especialmente en el área de la formación de nanopatrones mediante el bombardeo de iones. Por otra parte, cabe mencionar que, aunque la implantación iónica ha sido ampliamente estudiada en la industria de semiconductores, los estudios se han centrado en el rango de media-alta energía, dejando el rango de baja energía escasamente investigado. Es precisamente en el rango de baja energía que ocurre la “implantación superficial”, que recientemente ha mostrado tener potenciales aplicaciones en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.

Al adentrarnos en los conceptos teóricos de la interacción "partícula-sólido", encontramos que son muchos los factores experimentales que hay que considerar y resulta una ardua tarea englobarlos a todos simultáneamente ya que las consideraciones cambian dependiendo de las circunstancias del experimento. Es por este motivo que resulta comprensible que aún permanezcan incógnitas sin una solución definitiva para algunos problemas específicos, tales como la falta de un modelo universal que sea capaz de reproducir las características morfológicas de los nano-patrones en diferentes sistemas (ion-blanco) [1]. Por ese motivo, el modelo HB ha sufrido diversas

modificaciones para explicar, por ejemplo: la estabilización del patrón durante periodos largos de bombardeo o bien, la formación de nano-puntos al utilizar un haz de iones anisotrópico [2,3]. A pesar de que las teorías establecen que una superficie inicialmente plana puede desarrollar un patrón debido a la inestabilidad, los estudios experimentales realizados sobre cuarzo, zafiro amorfo y silicio han demostrado lo contrario.

Otro de los problemas que se encuentran aún, es respecto al bombardeo de blancos compuestos, ya que la erosión continua puede inducir cambios en la composición de la superficie debido al sputtering preferencial de un elemento sobre el otro, lo que afecta la dinámica de formación de los nano-patrones en una medida aún indeterminada [4].

Uno de los campos donde aún se tienen más preguntas que respuestas, es en la formación de nano-patrones causados por la incidencia de iones. La formación de patrones nano-estructurados se presenta bajo determinadas condiciones específicas durante el bombardeo de la superficie con iones en el rango de baja-media energía ( $10^2$ - $10^4$  eV) [5]. La morfología de los patrones nano-estructurados se encuentra determinada por las características del bombardeo: el tipo de ion y su energía, el ángulo de incidencia, así como la dosis y la temperatura del blanco. Al variar alguno de estos parámetros las dimensiones y características morfológicas del patrón se ven afectadas, por lo que resulta interesante determinar en qué manera se relacionan entre sí. Los patrones tienen importantes aplicaciones tecnológicas, entre las cuales se encuentran la fabricación de dispositivos de almacenamiento magnético, dispositivos cuánticos, mejoramiento de la eficiencia de celdas solares, fabricación de dispositivos opto-electrónicos y en el área biológica como bactericidas y adherencia selectiva a moléculas [6–10].

En el lado opuesto, es importante recordar [6–8,10] que la formación de patrones puede ser un inconveniente en el caso del análisis químico por perfiles de profundidad obtenidos mediante SIMS y otras técnicas basadas en el bombardeo de iones (XPS, AES, ISS). Esto, debido a la

degradación de la resolución de los perfiles ocasionada por la formación de rugosidad. Para el análisis de perfiles en profundidad se prefieren superficies lisas y de baja rugosidad.

Otra de las aplicaciones importantes de los haces de iones, es que nos permiten modificar la composición química de los semiconductores mediante la implantación iónica. Con esta técnica es posible realizar la formación de una capa superficial con composición diferente, debido a que los iones utilizados para la erosión se incorporan en el material. Esto abre las posibilidades para llevar a cabo la fabricación de semiconductores nano-estructurados con formación de puntos cuánticos.

En esta tesis se abordarán dos de los aspectos relacionados al sputtering en el rango de baja energía: formación de nano-patrones e implantación iónica. Al inicio del trabajo se plantean los objetivos y se muestra una lista de acrónimos y símbolos para referencia del lector. El capítulo 1 contiene una breve introducción a los conceptos teóricos relacionados a los temas que se tratarán en la tesis. Se describe la formación de patrones nano-estructurados mediante haces de iones, sus características, aplicaciones y los aspectos teóricos relacionados. Se aborda la teoría de sputtering que describe las interacciones "partícula-estado sólido" y sus aspectos relevantes, así como también los diferentes regímenes que se pueden presentar, los cuales dependen fuertemente del rango de energía en el que se trabaje. Se describe el proceso de implantación iónica en el rango de baja energía y sus aplicaciones. Para concluir el capítulo se describe la problemática actual y la metodología para abordar el problema.

El capítulo 2 se divide en dos partes: una relacionada a la fabricación de las muestras y la otra a las caracterizaciones realizadas. En la primera parte se explican las condiciones experimentales e información relevante al proceso de preparación, mientras que en la segunda parte son descritas las caracterizaciones realizadas y los regímenes de medición llevados a cabo. Al inicio de cada técnica, se incluye una breve reseña histórica, además de la descripción teórica de sus principios de funcionamiento.



El contenido del capítulo 3 es la parte principal de la tesis, ya que se lleva a cabo un análisis de los resultados obtenidos. Primeramente, se explican los resultados respecto a la formación de nano-patrones en semiconductores del grupo III-V y también sobre superficies de Ge. Se propone un modelo para explicar la dinámica de formación de los patrones de nano-puntos. En la parte final del capítulo se analizan los resultados de la implantación de iones de Si con baja energía en Ge cristalino. Se encuentra que las condiciones propician la formación de una capa porosa en el Ge, la cual emite luz blanca al ser excitada con un láser UV.

Por último, en el capítulo 4 se lleva a cabo una discusión de los resultados obtenidos. En este capítulo destacamos los resultados más relevantes que se obtuvieron y explicamos su importancia.

Finalmente se presentan las conclusiones de la tesis y en los anexos se encuentra el trabajo a futuro, datos adicionales de simulaciones computacionales y fotoluminiscencia, y el listado de la producción científica derivada de esta tesis.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo general**

Preparar semiconductores nano-estructurados mediante el procesamiento con haces de iones. Se utilizarán los efectos físicos asociados a la interacción “ion-sólido” en el rango de baja energía (0.5 - 30.0 keV) para llevar a cabo la modificación de la superficie y también de la región subyacente a ésta. Se busca llevar a cabo un estudio detallado de los parámetros experimentales asociados al bombardeo iónico, con el propósito de establecer el efecto que ejercen en la dinámica de formación de patrones nano-estructurados..

### **Objetivos específicos**

1. Bombardear con haces de iones las superficies de semiconductores elementales y compuestos para estudiar los efectos provocados por las características experimentales del haz en la morfología de las superficies irradiadas. Investigar los efectos del tipo de ion incidente y su energía, dosis de iones y la temperatura del blanco.
2. Llevar a cabo la modificación intencional y controlada de las características superficiales y estructurales de los semiconductores mediante la selección adecuada de los parámetros experimentales.
3. Estudiar la dinámica de formación de patrones nanométricos e identificar su evolución con respecto al régimen de sputtering.
4. Investigar la formación de semiconductores nano-estructurados por medio de la implantación de iones en el rango de baja energía (0.5 – 30.0 keV) para crear una capa cercana a la superficie de composición alterada con propiedades optoelectrónicas.

## ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA .....	I
AGRADECIMIENTOS.....	II
RESUMEN .....	III
ABSTRACT.....	IV
INTRODUCCIÓN .....	V
OBJETIVOS .....	IX
Objetivo general.....	IX
Objetivos específicos.....	IX
LISTA DE ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS .....	1
CAPÍTULO 1.- MARCO TEÓRICO .....	3
1.1 INTRODUCCIÓN A LA INTERACCIÓNPARTÍCULA-SÓLIDO.....	3
1.2 MODIFICACIÓN DE LA MORFOLOGÍA SUPERFICIAL CAUSADA POR BOMBARDEO DE IONES.....	4
1.3 PARÁMETROS DE SPUTTERING Y SU RELACIÓN CON LA MORFOLOGÍA DE LOS PATRONES .....	6
1.3.1 ÁNGULO DE INCIDENCIA DEL HAZ DE IONES .....	6
1.3.2 ENERGÍA DEL ION INCIDENTE.....	7
1.3.3 TIPO DE ION INCIDENTE .....	7
1.3.4 TIPO DE BLANCO .....	8
1.3.5 DOSIS DE IONES.....	8
1.3.6 TEMPERATURA DEL BLANCO.....	9
1.3.7 ORIENTACIÓN CRISTALINA DEL BLANCO.....	10
1.4 TEORÍA DE SPUTTERING .....	10
1.5 CASCADAS DE COLISIONES.....	12
1.6 FRENADO DE LOS IONES.....	13
1.7 PROFUNDIDAD DE PENETRACIÓN DE LOS IONES.....	16
1.8 IMPLANTACIÓN IÓNICA.....	17
1.9 GENERACIÓN DE PARTÍCULAS SECUNDARIAS.....	20
1.9.1 COEFICIENTE DE SPUTTERING .....	20
1.10 FORMACIÓN DE SUPERFICIES NANOESTRUCTURADAS .....	21
1.10.1 PATRONES DE ONDAS .....	21
1.10.2 PATRONES DE NANO-PUNTOS .....	22
1.10.3 ESTRUCTURAS PIRAMIDALES .....	23

1.11 MECANISMOS DE ALISAMIENTO .....	24
1.11.1 DIFUSIÓN SUPERFICIAL .....	25
1.11.2 MEJORA DE FLUJO VISCOSO POR BOMBARDEO DE IONES.....	25
1.11.3 SUAVIZADO BALÍSTICO.....	26
1.11.4 RE-DEPÓSITO DE MATERIAL .....	26
1.12 MECANISMOS DE FORMACIÓN DE RUGOSIDAD.....	27
1.12.1 RUGOSIDAD ESTADÍSTICA .....	27
1.12.2 RUGOSIDAD DEPENDIENTE DE LA CURVATURA SUPERFICIAL .....	27
1.12.3 MECANISMO DE AGRANDAMIENTO POR DISPERSIÓN .....	29
1.12.4 SOMBREADO .....	29
1.13 MODELOS TEÓRICOS DE FORMACIÓN DE PATRONES NANOMÉTRICOS .....	30
1.13.1 MODELOS LINEALES .....	31
1.13.1.1 MODELO HB .....	31
1.13.2 MODELOS NO LINEALES .....	32
1.14 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.....	33
1.15 METODOLOGÍA.....	34
CAPÍTULO 2.- MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES DE FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN	37
2.1 MATERIALES .....	38
2.2 BOMBARDEO IÓNICO.....	38
2.2.1 TIPO DE ION INCIDENTE: ENERGÍA Y CORRIENTE DEL HAZ.....	39
2.2.2 TEMPERATURA DEL BLANCO.....	39
2.2.3 DOSIS DE IONES.....	40
2.3 IMPLANTACIÓN IÓNICA.....	41
2.4 RECOCIDO DE LAS MUESTRAS.....	41
2.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS SUPERFICIES SEMICONDUCTORAS NANOESTRUCTURADAS .....	42
2.5.1 ANÁLISIS MORFOLÓGICO .....	42
2.5.1.1 MICROSCOPÍA DE FUERZA ATÓMICA.....	43
2.5.2 ANÁLISIS QUÍMICO .....	45
2.5.2.1 ESPECTROSCOPÍA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS.....	46
2.5.2.2 ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS) .....	47
2.5.2.3 ESPECTROSCOPÍA RAMAN.....	48
2.5.3 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA .....	50

2.5.3.1 FOTOLUMINISCENCIA.....	50
2.5.4 ANÁLISIS ESTRUCTURAL.....	51
2.5.4.1 DISPERSIÓN POR RAYOS X.....	51
2.5.5 TÉCNICAS COMBINADAS.....	52
2.5.5.1 COMBINACIÓN RAMAN-AFM.....	52
CAPÍTULO 3.- ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	55
3.1 MODIFICACIÓN DE LA MORFOLOGÍA SUPERFICIAL.....	55
3.2 ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE PATRONES NANO-ESTRUCTURADOS SOBRE SUPERFICIES DE GaAs.....	55
3.2.1 BOMBARDEO DE SUPERFICIES DE GaAs. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ENERGÍA DEL HAZ ..	55
3.2.2 BOMBARDEO DE SUPERFICIES DE GaAs: ESTUDIO DEL EFECTO DEL TIPO DE ION INCIDENTE Y DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA DEL BLANCO .....	58
3.3 ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE PATRONES NANO-ESTRUCTURADOS SOBRE SUPERFICIES DE GaSb.....	61
3.3.1 BOMBARDEO DE SUPERFICIES DE GaSb: EFECTO DE LA ENERGÍA DEL HAZ DE IONES ....	61
3.3.2 BOMBARDEO DE SUPERFICIES DE GaSb: ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA DEL BLANCO .....	64
3.3.3 BOMBARDEO DE SUPERFICIES DE GaSb: ESTUDIO DEL EFECTO DEL TIPO DE ION INCIDENTE .....	66
3.4 ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE PATRONES NANO-ESTRUCTURADOS SOBRE SUPERFICIES DE InSb.....	66
3.4.1 BOMBARDEO DE SUPERFICIES DE InSb: ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ENERGÍA DEL HAZ ...	66
3.5 ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE PATRONES NANO-ESTRUCTURADOS SOBRE SUPERFICIES DE GERMANIO.....	70
3.5.1 BOMBARDEO DE SUPERFICIES DE GE: ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA DEL BLANCO .....	71
3.5.1.1 BOMBARDEO DE IONES A TEMPERATURA DE BLANCO DE 123 K.....	71
3.5.1.2 BOMBARDEO DE IONES A TEMPERATURA DE BLANCO DE 300 K.....	72
3.5.1.3 BOMBARDEO DE IONES A TEMPERATURA DE BLANCO DE 373 K.....	73
3.5.1.4 BOMBARDEO DE IONES A TEMPERATURA DE BLANCO DE 573 K.....	74
3.5.1.5 BOMBARDEO DE IONES A TEMPERATURA DE BLANCO DE 773 K.....	74
3.5.2 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPÍA RAMAN DE LOS PATRONES NANO-ESTRUCTURADOS SOBRE SUPERFICIES DE Ge .....	76

3.5.3 MODELO DE LA DINÁMICA DE FORMACIÓN DE NANO-PUNTOS CONSIDERANDO LAS CASCADAS DE COLISIONES DE PICOS TERMALES .....	77
3.5.4 BOMBARDEO DE SUPERFICIES DE GE: ESTUDIO DEL EFECTO LA DOSIS DE IONES Y LA TEMPERATURA DEL BLANCO.....	81
3.5.5 BOMBARDEO DE SUPERFICIES DE GE: ESTUDIO DEL TIPO DE ION INCIDENTE .....	85
3.6 FORMACIÓN DE SEMICONDUCTORES NANO-ESTRUCTURADOS MEDIANTE IMPLANTACIÓN IÓNICA .....	86
3.6.1 ANÁLISIS MEDIANTE SIMS.....	86
3.6.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	87
3.6.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X .....	89
3.6.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS-X (XPS).....	90
3.6.5 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM) .....	92
3.6.6 FOTOLUMINISCENCIA.....	94
3.6.7 ANÁLISIS RAMAN-AFM.....	97
CAPÍTULO 4.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	100
CONCLUSIÓN GENERAL.....	106
CONCLUSIONES ESPECÍFICAS .....	106
APÉNDICE A. TRABAJO A FUTURO.....	108
APÉNDICE B. SIMULACIONES COMPUTACIONALES MEDIANTE TRIM .....	109
APÉNDICE B.1 SIMULACIONES DEL PERFIL DE IMPLANTACIÓN DE Si <sup>+</sup> en Ge .....	110
APÉNDICE C. DECONVOLUCIÓN DE LOS ESPECTROS DE FOTOLUMINISCENCIA .....	111
APÉNDICE D. PUBLICACIONES .....	113
APÉNDICE D.1. ARTÍCULOS PUBLICADOS EN REVISTAS INDEXADAS.....	113
APÉNDICE D.2. PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS INTERNACIONALES.....	114
APÉNDICE E. CURSOS Y SEMINARIOS .....	115
APÉNDICE F. OTRAS DISTINCIONES .....	115
BIBLIOGRAFÍA.....	116

## LISTA DE ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS

Cs<sup>+</sup>: Ion de cesio.

O<sub>2</sub><sup>+</sup>: Ion de oxígeno.

Bi<sup>+</sup>: Ion de bismuto.

Si<sup>+</sup>: Ion de silicio.

Ne<sup>+</sup>: Ion de neón.

Ar<sup>+</sup>: Ion de argón.

Xe<sup>+</sup>: Ion de xenón.

Kr<sup>+</sup>: Ion de kriptón.

Li<sup>+</sup>: Ion de Litio.

C: Carbón.

N: Nitrógeno.

Cs: Cesio.

O<sub>2</sub>: Oxígeno.

Au: Oro.

Cu: Cobre.

Bi: Bismuto.

W: Wolframio o Tungsteno.

Si: Silicio.

B: Boro.

As: Arsénico.

Ge: Germanio.

P: Fósforo.

GaAs: Arseniuro de galio.

GaSb: Antimoniuro de galio.

InP: Fosfuro de indio.

InSb: Antimoniuro de indio.

ZnSe: Seleniuro de zinc.

AlN: Nitruro de aluminio.

CuSO<sub>4</sub>: Sulfato de cobre.

SiO<sub>2</sub>: Óxido de silicio.

GeO<sub>2</sub>: Óxido de germanio.

LiNbO<sub>3</sub>: Niobato de litio.

Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Niobato de cadmio.

NaF: Fluoruro de sodio.

CaF<sub>2</sub>: Fluoruro de calcio.

FL: Fotoluminiscencia.

TOF: Tiempo de vuelo (Time of flight).

SNMS: Espectroscopía de masas de partículas neutras secundarias (Secondary neutral mass spectroscopy).

SIMS: Espectroscopía de masas de iones secundarios (Secondary ion mass spectroscopy).

XPS: Espectroscopía de fotoemisión por rayos X (X-ray photoelectron spectroscopy).

XRD: Espectroscopía por difracción de Rayos X (X-ray diffraction spectroscopy).

AES: Espectroscopía de electrones Auger (Auger electron spectroscopy).

ISS: Espectroscopía de dispersión de iones (Ion scattering spectroscopy).

RBS: Espectrometría de retrodispersión Rutherford (Rutherford Backscattering Spectrometry).

SRIM: Frenado y Rango de iones en la materia (Stopping and Range of Ions in Matter).

AFM: Microscopía de fuerza atómica (Atomic force Microscopy).

UV: Ultravioleta.

FIB: Haz de iones enfocado (Focused ion beam).

TEM: Microscopio electrónico de transmisión (Transmission electron microscopy).

RTA: Recocido térmico rápido (Rapid thermal annealing).

EDS: Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (Energy dispersive spectroscopy).

SEM: Microscopía electrónica de barrido (Scanning electron microscopy).

KPFM: Microscopía de fuerza de punta kelvin (Kelvin probe force microscopy).

MFM: Microscopía de fuerzas magnéticas (Magnetic force microscopy).

SCM: Microscopía de escaneo de capacitancia (Scanning capacitance microscopy).

eV: Electronvoltio.

MeV: Mega electronvoltios.

keV: Kilo electronvoltios.

$\vartheta$ : Ángulo de dispersión de los iones.

$E$ : Energía.

$N$ : Densidad de átomos en el blanco.

$dE/dx$ : Pérdida diferencial de energía por unidad de longitud.

$S_{total}$ : Potencia de frenado total.

$S_n(E)$ : Sección transversal de frenado nuclear.

$S_e(E)$ : Sección transversal de frenado electrónico.

$d\sigma$ : Sección de dispersión.

$E_t$ : Energía transferida.

$E_{t\ max}$ : Máximo valor de  $E_t$ .

$m_1$ : Masa atómica del ion incidente.

$m_2$ : Masa atómica del blanco.

$a_0$ : Radio de Bohr.

$k$ : Parámetro de frenado electrónico.

$\hbar$ : Constante de Planck.

$e$ : Carga del electrón.

$Z_1$ : Número atómico de la especie incidente.

$Z_2$ : Número atómico del blanco.

$v$ : Velocidad del ion.

$E_0$ : Energía del ion incidente.

$R$ : Longitud promedio de la trayectoria del ion.



$N(x)$ : Distribución de los iones implantados.

$R_p$ : Rango promedio de proyección.

$C_l(\mu)$ : Constante de proporcionalidad para energía baja.

$\mu$ :  $m_2/m_1$ .

$x$ : Profundidad de penetración.

$Y$ : Coeficiente de sputtering.

$\theta$ : Ángulo de incidencia el haz d iones.

$\Lambda$ : Constante del material que incluye la energía de enlace superficial y la sección transversal de los átomos del blanco.

$F_D$ : Densidad de energía depositada.

$\alpha$ : Factor de corrección.

BH: Bradley -Harper.

$z$ : Altura de la superficie.

$D_s$ : Constante de difusión superficial.

$\gamma$ : Energía libre de la superficie.

$\Omega$ : Volumen atómico.

$n_s$ : Densidad de átomos en la superficie.

$k_b$ : Constante de Boltzmann.

T: Temperatura.

t: Tiempo.

$\nabla$ : Laplaciano.

$a_z$ : Espesor de capa viscosa.

$\eta$ : Viscosidad.

$\lambda$ : Longitud de onda.

$\eta_{ion}$ : Viscosidad inducida por los iones.

$\delta E$ : Densidad de potencia.

$\Delta x_i$ : Corrimientos laterales atomísticos en la dirección de las partículas incidentes.

$\phi_{ion}$ : Flujo de los iones incidentes.

$\delta$ : Magnitud de desplazamiento.

n: Densidad de átomos.

$\langle z \rangle$ : Profundidad media.

$l_a$ : Faceta "a".

$l_b$ : Faceta "b".

$v_a$ : Velocidad de erosión de Faceta "a".

$v_b$ : Velocidad de erosión de Faceta "b".

$h_0$ : Amplitud de onda.

$\Lambda$ : Longitud de onda.

$\Delta E$ : Energía de activación para difusión superficial.

$f$ : Flujo.

h: Altura superficial local.

$A_0$ : Amplitud inicial.

$v_x$ : Velocidad de erosión de dirección "x".

$v_y$ : Velocidad de erosión de dirección "y".

$v_{max}$ : Velocidad de erosión máxima.

$\lambda_x$ : Longitud de onda para erosión en dirección "x".

$\lambda_y$ : Longitud de onda para erosión en la dirección “y”.

$\lambda_{max}$ : Longitud de onda máxima.

$\tau_x$ : Tiempo máximo.

UHV: Ultra alto vacío (Ultra High vacuum).

NL: Nitrógeno líquido.

$I_{iones}$ : Corriente del haz de iones.

$t_s$ : Tiempo de sputtering.

$a_{sup}$ : Área bombardeada.

$q$ : Carga del electrón.

NT-MDT: Compañía fabricante de instrumentos de espectroscopía y microscopía.

$\sigma$ : Rugosidad RMS.

RMS: Media cuadrática.

N: Tamaño de pixeles en la dirección x.

M: Tamaño de pixeles en dirección y.

d: Distancia entre los planos cristalográficos.

Hz: Hertz.

KHz: Kilo Hertz.

$\nu_0$ : Frecuencia de la luz incidente.

$\nu_1$ : Frecuencia de la luz con corrimiento.

MD: Dinámica molecular (Molecular dynamics).

BCA: Aproximación por colisiones binarias (Binary collision approximation).

MC: Montecarlo.

FFT: Transformada rápida de Fourier (Fast Fourier Transform).



---

# MARCO TEÓRICO

---

## Capítulo 1



## **CAPÍTULO 1.- MARCO TEÓRICO**

En este capítulo se establecen los principios básicos de la teoría que modela la interacción "partícula-sólido". Los temas son abordados desde una perspectiva amplia, comenzando con la descripción de los haces de iones y de qué manera se utilizan para procesar los materiales. Se introduce el tema de la formación de patrones nano-estructurados mediante los haces de iones, sus características, aplicaciones y los aspectos teóricos relacionados. Se describen los diferentes mecanismos que toman lugar durante este proceso.

Se explica lo que es el fenómeno de sputtering y ubicamos la formación de nano-patrones en ese contexto. Posteriormente, nos enfocamos en la descripción de los regímenes de sputtering, el frenado de los iones y su profundidad de penetración, lo que constituye la base teórica de la implantación iónica. Se muestran ejemplos prácticos de la implantación en el rango de baja energía. Finalmente se describe la problemática actual relacionada.

### **1.1 INTRODUCCIÓN A LA INTERACCIÓN PARTICULA-SÓLIDO**

La utilización de haces de partículas (generalmente iones) para el procesamiento de nuevos materiales se ha incrementado recientemente ya que el desarrollo de esta tecnología ha permitido extender las aplicaciones en la ciencia de materiales. Inicialmente, el efecto de la interacción entre una partícula energética y la superficie de un sólido se observó hace más de 150 años en un tubo de descarga de gas eléctrico, en donde el gas ionizado provocó la erosión del cátodo [11]. El efecto del desgaste de una superficie, es decir la remoción de átomos de una superficie provocada por la incidencia de partículas energéticas se conoce como "sputtering" en inglés, y en español se denomina "pulverización catódica". Sin embargo, en este trabajo nos referiremos a este proceso de ahora en adelante como "sputtering" ya que es un término habitual en la ciencia de materiales y de fácil identificación para el lector.

Por otra parte, el término "blanco" es una traducción literal de la palabra "target" en inglés, y se utiliza comúnmente para referirse al lugar donde se realizará el bombardeo de iones. En este trabajo, se utilizará el término blanco a lo largo de todo el texto. Cabe señalar que en ocasiones se utiliza la palabra "blanco" para referirnos particularmente a la superficie de éste cuando describimos los cambios en la morfología causados por el impacto de los iones.

Los haces de iones son ampliamente utilizados para la fabricación, modificación y análisis de diversos materiales. En la Fig. 1.1 se muestra una clasificación realizada con base en la aplicación final. Las aplicaciones analíticas se utilizan para realizar espectrometrías que permitan obtener información del material que se estudia. En cambio, las aplicaciones tecnológicas permiten modificar sus propiedades.

El proceso de sputtering es un tema de relevancia en la ciencia de nuevos materiales y en la nanotecnología, no sólo por las posibilidades tecnológicas que ofrece sino también por su principio de funcionamiento. Básicamente, el procedimiento consiste en hacer incidir una partícula energética sobre la superficie de un sólido, si dicha partícula tiene una energía mucho mayor que la energía de los enlaces entre los átomos de la superficie, puede introducirse en el sólido generando cascadas de colisiones que resultan en la expulsión de los átomos cercanos a la superficie. Sin embargo, esta interacción es mucho más compleja y por lo general se lleva a cabo en el rango de energía

comprendido entre algunos eV hasta MeV [11]. Esta situación genera efectos importantes tanto en la superficie del sólido como al interior de éste.



Fig. 1.1.- Clasificación del fenómeno de sputtering con base en su aplicación final. Se muestran los diversos usos de los haces de iones en la ciencia de materiales.

## 1.2 MODIFICACIÓN DE LA MORFOLOGÍA SUPERFICIAL CAUSADA POR BOMBARDEO DE IONES

En la Fig. 1.2 se muestra de manera ilustrativa la evolución de un sólido que se encuentra bajo el bombardeo constante de iones. De manera descriptiva se muestran las etapas por las que atraviesa el sólido, comenzando por la implantación del ion primario, el cual genera defectos. Si no hay difusión de los defectos el resultado es una superficie lisa. Por otra parte, la difusión provoca el aumento de la rugosidad y termina en la formación de patrones nano-estructurados sobre la superficie y en condiciones específicas en la formación de porosidad.

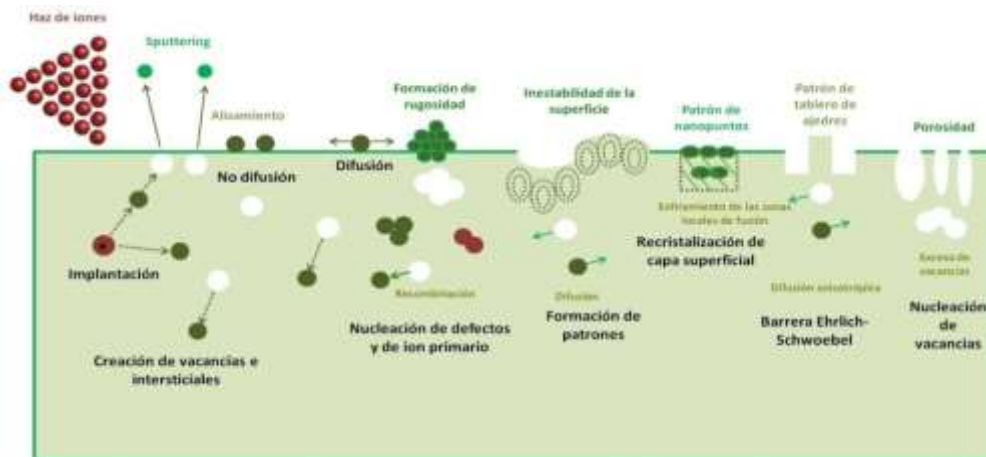
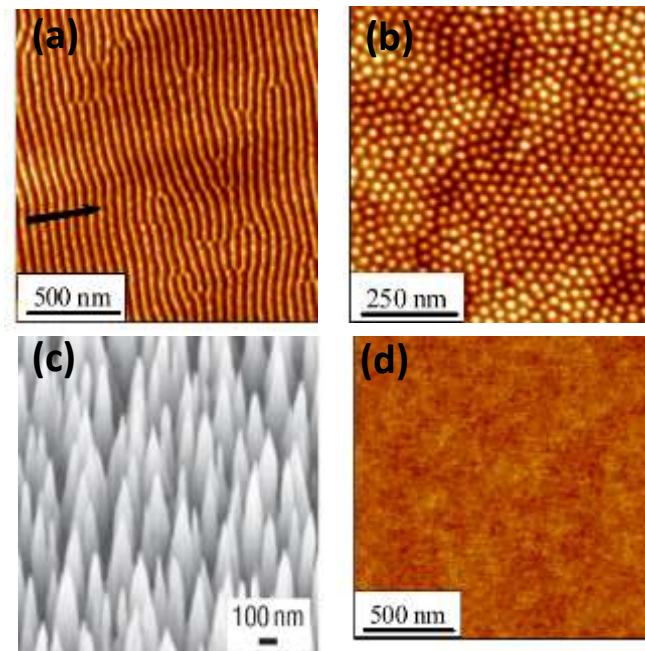


Fig. 1.2.- Evolución de un sólido que se encuentra bajo bombardeo iónico constante. De manera general se muestran los diversos efectos asociados a la interacción ion-sólido que resultan en la formación de patrones nano-estructurados sobre la superficie (modificado de [12]).

La expulsión de un ion secundario genera una vacancia en la superficie, una consecuencia evidente de esto es la modificación de la morfología superficial. Sin embargo, resulta interesante que la remoción de material de la superficie bajo determinadas condiciones experimentales, se lleve a cabo de manera simétrica y ordenada dando lugar a la formación de superficies micro y nano-estructuradas con patrones simétricos que se repiten de manera periódica a todo lo largo de la superficie bombardeada [13]. Las morfologías más usuales observadas en superficies bombardeadas se pueden clasificar en cuatro grupos de manera general que se muestran en la Fig. 1.3: (a) formas sinusoidales, (b) patrones nano-métricos de puntos, (c) patrones piramidales y (d) superficies lisas [14-16]



**Fig. 1.3.- El tipo de morfología más común después del bombardeo de iones: (a) patrones sinusoidales, (b) puntos, (c) estructuras piramidales y (d) superficies lisas.**

Los patrones son regulares, simétricos y se extienden sobre toda la superficie irradiada y además poseen aplicaciones tecnológicas importantes tales como [6]:

- ✓ Fabricación de materiales opto-electrónicos.
- ✓ Almacenamiento magnético.
- ✓ Fabricación relativamente sencilla de puntos cuánticos.
- ✓ Películas anti reflejantes sobre celdas solares.
- ✓ Fabricación de superficies hidrofílicas y/o hidrofóbicas con propiedades antibacteriales.

La formación de una superficie lisa durante el proceso de sputtering es un régimen óptimo para el análisis de las distribuciones en profundidad de los elementos de interés con métodos analíticos como SIMS, SNMS, ISS, XPS, AES; así como también en la preparación de muestras mediante la técnica FIB [17].

## 1.3 PARÁMETROS DE SPUTTERING Y SU RELACIÓN CON LA MORFOLOGÍA DE LOS PATRONES

Las características del patrón que se forma en la superficie se encuentran influenciadas por los parámetros experimentales de sputtering:

- ✓ Ángulo de incidencia del haz de iones
- ✓ Energía de la partícula incidente
- ✓ Tipo de ion incidente
- ✓ Dosis de iones
- ✓ Tipo de blanco
- ✓ Temperatura del blanco
- ✓ Orientación cristalina del blanco

### 1.3.1 ÁNGULO DE INCIDENCIA DEL HAZ DE IONES

El ángulo de incidencia del haz de iones juega un papel importante en los patrones sinusoidales cuando se determina la dirección de propagación del patrón. Existe un ángulo crítico por debajo del cual, las ondas se orientan perpendicularmente a la dirección del haz y por arriba del cual las ondas se alinean en la misma dirección del haz incidente (modelo HB) [18]. En el caso de los patrones de nano-puntos, el ángulo de incidencia es un factor decisivo debido a que el patrón sólo se forma cuando se suprime la anisotropía del haz incidente (incidencia normal). Resultados experimentales confirman que existe una ventana, es decir un rango del ángulo de incidencia donde se lleva a cabo modificación de la morfología en forma de patrones repetitivos [31, 66].

La Fig. 1.4 muestra la dependencia entre el ángulo de incidencia del haz de iones y el vector de onda del patrón sinusoidal. Para ángulos cercanos a incidencia normal la dirección de propagación del patrón de nano-ondas es paralela a la dirección proyectada del haz incidente, mientras que para un ángulo de incidencia cercano a incidencia rasante, la dirección de propagación es perpendicular a la dirección proyectada del haz incidente.

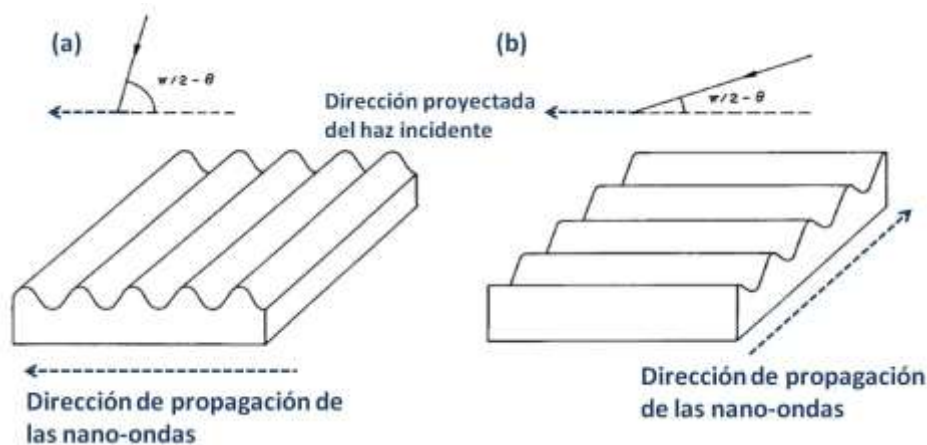


Fig. 1.4- La dirección de propagación de las nano ondas está determinada por el ángulo de incidencia del haz de iones: (a) ángulos cercanos a la incidencia normal y (b) cercano a ángulo rasante.

### 1.3.2 ENERGÍA DEL ION INCIDENTE

En el caso de los patrones sinusoidales, la energía está relacionada con la longitud de onda del patrón mediante la relación  $\lambda \sim E^m$  (usualmente  $0 < m \leq 1$ ). El agrandamiento en las dimensiones del patrón de nano ondas también aumenta con la energía, esto se ejemplifica en la Fig. 1.5. Por otro lado, en los patrones de nano-puntos al incrementar la energía, también se presenta un aumento en el tamaño de los puntos que conforman el patrón [19].

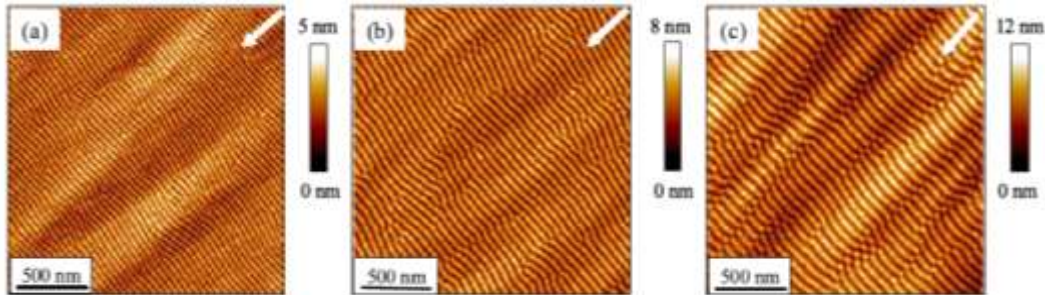


Fig.1.5.- Imágenes de AFM de los patrones sinusoidales auto-organizados sobre superficies de Si después de bombardeo con iones de  $\text{Ar}^+$  a  $\alpha_{ion} = 15^\circ$  para diferentes energías (a)  $E_{ion} = 800$  eV, (b)  $E_{ion} = 1200$  eV, (c)  $E_{ion} = 2000$  eV. Las flechas blancas indican la dirección proyectada del haz incidente[20].

### 1.3.3 TIPO DE ION INCIDENTE

Existe una gran variedad de experimentos en los cuales el haz incidente es de  $\text{Ar}^+$  y en menor medida otros gases nobles como  $\text{Ne}^+$ ,  $\text{Xe}^+$  o  $\text{Kr}^+$  [21]. De acuerdo con Muñoz et al [21] la formación de patrones sinusoidales es en general un proceso independiente del tipo del blanco y del tipo de ion incidente. Sin embargo, existe evidencia experimental que sugiere que el tipo de ion incidente juega un papel principal en la formación de patrones [22]. En el estudio de Teichmann et al. [15], las superficies se comportan totalmente diferente dependiendo del tipo de ion incidente, ver la Fig. 1.6.

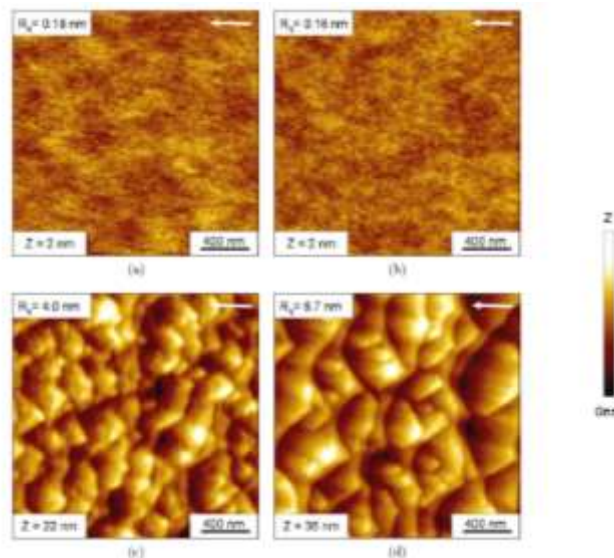


Fig. 1.6.- Imágenes AFM de superficies de Ge erosionadas con iones de diferente tipo: (a) Ne, (b) Ar, (c) Kr y (d) Xe. El tamaño de la imagen es  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ . La flecha blanca indica la proyección de la dirección del haz de iones.  $E_{ion} = 1200$  eV,  $j_{ion} = 300 \mu\text{Acm}^{-2}$  y un flujo de iones de  $6.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$  con un ángulo de incidencia de  $\alpha = 75^\circ$  [15].



### 1.3.4 TIPO DE BLANCO

El tipo de patrón obtenido depende de las características del blanco. Se ha observado que para las mismas condiciones experimentales de sputtering, el patrón obtenido difiere dependiendo del tipo de blanco que se utilice [23]. En la Fig. 1.17 se ejemplifica este efecto, como puede verse, las superficies de (a) Si y (b) Ge fueron bombardeadas con un haz de iones de  $Xe^+$  con energía de 2.0 keV.

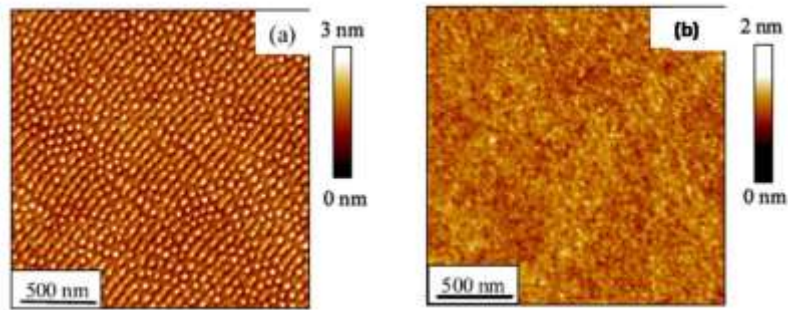


Fig. 1.7.- Imágenes AFM de superficies de (a) Si y (b) Ge bombardeadas con iones de  $Xe^+$ . El tamaño de las imágenes es  $2 \times 2 \mu m^2$ . La energía del ion incidente es de 2 keV [63].

### 1.3.5 DOSIS DE IONES

Al aumentar la dosis de iones, por lo general los patrones experimentan un agrandamiento general, el cual refleja una relación entre la longitud de onda y el tiempo :  $\lambda \sim t^n$  (n es el exponente de agrandamiento) [21]. La longitud de onda incrementa hasta alcanzar un valor de saturación [21]. La Fig.1.8 muestra el engrosamiento del patrón a medida que transcurre el tiempo de bombardeo iónico. De acuerdo con las evidencias obtenidas mediante los trabajos experimentales, no se ha determinado si el agrandamiento se realiza de manera periódica.

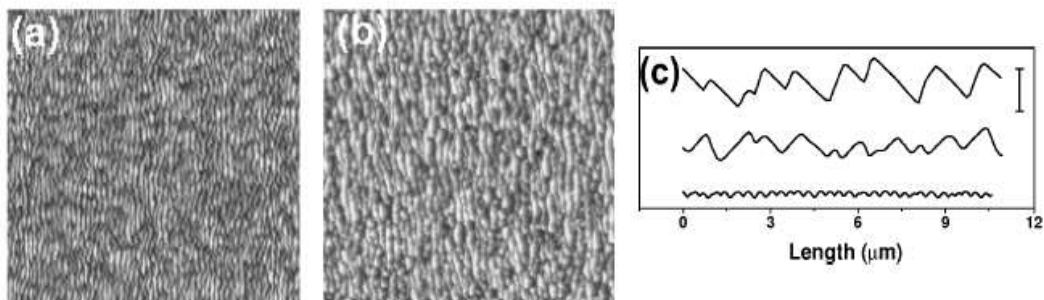


Fig. 1.8.- Vista superior de las imágenes de AFM de Si (100) irradiadas con iones de  $Ar^+$  con energía de 40 keV a  $50^\circ$  de ángulo de incidencia para diferentes tiempos (dosis de iones): (a)  $20 \times 20 \mu m^2$ , tiempo de irradiación 2 horas ( $1.6 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup>); (b)  $50 \times 50 \mu m^2$ , tiempo de irradiación 16 horas ( $1.3 \times 10^{19}$  iones/cm<sup>2</sup>). (c) Perfiles típicos de la superficie tomados a lo largo de la proyección del haz de iones de las muestras irradiadas por dos horas (perfil inferior), 8 horas (dosis de iones de  $6.5 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup>; perfil en el centro) y 16 horas (perfil superior) [21].

### 1.3.6 TEMPERATURA DEL BLANCO

Actualmente los experimentos que varían la temperatura del blanco son escasos, debido probablemente a las implicaciones que lleva la elevación de temperatura [21]. La temperatura afecta de manera directa a la difusión superficial y tal como vimos anteriormente, la difusión superficial induce mecanismos de suavizado.

Resultados experimentales sugieren que la temperatura del blanco tiene una gran influencia en el patrón sinusoidal y sus características [24, 25]. Al aumentar la temperatura hasta alcanzar un valor que active la difusión superficial [69], se observa el incremento en la longitud de onda del patrón sinusoidal de acuerdo a la ecuación 1.18. La gráfica que muestra este comportamiento se muestra en la Fig. 1.9 [35]. En el trabajo de Umbach et al [26], mediante el bombardeo de SiO<sub>2</sub> utilizando iones de Ar<sup>+</sup> al variar la temperatura del blanco en el rango comprendido entre 200 y 800°C, se estudió la dependencia entre la temperatura del blanco y la longitud de onda. Los resultados sugieren que para temperaturas mayores a 400°C, la longitud de onda del patrón sigue la Ley de Arrhenius:  $\left(\frac{1}{T^2}\right) e^{\frac{-\Delta E}{2k_b T}}$ , indicando la activación térmica del proceso de relajación. Sin embargo, para bajas temperaturas (menores que la temperatura necesaria para activar la difusión superficial) la longitud de onda es independiente de la temperatura [25].

En el caso de patrones de nano-puntos, considerando dosis bajas de implantación, las dimensiones desde los puntos aumenta de acuerdo con la la temperatura del blanco que se encuentra bajo bombardeo [27]. Por otro lado cuando la dosis de iones es un valor alto (>10<sup>17</sup> iones/cm<sup>2</sup>) y se aumenta la temperatura, el tamaño de los puntos disminuye [28].

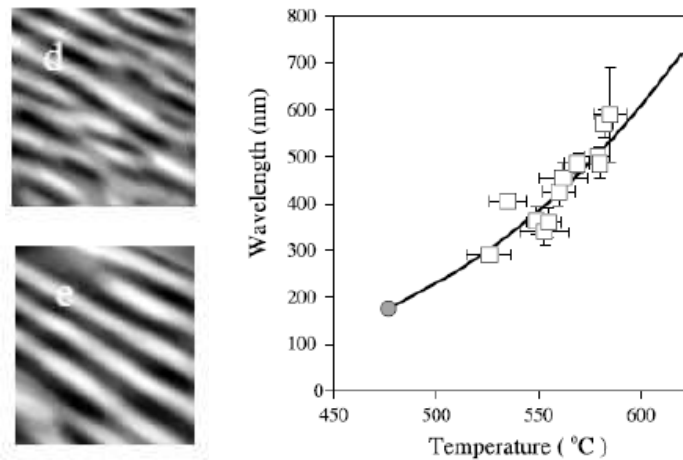


Fig. 1.9.- Longitud de onda del patrón sinusoidal contra la temperatura del blanco de una superficie de Si (001) irradiado a  $\theta=67.5^\circ$  con haz de iones de Ar<sup>+</sup>. Los cuadros abiertos corresponden a las mediciones de dispersión de la luz, en tanto que el círculo se obtuvo mediante AFM. LA línea sólida corresponde a un ajuste de acuerdo con la ley de Arrhenius [21]. Del lado izquierdo, las Figs. (d) y (e) muestran las superficies de Ag bombardeadas a 290 K y 320 K, respectivamente, se observa el aumento en la longitud de onda del patrón sinusoidal [29].

### 1.3.7 ORIENTACIÓN CRISTALINA DEL BLANCO

El estudio de Facsko confirma que la formación de patrones nano-métricos de puntos (con incidencia normal del haz de iones) es básicamente independiente de la cristalinidad y de la orientación cristalina del blanco, tal como se observa en la Fig.1.10 [30]. En la cual, se muestran los patrones formados sobre las superficies mediante el bombardeo con iones de argón con energía de 500 eV y flujo de iones de  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  en GaSb cristalino (a y b) y amorfo (c). La orientación cristalina en (a) es (100) y en (b) es (111). Los resultados del estudio sugieren que la formación del patrón se encuentra definida por una capa superficial amorfa, la cual, en el caso del  $\alpha$ -Ge es amorfa desde el principio y en el caso de c-Ge se forma debido a la erosión continua de iones antes de que se forme el patrón.

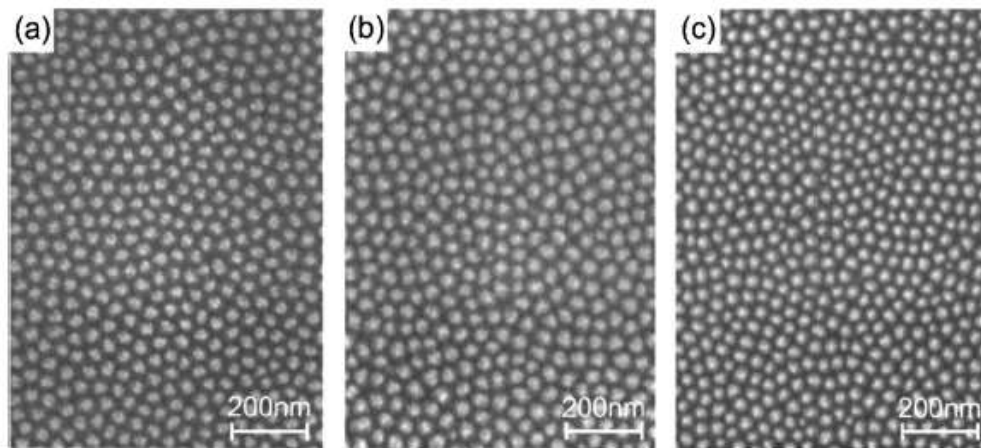


Fig. 1.10.- Imágenes SEM de patrones de nano puntos sobre películas amorfas y cristalinas de GaSb con diferente orientación:(a) c-GaSb(100), (b) c-GaSb (111) y (c)  $\alpha$ -GaSb depositado sobre Si (111). Los patrones fueron creados utilizando bombardeo de iones de  $\text{Ar}^+$  con energía de 500 eV. La dosis de iones de  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  y el tiempo de erosión es de 200s [30].

## 1.4 TEORÍA DE SPUTTERING

La investigación basada en el fenómeno de sputtering se realiza de manera conjunta utilizando programas de simulación (SRIM, por ejemplo), experimentación y desarrollo teórico[31]. La teoría de Sputtering fue formulada por Peter Sigmund en 1969 [32]. Aunque previamente otros autores contribuyeron con valiosas aportaciones en el campo de la interacción partícula-sólido: Bohr (1948), Bethe (1932), Bloch (1933), Lindhard (1963), Behrisch (1981), Ziegler (1985), Wittmaack (1991) y Eckstein (2007) [33]. Actualmente, la investigación en el fenómeno de sputtering continúa de manera muy activa y en promedio son generados anualmente 3000 trabajos entre los que se encuentran tesis, artículos, reportes científicos y libros [33].

Cuando un haz de partículas se impacta en la superficie de un sólido, una fracción de las partículas incidentes es dispersada y la otra parte se introduce en el interior del sólido provocando una cascada de colisiones [34, 35]. Por lo tanto, la interacción partícula-sólido está gobernada por las propiedades de las colisiones ya que se produce un intercambio de momento entre las partículas y los átomos del sólido [36]. Usualmente se designa a la partícula incidente como "proyectil" y a la materia con la cual interacciona se le denomina "blanco". Las partículas incidentes pueden ser iones o clústeres de átomos.

En la Fig.1.11, el ion incidente o ion primario (rojo), con un ángulo de incidencia global  $\theta$ , ocasiona una cascada de colisiones (región de color verde) al transferir parcialmente su energía a los átomos situados en el blanco (azul cielo), provocando que se desplacen de su posición original, lo que origina que éstos a su vez transfieran esa energía a los átomos vecinos (naranja) generando una colisión secundaria. El proceso genera la formación de vacancias cuando los átomos se desplazan de su posición inicial (blanco), y también de intersticiales (naranja) cuando los átomos se frenan en una posición distinta de la red. Un átomo cercano a la superficie puede abandonarla si recibe energía suficiente proveniente de los átomos desplazados [37] lo que resulta en la creación de una vacancia en la superficie y también de átomos adsorbidos. El proceso de sputtering se lleva a cabo fuera del equilibrio térmico y genera la formación de vacancias y sitios intersticiales en el interior del sólido, ya que los átomos son desplazados de su posición original [38].

Una vez que el ion incidente ha perdido su energía debido a las interacciones con las partículas del blanco, deja de moverse y permanece en reposo (rojo), es decir, se ha implantado en el blanco [9-11]. Como se aprecia, el proceso origina daño estructural en una región cercana a la superficie, a la cual se denomina "región amorfizada" (región en color verde) y su extensión está determinada por la profundidad de penetración del ion incidente.

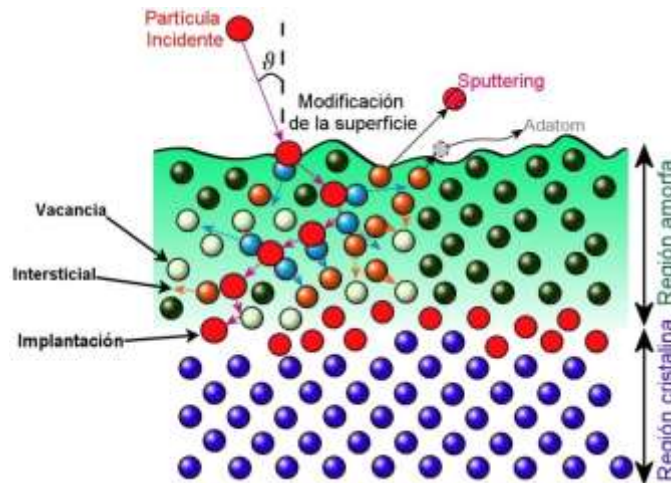


Fig. 1.11.- Representación de una cascada de colisiones al interior de un cristal ocasionada por un ion incidente (azul). Se muestran los cuatro efectos principales del fenómeno de sputtering: 1) Implantación del ion primario, 2) generación de ion secundario, 3) modificación de la superficie debido a la creación de vacancias y átomos adsorbidos y 4) amorfización de la capa superficial.

Resulta evidente que el proceso de sputtering tiene efectos principales fuertemente relacionados entre sí:

- 1.- Implantación del ion primario.
- 2.- Generación de una partícula secundaria (ion o átomo o clúster).
- 3.- Modificación de la superficie debido a la expulsión de los átomos y,
- 4.- Amorfización de la capa superficial.

La generación de la partícula secundaria ocurre cuando un átomo superficial del blanco recibe una cantidad de energía mayor a la energía del enlace superficial por lo que abandona la superficie. Esta energía es aproximadamente equivalente al calor de sublimación [11]. Se considera dentro de la clasificación de métodos físicos ya que las interacciones entre las partículas son tratadas desde el punto de vista de la física clásica y también de la mecánica cuántica [32].

Dependiendo de la energía de las partículas incidentes y la sección transversal de la colisión, diferentes tipos de cascadas en el sputtering han sido identificadas [11]. Sin embargo, es importante considerar que la teoría que describe la interacción ion-sólido varía dependiendo del rango de energía del ion incidente debido a que las propiedades atómicas del blanco y del ion incidente se vuelven relevantes al aumentar la energía.

## **1.5 CASCADAS DE COLISIONES**

En una cascada de colisiones, el principio fundamental es la conservación del momento y de la energía [12, 13, 22]. La teoría de Sputtering que desarrolló Sigmund ha sido bien aceptada ya que concuerda con los resultados experimentales que se han generado desde su publicación. Es una teoría convencional que describe el comportamiento de la interacción entre los sólidos y las partículas incidentes que se puede utilizar de manera general. De acuerdo con la teoría de sputtering, generalmente las cascadas se clasifican dependiendo del rango de energía de las partículas incidentes en [33, 42]:

1.- Régimen Knockon (energía baja  $E < 1\text{keV}$ ). Se presenta cuando los iones incidentes son ligeros y también para iones incidentes pesados con baja energía [11]. Debido a la baja energía del ion incidente, los átomos en las primeras capas monoatómicas del blanco reciben energía suficiente para abandonar la superficie, sin embargo, la energía no es capaz de desencadenar la cascada de colisiones.

2.- Cascada de colisiones lineales (energía media  $1\text{keV} < E < 30\text{keV}$ ). Los átomos del blanco reciben una mayor cantidad de energía de las partículas incidentes lo que provoca el desplazamiento de su posición original, de manera que se impactan con los átomos circundantes y transfieren el exceso de energía, estos átomos repetirán el proceso con sus correspondientes vecinos. La suposición principal de la cascada de colisiones lineales, es que las partículas incidentes se mueven a lo largo de trayectorias rectas entre cada colisión [43]. Una red cristalina tiende a deshacerse del excedente de energía cinética en forma de calor cuando la energía de los átomos desplazados

alcanza la energía de enlace entre átomos [31]. Este régimen se describe correctamente mediante la teoría de Sigmund [32].

3.- Picos termales (energía alta,  $E > 30$  keV). Ocurre cuando el ion incidente es muy masivo y/o energético, o bien, para moléculas o clústeres incidentes. En este régimen la densidad de los átomos desplazados es tan alta que se puede considerar que para un determinado volumen, todos los átomos contenidos en ese volumen se encuentran en movimiento. La condición de este régimen de sputtering es una alta densidad de energía en un volumen pequeño.

En la Fig. 1.12 se muestran esquemáticamente los diferentes regímenes.

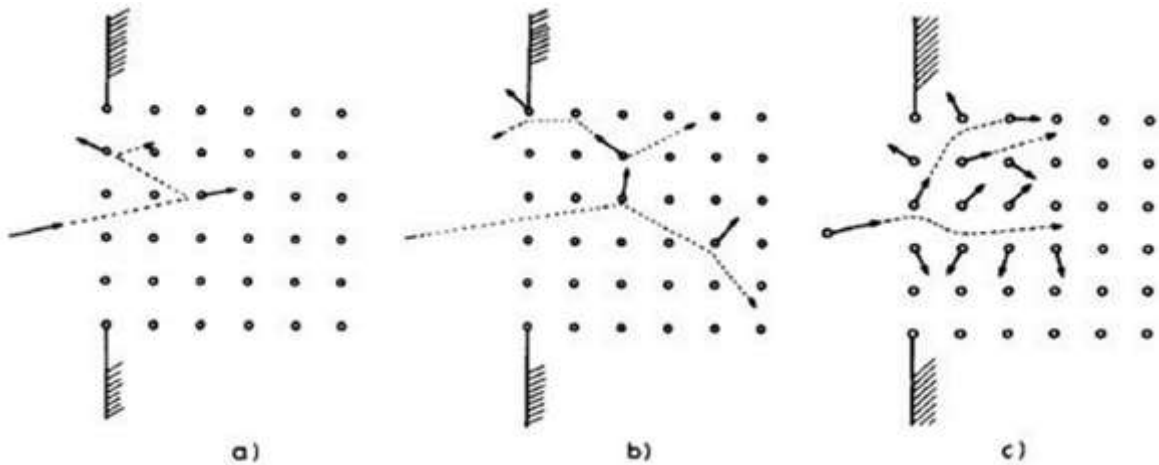


Fig. 1.12.- Ilustración de las cascadas de colisiones: (a) knock-on, (b) colisiones lineales y (c) picos termales [32].

## 1.6 FRENADO DE LOS IONES

El ion primario posee inicialmente una determinada energía cuando incide sobre la superficie del blanco; posteriormente interactúa con los núcleos y electrones de los átomos transfiriendo su energía mediante colisiones elásticas e inelásticas hasta que finalmente se detiene, es decir, se frena y queda implantado. Las interacciones que se dan con los núcleos se realizan de manera elástica y aquellas con los electrones, se realizan de manera inelástica en un proceso que comprende ionización, transferencia de carga y excitación [31].

El frenado nuclear tienden a dominar a baja energía del haz de iones incidente ( $\leq 30$  keV) y el frenado electrónico se presenta para altas energías del haz de iones incidente ( $\geq 50$  keV) [11], esto se muestra de manera esquemática en la Fig. 1.13. La potencia de frenado total, en donde se define la pérdida diferencial de energía por unidad de longitud:  $dE/dx$  del ion incidente se puede escribir como la suma de las dos componentes de pérdida de energía[44]:

$$S_{total} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuclear} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{electrónico}$$

[Ec.1.1]

En el rango de baja-media energía, la potencia de frenado se puede expresar en función de la densidad de átomos en el blanco  $N$ , y de las secciones transversales de frenado, electrónicas y nucleares mediante la ecuación:

$$\frac{dE}{dx} = -N[S_n(E) + S_e(E)] \quad [\text{Ec.1.2}]$$

Donde la sección transversal de frenado nuclear está dada por:

$$S_n(E) = N \int_0^{E_{t \max}} E_t d\sigma \quad [\text{Ec.1.3}]$$

Donde:

$d\sigma$  : Sección de dispersión.

$E_t$ : Energía transferida. Provoca el desplazamiento de los iones de su posición original en la red.

$E_{t \max} = \gamma E$ : Máximo valor de la energía transferida.

$\gamma = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2}$  ;  $M_1$  y  $M_2$  son las masas atómicas del ion incidente y del blanco, correspondientemente.

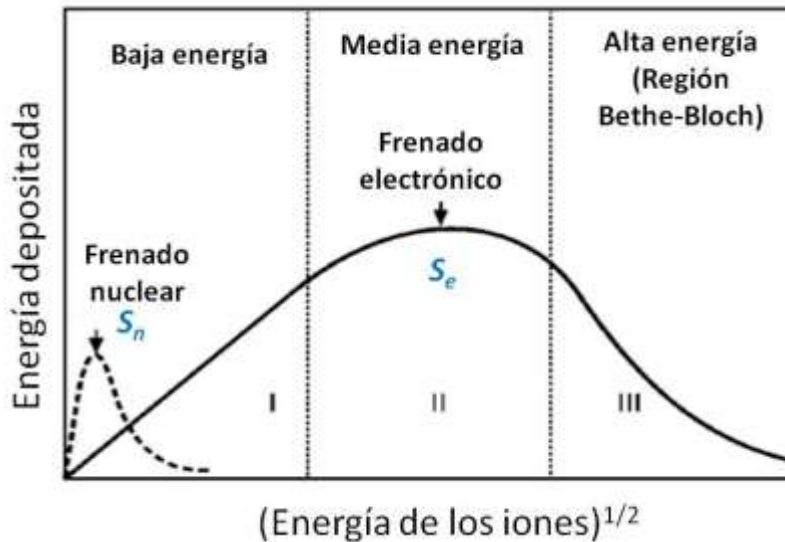


Fig. 1.13.- Componentes nucleares y electrónicas de frenado en función de la velocidad de los iones incidentes (proporcional a la energía del haz) [14].

Por otro lado, los electrones de los átomos del blanco no originan una dispersión considerable de la partícula incidente al interior del sólido. Sin embargo el frenado electrónico puede contribuir de manera importante provocando pérdidas de energía en la partícula incidente

ocasionando que ésta se pierda velocidad y eventualmente se detenga, sobre todo en el régimen de alta energía, donde estos efectos se vuelven relevantes. La sección de frenado electrónico se puede calcular mediante la ecuación 1.4:

$$S_e(E) \approx 8\pi e^2 a_0 Z_1^{1/6} \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^3 + Z_2^{2/3})^{3/2}} \frac{v}{\frac{e^2}{\hbar}} kE^{1/2}$$

[Ec.1.4]

Las expresiones que describen las secciones de frenado nuclear y electrónico descritas anteriormente, fueron consideradas para un blanco monoatómico y derivadas de la teoría de sputtering. Sin embargo, en la práctica surgen situaciones en las que se requiere hacer ajustes a la teoría convencional. Tal es el caso del sputtering de blancos compuestos que contienen capas delta de un tercer elemento. Este escenario es frecuente en el análisis de los dispositivos modernos, por ejemplo, pozos de confinamiento cuántico, súper redes y láseres. Para este caso es necesario considerar algunos de los efectos despreciados anteriormente por la teoría ión-sólido. En el trabajo de Kudriavtsev et al. [45], se propone un nuevo modelo para calcular la función de resolución en profundidad que toma en cuenta tres procesos físicos: surgimiento de rugosidad superficial, intermezclado de los átomos del blanco e implantación del ion primario, todos ellos asociados a la irradiación continua de los iones. En donde se utiliza la ecuación de Yudin de frenado nuclear [46]] y la ecuación de frenado electrónico propuesta por Lindhard [47] para reconstruir la función de perfil en profundidad.

El rango de energías bajo el cual se desarrolló este trabajo se encuentra comprendido entre 0.5 y 30.0 keV, por lo tanto, las interacciones consideradas son únicamente entre la partícula incidente y los núcleos de los átomos del blanco.

Donde:

$a_0 = 0.0529 \text{ nm}$  (radio de Bohr).

$k$ : constante de Boltzmann.

$\hbar$ : constante de Planck.

Cada uno de los iones implantados recorre una trayectoria aleatoria cuando penetra en el blanco y pierde su energía mediante el frenado electrónico y/o nuclear. La longitud total de la trayectoria media de los iones se puede calcular mediante la integral de la potencia de frenado y la concentración de iones implantados  $N$  mediante la ecuación 1.5 [14]:

$$R = \frac{1}{N} \int_0^{E_0} \frac{dE}{S_n(E) + S_e(E)}$$

[Ec. 1.5]



## 1.7 PROFUNDIDAD DE PENETRACIÓN DE LOS IONES

La distribución de los iones implantados  $N(x)$  en una determinada profundidad  $x$  se puede determinar en primera aproximación mediante una distribución gaussiana. Debido a las pérdidas de energía descritas anteriormente, el ion incidente tiene una profundidad de penetración finita al interior del blanco [48]. Diferentes tipos de rangos de proyección del ion incidente pueden ser definidos en el blanco, por ejemplo, la "longitud promedio de la trayectoria del ion" denotada por  $R$ . Sin embargo, el rango promedio de proyección  $R_p$  (la proyección de  $R$  en la dirección de incidencia) y la profundidad de penetración  $x$ , resultan ser más accesibles de medir y son ampliamente utilizados para caracterizar la implantación iónica. Debido a que el ion incidente puede experimentar numerosas colisiones que desvían su trayectoria,  $R$  puede ser considerablemente grande en comparación con  $R_p$  como se observa en la Fig.1.14. Para el régimen de baja energía, el rango promedio de proyección  $R_p$  [ $\frac{\mu g}{cm^2}$ ] se puede representar en función de la energía  $E$  con la ecuación 1.6 [15]:

$$R_p = C_l(\mu)M_2 \left[ \left( \frac{Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}}}{Z_1 Z_2} \right) E \right]^{\frac{2}{3}}$$

[Ec. 1.6]

Donde  $Z_1$  y  $Z_2$  son los números atómicos de la especie incidente y del blanco, respectivamente.

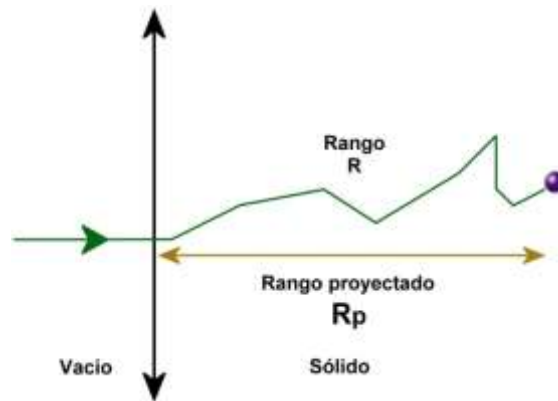


Fig. 1.14.- Al interior del blanco, la distancia total que recorre un ion hasta quedar en reposo se denomina "Rango (R)" y la proyección de esta distancia sobre el eje de incidencia se denomina "Rango promedio de proyección (Rp)".

## 1.8 IMPLANTACIÓN IÓNICA

Los iones que penetran en el blanco se detienen a una determinada profundidad creando un perfil de implantación que presenta una distribución gaussiana. El potencial de aceleración de los iones controla la profundidad de implantación. La concentración máxima de iones implantados está determinada por la dosis de implantación. En la Fig. 1.15 se muestran los perfiles de implantación de B y As en Si, donde se observa que cuando la energía de implantación disminuye, la concentración aumenta y la profundidad de penetración de los iones disminuye. Cuando los iones tienen una masa muy diferente (puede ser mayor o menor) a la masa atómica del blanco, el perfil de implantación tiene una forma asimétrica. Las desviaciones del perfil de implantación con distribución gaussiana se presentan cuando ocurre la difusión estimulada por defectos y efecto de túnel de los iones.

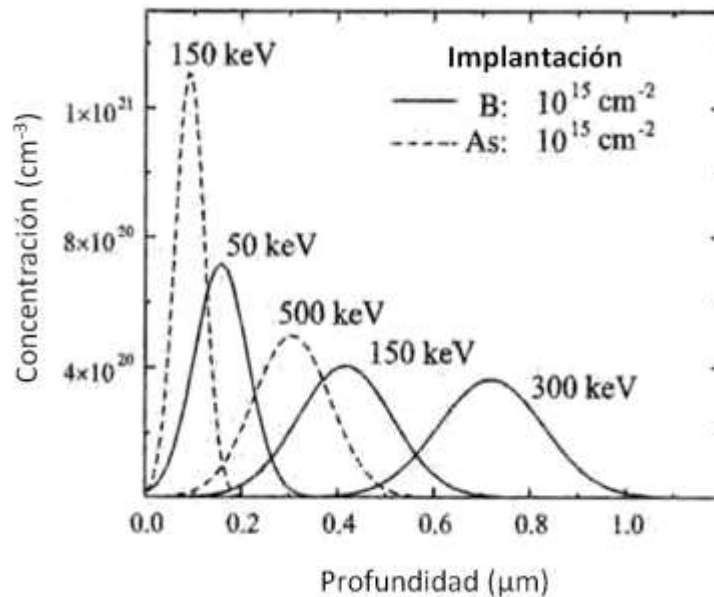
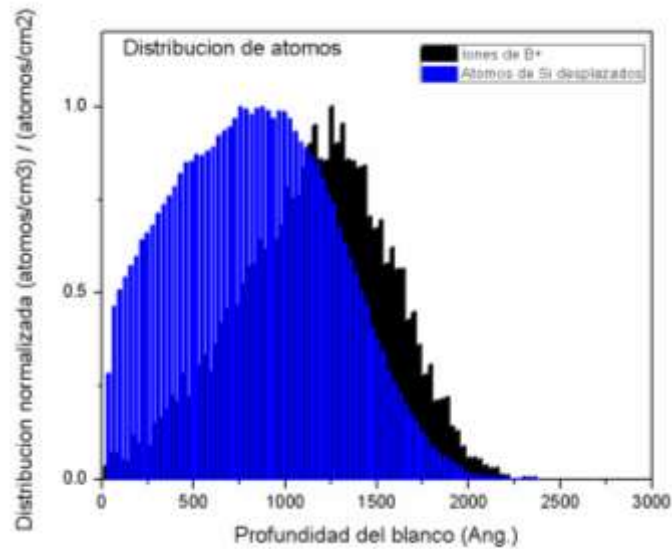


Fig. 1.15.- Perfil de implantación de B y As en Si en función de la energía de implantación [14].

Por otro lado, las colisiones con los átomos del blanco provocan que éstos se desplacen de su posición inicial, por lo que se originan defectos en una capa cercana a la superficie que se denomina "capa amorfizada". Generalmente se generan defectos puntuales (vacancias e intersticiales). La generación de estos defectos provoca un efecto de difusión estimulado por el bombardeo iónico.

En la Fig. 1.16 se muestra un perfil de implantación de  $\text{B}^+$  implantado en Si utilizando una energía de 30 keV, la simulación se realizó con SRIM [49]. Como muestra el perfil de distribución de defectos, se generan más defectos estructurales que átomos implantados [50]. En este ejemplo, los datos calculados por SRIM indican que se generan 358.3 vacancias por ion implantado. Esto representa un aumento de dos órdenes de magnitud en el eje Y, por lo que fue necesario normalizar los valores para poder representar los datos de manera que la Fig. 1.16 muestre una descripción

cualitativa de la distribución de los defectos en comparación con los iones implantados, no en concentración pero sí en profundidad. De esta manera, se busca clarificar la idea de cómo se genera una capa amorfizada debido a la implantación.



**Fig. 1.16.-** Simulaciones realizadas con SRIM del perfil de implantación de B<sup>+</sup> implantado en Si (negro) con energía de 30keV. El perfil en azul muestra la distribución de los defectos ocasionados en el blanco debido a la implantación.

Para reparar los daños en la red cristalina, es necesario realizar un recocido térmico después de la implantación. Mediante el recocido se recrystaliza la red y se activan las impurezas introducidas como dopantes. El proceso de re-crystalización procede a través de la epitaxia en fase sólida sobre la capa cristalina que se encuentra bajo la capa implantada [51].

La aplicación más conocida de la implantación iónica es en la industria de semiconductores, donde se utiliza como una técnica para dopar obleas y, además para la fabricación de dispositivos como: transistores, diodos, celdas solares, etc. Esta tecnología se ha utilizado a gran escala desde 1974 cuando la patente de W. Shockley expiró [52]. Por lo general, el rango de energía en el que se trabaja es de 50 - 300 keV [53]. La técnica se ha utilizado eficientemente durante más de 40 años y ha sido vastamente estudiada, por lo que existen muchos reportes científicos de implantación iónica en el régimen de alta energía. Sin embargo, la implantación iónica no ha sido ampliamente estudiada en el rango de baja-media energía (< 30 keV), donde adicionalmente se presenta efecto de sputtering. En la última década, se estudió la formación de una capa activa muy delgada (< 20 nm) mediante la implantación de B, As y P en silicio, denominada "implantación superficial" (shallow implantation) [54]. Esta técnica se utiliza para fabricar dispositivos de nueva generación, pero aún no se han publicado estudios sistemáticos sobre implantaciones de baja energía en diferentes matrices ion-blanco.

Otra de las aplicaciones importantes de la implantación iónica tomó lugar al considerar una alta dosis de implantación. Diferentes blancos fueron implantados con una dosis lo suficientemente alta como para alcanzar una concentración que exceda el límite de solubilidad del elemento implantado en la matriz. Posteriormente, el recocido de este sistema sobresaturado, resulta en una separación de fases donde el elemento forma nano-partículas [55, 56]. Ejemplos comunes de esta tecnología son la formación de nano-partículas de silicio o germanio embebidas en  $\text{SiO}_2$  [57]. Actualmente la implantación iónica se utiliza para formar partículas embebidas en varios óxidos y vidrios para aplicaciones ópticas con características no lineales [58]. También, se utilizan nano-partículas de Si o Ge embebidas en  $\text{SiO}_2$  que actúan como compuerta flotante en los transistores basados en el efecto de campo [59]. En la Fig. 1.17 se muestran las aplicaciones arriba mencionadas de la implantación iónica.

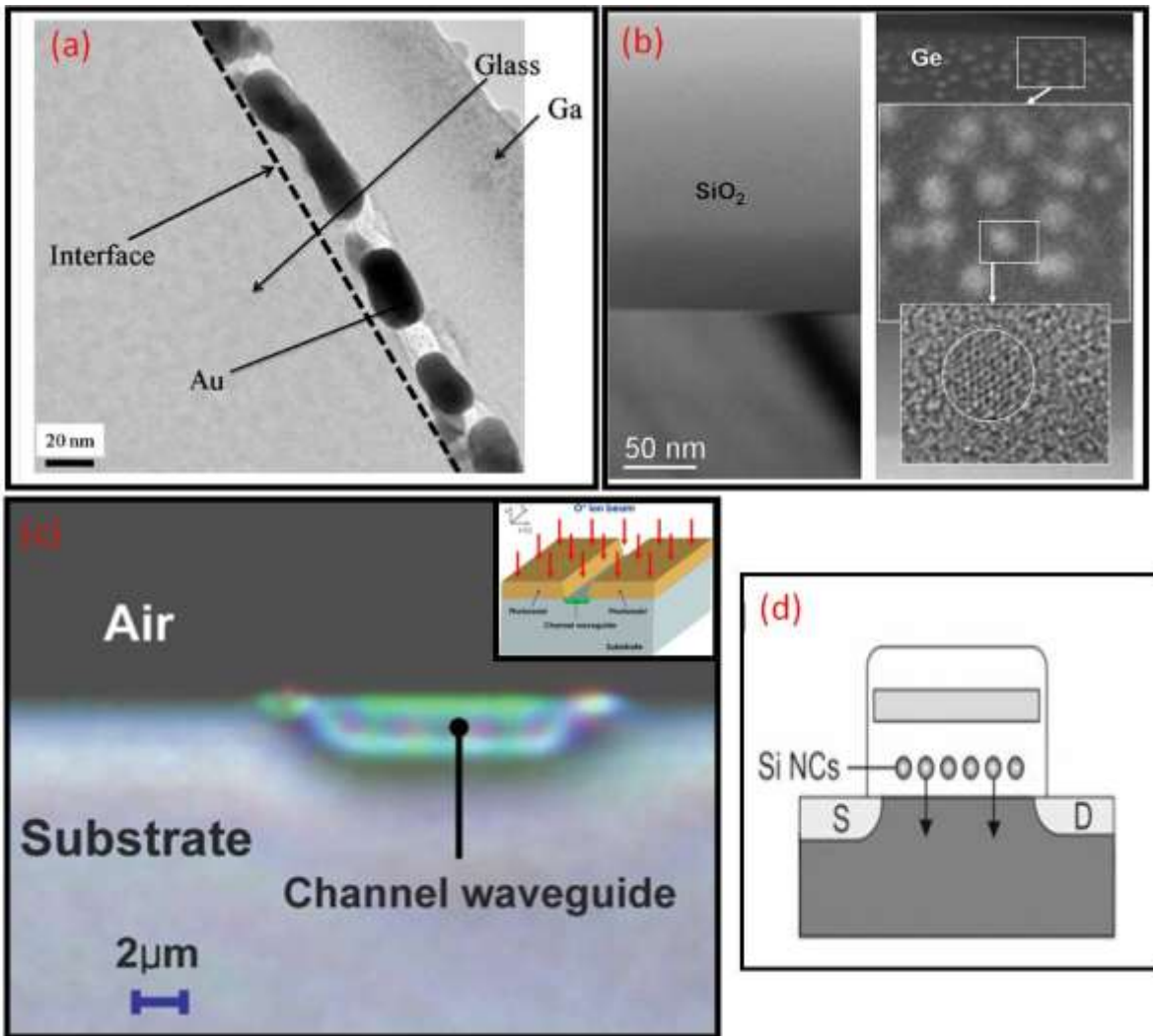


Fig. 1.17.- Técnica de implantación iónica aplicada en la fabricación de dispositivos: (a) nanopartículas de Au embebidas en vidrio con características ópticas no lineales [55]. (b) Nanopartículas de Ge embebidas en una matriz de  $\text{SiO}_2$  como emisores de luz visible [56]. En (c) se muestra una guía de onda fabricada mediante la implantación de iones de  $\text{O}_2$  en  $\text{LiNbO}_3$ . En el recuadro de (c) se muestra la configuración de la mascarilla para fabricar la guía de onda, las flechas rojas representan los iones de  $\text{O}_2$  [60]. En (d) diagrama de la compuerta de un transistor con nano cristales de Si [59].

## 1.9 GENERACIÓN DE PARTÍCULAS SECUNDARIAS

### 1.9.1 COEFICIENTE DE SPUTTERING

Una manera de cuantificar el proceso es a través del coeficiente de sputtering:  $Y$ , este parámetro se define como el promedio de átomos expulsados por cada ion incidente [11]:

$$Y = \frac{\text{Num. promedio de átomos expulsados}}{\text{partícula incidente}}$$

[Ec.1.7]

El valor de  $Y$  depende el material del blanco, el tipo de ion incidente, la energía y el ángulo de incidencia. Valores altos de  $Y$  se presentan en el régimen de picos termales, donde la dependencia de átomos expulsados por partícula incidente no es lineal [11]. El coeficiente de sputtering está influenciado por la rugosidad de la superficie.

De acuerdo con la teoría de Sigmund [33], la expresión para calcular el coeficiente de sputtering con relación a la energía promedio  $F_D(E, \theta, x)dx$  depositada en una capa con espesor  $(x, dx)$ , en una cascada iniciada por un proyectil con energía inicial  $E$  y ángulo de incidencia al plano  $x$ , es la siguiente:

$$Y(E, \theta) = \Lambda F_D(E, \theta, 0)$$

[Ec.1.8]

Donde  $\Lambda$  es una constante del material que incluye la energía de enlace superficial y la sección transversal de los átomos del blanco. La densidad de energía depositada  $F_D$  se aproxima como:

$$F_D(E, \theta, 0) \simeq \alpha \left( \frac{m_2}{m_1}, E, \theta \right) N S_n(E)$$

[Ec.1.9]

Donde la sección transversal de frenado nuclear está dada por la ecuación 1.3:

La expresión  $\alpha(m_2/m_1, E, \theta)$  es una cantidad que depende de la relación de masas  $m_2/m_1$ .

La irradiación constante provoca la expulsión de material desde la superficie de manera continua. Comúnmente el bombardeo de partículas con determinadas características induce en la superficie la formación de patrones periódicos con diversas morfologías.

## 1.10 FORMACIÓN DE SUPERFICIES NANOESTRUCTURADAS

La utilización del bombardeo iónico para la fabricación de superficies nano-estructuradas con características morfológicas controlables presenta ventajas considerables con respecto a los métodos químicos de síntesis [21]. Al ser un proceso físico se evitan los efectos secundarios de los métodos químicos tales como la formación de compuestos no deseados y/o contaminación, resulta en un método relativamente sencillo para la fabricación de superficies nano-estructuradas.

Durante el proceso de sputtering es común que en la superficie se presentan mecanismos de **alisamiento** y de **arrugamiento**. Es precisamente la competencia entre estos dos mecanismos lo que deriva en la formación de una diversa gama de topografías y/o patrones [61].

### 1.10.1 PATRONES DE ONDAS

Es común observar este tipo de patrón en una gran cantidad de materiales bombardeados bajo diferentes condiciones experimentales. El rango de amplitud de las ondas es desde 5 nm hasta algunos cientos de nanómetros [37]. Existe una teoría desarrollada por Bradley y Harper (BH) [29] que modela la formación de patrones de nano-ondas producidos por el bombardeo de iones, la cual será discutida más adelante en la sección 1.13.1.1. El modelo predice adecuadamente la dinámica de formación de los patrones. Sin embargo, tienen dos condiciones: temperatura del blanco relativamente alta y bajo flujo de iones, por lo que no puede ser aplicado para diferentes condiciones experimentales. Las aplicaciones comunes de nano-ondas como son en películas anti-reflejantes, sobre todo en celdas solares para incrementar la absorción de la luz solar [22-24]. En la Fig. 1.18 se observan los diferentes patrones de nano-ondas en diferentes materiales: (a) Si, (b)  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , (c, d) Ge, (e) InSb y (f) GaSb. La dirección de propagación de las nano-ondas está determinada por el ángulo de incidencia del haz de iones en mayor medida que la orientación cristalina del blanco [29].

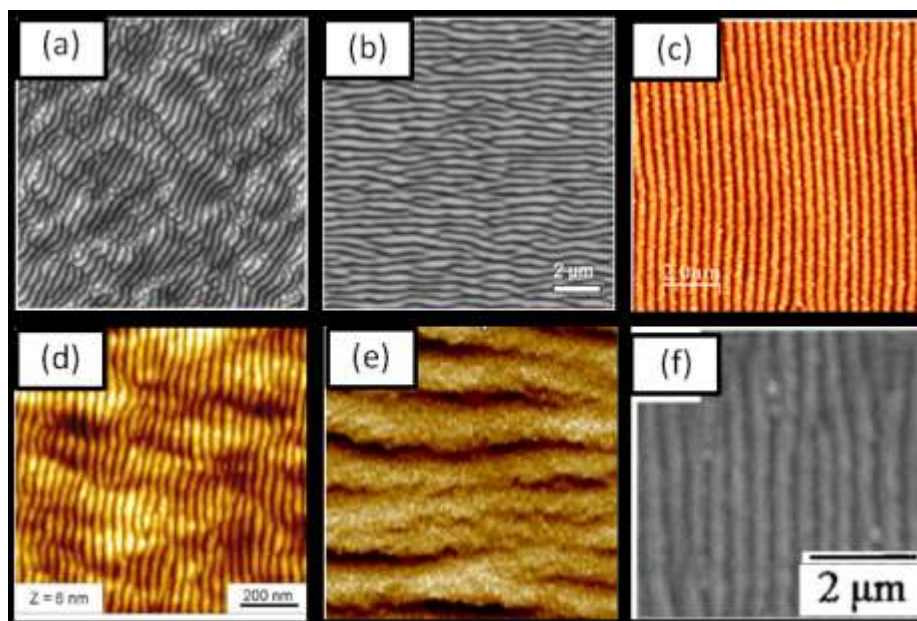


Fig. 1.18.- Nano patrones de ondas producidos en diferentes materiales: (a) Si, (b)  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , (c, d) Ge, (e) InSb y (f) GaSb bajo condiciones experimentales diferentes [62-67].

### 1.10.2 PATRONES DE NANO-PUNTOS

Este tipo de patrón se ha observado para diversos materiales, en semiconductores del grupo III-V (InSb, GaAs e InSb) [68,69] y en elementales (Ge, Si) [70,71], la Fig. 1.19 muestra ejemplos de este tipo de patrón. Los nano-puntos fueron observados la primera vez en una superficie de GaSb que fue bombardeada con iones de  $\text{Ar}^+$  en el rango de baja energía (200.0 - 800.0 eV) [68]. Posteriormente, patrones similares fueron observados en experimentos donde las condiciones experimentales fueron demasiado diferentes, es decir, para energía alta de los iones incidentes ( $\text{Bi}^{++}$  con energía de 60.0 keV) [72]. En este caso, los efectos no lineales son obligatorios para explicar la formación de los patrones de puntos con arreglo hexagonal. También deben tomarse en cuenta los mecanismos de suavizado, como el flujo viscoso [17, 25]. Actualmente, no existe teoría alguna que pueda explicar la formación de nano-puntos para todo el rango de energías completo, desde 200.0 eV hasta 60.0 keV.

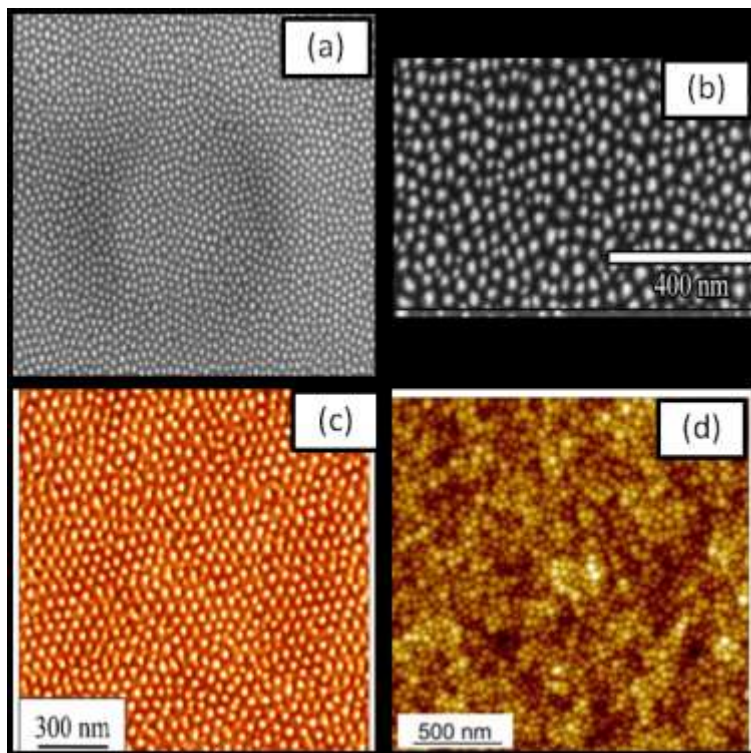


Fig. 1. 19.- Patrones de nano-puntos sobre (a, b) GaSb, (c) Ge y (d) Si. [68-71]

Estas estructuras se pueden aplicar para fabricar puntos cuánticos de manera relativamente sencilla [73,74]. Esto resulta relevante debido a que los semiconductores de banda indirecta como Si y Ge no emiten luz en su forma volumétrica. Sin embargo, los puntos cuánticos de estos materiales emiten luz en el rango visible [75]. Esta tecnología es compatible con los circuitos integrados a base de Si y/o Ge.

### 1.10.3 ESTRUCTURAS PIRAMIDALES

La Fig. 1.20 muestra patrones con estructura piramidal sobre diferentes materiales: (a) InP, (b) Au y (c) Cu. Nano-estructuras con forma piramidal en superficies bombardeadas con iones fueron observadas por Mc Laren et al. en fosfuro de indio [24]. Los autores proponen que este tipo de estructuras se forman por la diferencia existente entre los coeficientes de sputtering de cada uno de los elementos que conforma el blanco. Como consecuencia de esto, los átomos con un coeficiente de sputtering más bajo son acumulados en la superficie y actúan como impurezas, tales impurezas originan el desarrollo de la estructura piramidal como un proceso fuera del equilibrio en el cual las estructuras son creadas y después destruidas cuando el tiempo de sputtering se prolonga [20]. Sin embargo, estructuras piramidales también han sido reportadas en Au, Cu y W [76–78]. Entonces, resulta evidente que el mecanismo de formación utilizado en la ref. [28] para explicar la formación de nano-pirámides en blancos compuestos, que propone sputtering preferencial y subsecuente sputtering selectivo, no puede ser aplicado en los blancos de un sólo elemento como el oro o cobre, sino que debe ser otro mecanismo que aún no se ha considerado, el que gobierne la dinámica de formación de las estructuras.

Se ha reportado que las estructuras de este tipo, sobre todo en el silicio negro poseen importantes propiedades como anti-reflejantes, por lo que son utilizados en las celdas solares de tercera generación [79]. El silicio negro debe su nombre al color que presenta la oblea después de ser erosionada en un proceso de pocos minutos de duración [80]. El color negro es el resultado de la ausencia de luz reflejada por la superficie. es por este motivo que el material se vuelve prometedor para fabricar celdas solares de mayor eficiencia. A diferencia de otros procesos para producir películas anti-reflejantes, el silicio negro tiene la posibilidad de obtener un ultra-bajo nivel de reflexión ante la incidencia de luz solar en un amplio rango del ángulo de incidencia, debido al aumento del área superficial que se obtiene por medio de las nano-estructuras [81].

Además, este tipo de estructuras tiene propiedades hidrofóbicas y antibacteriales para varias aplicaciones en biología y medicina.

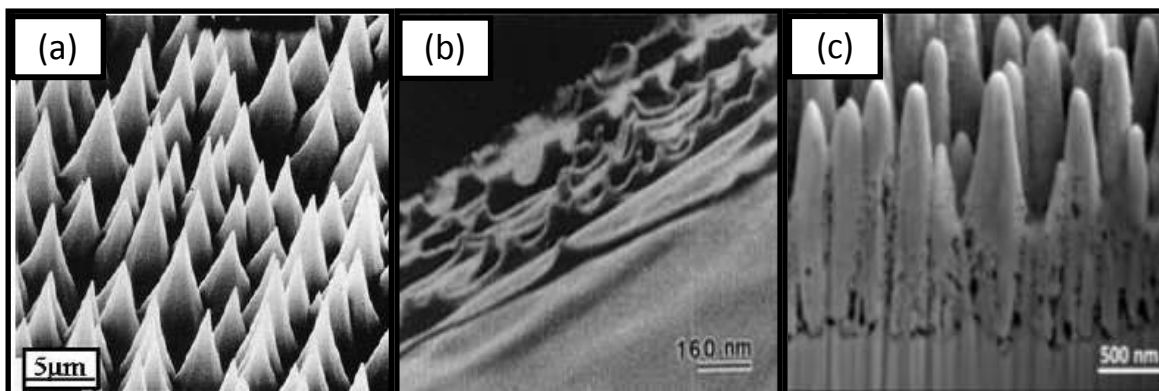


Fig. 1.20.- Patrones de nano-pirámides producidos por bombardeo de iones en (a) InP, (b) Au y (c) Cu [76,77,82].



#### 1.10.4 SUPERFICIES LISAS

Una superficie lisa cuando se realiza erosión iónica es deseable en técnicas analíticas como SIMS, AES, ISS XPS, donde la rugosidad de la superficie juega un papel primordial en la calidad final de los perfiles en profundidad obtenidos con estos métodos. Por otra parte, la fabricación de lamelas para la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) mediante FIB debe evitar la formación de rugosidad para mejorar el análisis con TEM [31]. Muchos esfuerzos se han encaminado en la obtención de superficies lisas, por lo que los parámetros experimentales son optimizados. Sin embargo, las condiciones varían de un blanco a otro y resulta extremadamente complicado establecer un régimen de bombardeo para todos los materiales, que resulte en una superficie lisa. La Fig. 1.21 muestra superficies lisas producidas por el bombardeo de iones de (a)  $\text{Ne}^+$  y (b, c)  $\text{Ar}^+$ .

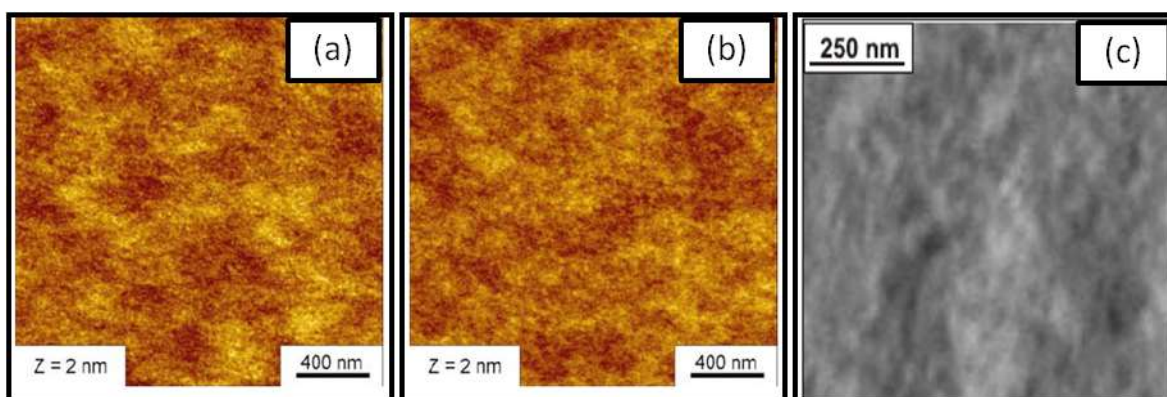


Fig. 1.21.- Superficies lisas originadas por el bombardeo de iones en (a, b) Ge y (c) cuarzo [76,83].

#### 1.11 MECANISMOS DE ALISAMIENTO

En el proceso de sputtering, este efecto se presenta cuando hay una tendencia a disminuir la energía de la superficie [84]. Los mecanismos de suavizado que se pueden presentar son los siguientes [85]:

- ✓ Difusión superficial.
- ✓ Flujo viscoso estimulado por bombardeo iónico.
- ✓ Suavizado balístico.
- ✓ Re-depósito de material.

Cabe mencionar, que la diferencia entre la difusión superficial y el flujo viscoso es el tratamiento que se le da al sólido. En la difusión superficial consideramos un transporte de masa mediante el movimiento de los átomos, mientras que en el flujo viscoso consideramos a la capa amorfizada como un flujo laminar que desplaza a los átomos debido a la diferencia de presión a lo largo de su trayectoria. La diferencia de presión se debe a las fuerzas viscosas que ejerce el medio de propagación sobre la capa de fluido en contacto con él y a la que ejerce cada capa de fluido sobre la adyacente que se está moviendo con distinta velocidad.

### 1.11.1 DIFUSIÓN SUPERFICIAL

La difusión superficial es el mecanismo principal de suavizado en superficies cristalinas [84]. La fuerza motriz para la relajación superficial, tanto para difusión superficial como para el flujo viscoso, es la reducción de la energía libre de las superficies.

Considerando la difusión superficial del trabajo Mullins [86], Vauth desarrolló una ecuación que describe el comportamiento de la altura superficial [87]:

$$\frac{\partial z}{\partial t} = -\frac{D_s \gamma \Omega^2 n_s}{k_B T} \nabla^4 z$$

[Ec.1.10]

Donde:

$z$ : altura de la superficie.

$D_s$ : constante de difusión superficial.

$\gamma$ : energía libre de la superficie.

$\Omega$ : volumen atómico.

$n_s$ : densidad de átomos en la superficie.

$k_b$ : constante de Boltzmann.

T: temperatura.

Los gradientes de potencial químico a lo largo de la superficie se asocian con los gradientes de la curvatura. Estos gradientes producen un arrastre de los átomos de una zona de cero curvatura en la superficie a otra con curvatura K.

### 1.11.2 MEJORA DE FLUJO VISCOSO POR BOMBARDEO DE IONES

Este es el mecanismo principal de suavizado para superficies amorfas [84]. Se puede describir como un modelo hidrodinámico que trata las transiciones del blanco de cristalino a amorfo como una interfaz sólida-líquida. Se considera que, debido al bombardeo de iones, en la superficie se forma una capa superficial amorfizada compuesta por un flujo viscoso, la cual es responsable de transportar el material de un punto a otro.

El flujo viscoso se activa térmicamente en la presencia del flujo de iones, la viscosidad puede ser reducida varios órdenes de magnitud. En este caso la rugosidad superficial origina gradientes de estrés locales, los cuales inducen a un ordenamiento de los átomos en la región cercana a la superficie. El origen del estrés es la tensión superficial, la cual induce una presión de Laplace proporcional a la curvatura superficial local del material que se encuentra por debajo de la superficie rugosa. Este proceso puede llevar a la relajación de las corrugaciones de la superficie con una tasa de relajación que depende del vector de onda de la morfología y de la viscosidad.

Este modelo es válido en el rango donde la capa superficial amorfizada que contiene al flujo viscoso de espesor  $a_2$  es mucho más pequeña que la longitud de onda del patrón  $\lambda$ . La ecuación que modela la mejora del flujo viscoso por bombardeo de iones se encuentra al resolver la ecuación Navier-Stokes en el límite de los números pequeños de Reynolds en la interfaz sólida-líquida sin considerar el estrés de corte en la superficie. La aproximación lineal es [85]:

$$\frac{dz}{dt} = \frac{\gamma a_z^3}{3\eta_{ion}} \nabla^4 z$$

[Ec.1.11]

Donde:

$\eta$ : viscosidad.

$\lambda$ : longitud de onda de corrugación.

$\eta_{ion}$ : viscosidad inducida por los iones.

### 1.11.3 SUAVIZADO BALÍSTICO

La cascada de colisiones se puede considerar como un proceso de difusión ya que hay una mezcla aleatoria de los átomos en el blanco [88]. Con base en lo anterior, Carter [89] propone que algunos de los átomos en la superficie no poseen energía suficiente para abandonarla, sin embargo, esa energía es necesaria para el desplazamiento transversal sobre la superficie. El suavizado inducido por difusión balística puede contrarrestar la rugosidad ocasionada por el coeficiente de sputtering dependiente de la curvatura, especialmente para incidencia normal (o muy cercana a incidencia normal) del haz de iones.

Asumiendo que los iones incidentes con un ángulo local de incidencia  $\theta$  son direccionados hacia la dirección  $-x$ , los corrimientos laterales atómicos en la dirección de las partículas incidentes son  $\Delta x_i$ . La suma de los corrimientos atómicos entra por medio de  $-\delta \cos(\theta)$  y el flujo de los iones incidentes  $\phi_{ion}$  utilizando  $\phi_{ion}/\cos(\theta)$  se encuentra una relación lineal entre los desplazamientos de magnitud  $\delta$  de las corrientes y la curvatura superficial.

$$\frac{\partial z}{\partial t} = -\frac{\phi_{ion} \Omega \delta (E_0 \theta)}{\text{tang}(\theta)} \nabla^2 z$$

[Ec.1.12]

Donde:

$$\delta = \sum_i \Delta x_i$$

[Ec.1.13]

### 1.11.4 RE-DEPÓSITO DE MATERIAL

Este mecanismo considera que las partículas que son parcialmente expulsadas de la superficie durante el proceso de sputtering provocan suavizado de la superficie, ya que son re-depositadas a una distancia considerable de su posición original. Este mecanismo se vuelve importante en el caso de superficies altamente corrugadas. Si consideramos una superficie curvada, donde los puntos más altos son considerados como crestas y los de menos altura como valles, los átomos que se encuentran en las crestas son expulsadas lejos de su posición, mientras que las partículas en los valles son depositadas en las paredes cercanas. El flujo neto de material desde un lugar alto hacia las regiones de menor altura puede ser explicado debido a que la distribución de las partículas expulsadas se realiza en la misma dirección del haz incidente [90].

## 1.12 MECANISMOS DE FORMACIÓN DE RUGOSIDAD

Cuando se lleva a cabo el proceso de sputtering, la adición o remoción estocástica de material de la superficie tiende a activar la rugosidad [84, 91]. Los mecanismos que inducen rugosidad en las superficies irradiadas son [85]:

- ✓ Rugosidad estadística.
- ✓ Rugosidad dependiente de la curvatura.
- ✓ Mecanismo de engrosamiento por dispersión.
- ✓ Sombreado.

### 1.12.1 RUGOSIDAD ESTADÍSTICA

Cada uno de los iones que impactan sobre la superficie forma un cráter que provoca rugosidad en escala atómica [85]. Este impacto genera una redistribución de los átomos del blanco, resultando en un mecanismo de rugosidad estocástica. Las capas superficiales de la muestra son erosionadas, al aumentar la dosis de sputtering las capas son expuestas a los iones incidentes continuando de manera repetida con el proceso. El proceso de erosión consiste en incidencias independientes, discretas y aleatorias que pueden ser descritas mediante la distribución de Poisson con la ecuación 1.15:

$$\langle z \rangle = \frac{\phi t Y(\theta)}{n} \quad [\text{Ec.1.14}]$$

La desviación estándar de  $\langle z \rangle$  identifica a la rugosidad  $w$  y es igual a:

$$w = \sqrt{\frac{\phi t Y(\theta)}{n}} \quad [\text{Ec.1.15}]$$

### 1.12.2 RUGOSIDAD DEPENDIENTE DE LA CURVATURA SUPERFICIAL

Cuando los iones inciden sobre la superficie, la energía del haz no es depositada de manera uniforme en la superficie ya que depende de la curvatura de ésta. La energía depositada en una cresta es menor en comparación con la energía depositada en un valle, como puede observarse en la Fig. 1.22. Las elipses trazadas con líneas punteadas ilustran el depósito de la energía proveniente del haz de iones en el volumen del sólido [85].

El coeficiente de sputtering en cada punto de la superficie se considera proporcional a la cantidad total de la energía depositada en dicho punto por todos los iones incidentes, como se ilustra en la Fig. 1.13, la curvatura inicial de la superficie genera que la erosión no se lleve a cabo

uniformemente, sino que provoca que dos puntos dados sobre la superficie que se encuentran a diferente altura sean erosionados a diferente velocidad, induciendo a la formación de rugosidad de la superficie [88]. El coeficiente de sputtering depende de la morfología local provocando que los valles sean erosionados más rápidos en comparación con las crestas.

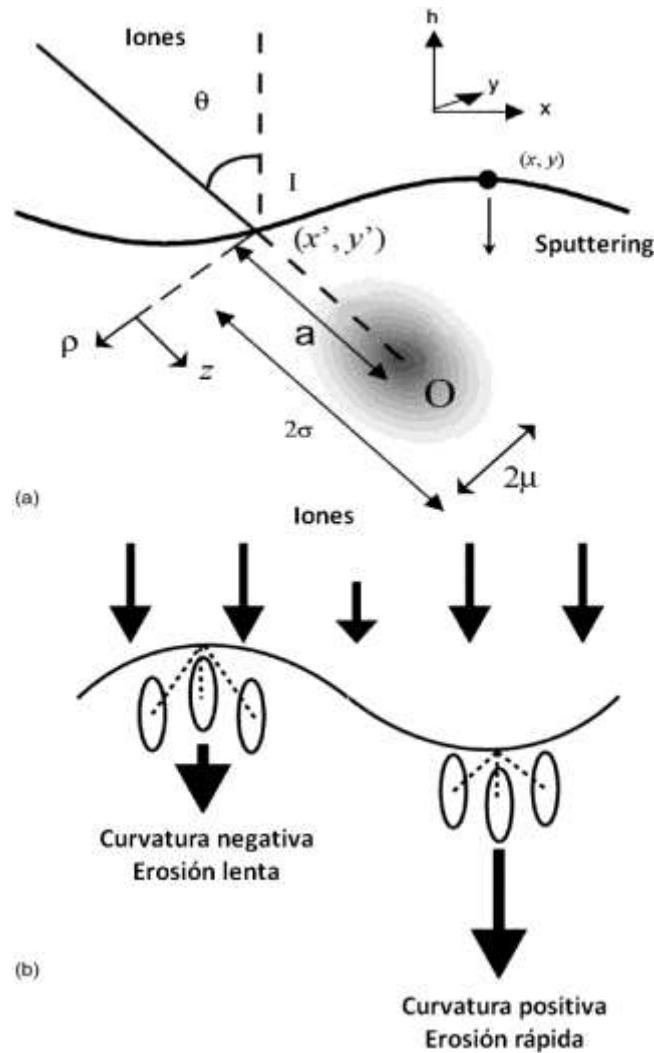


Fig. 1.22.- Vista esquemática del depósito de la energía que contiene el haz de iones sobre la superficie. Las elipses representan la manera en que la energía de un ión se deposita al interior del sólido de acuerdo a la teoría de Sigmund [modificada de 62].

### 1.12.3 MECANISMO DE AGRANDAMIENTO POR DISPERSIÓN

Al bombardear con un haz de iones en incidencia oblicua, se produce el efecto de dispersión cuando los iones impactan en un punto de la superficie que tiene una pendiente menor al valor del ángulo de incidencia. Los iones que se reflejan reducen su energía cinética y no contribuyen en el proceso de erosión, por lo que la tasa de erosión es diferente en los diferentes puntos de la superficie.

Durante el proceso de sputtering se observa que algunas facetas de la superficie aumentan de tamaño, es decir, engruesan. Esto se origina debido a que los iones que se reflejan contribuyen a la erosión más veloz de determinada faceta, lo cual a su vez provoca la desaparición de facetas adyacentes de menor tamaño. En la Fig. 1.23, la superficie representada por una línea continua es bombardeada con iones. En esta superficie, la faceta  $l_a$  es mucho mayor que la faceta  $l_b$ , entonces hay una mayor cantidad de iones reflejados por  $l_a$ ; estos iones impactan en las facetas vecinas por lo que la velocidad de erosión  $v_a$  es mayor que  $v_b$ , lo que provoca la desaparición de las facetas de menor tamaño.

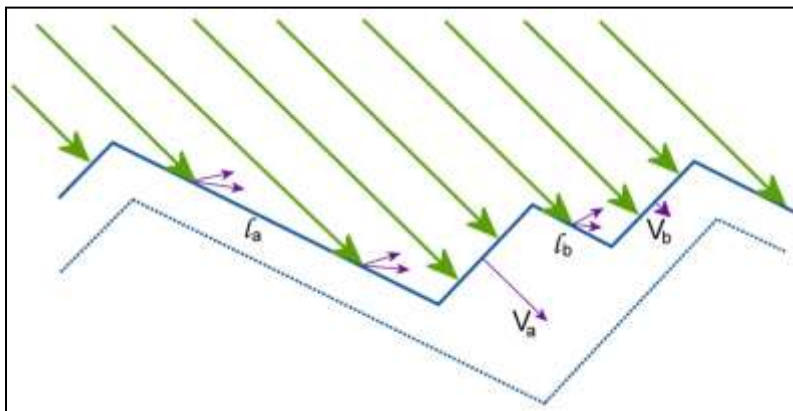


Fig. 1.23.- Diagrama esquemático del mecanismo de engrasamiento de las facetas de la superficie debido a la reflexión de iones [85].

### 1.12.4 SOMBREADO

El efecto de sombreado se produce cuando los iones incidentes no logran impactar en determinadas zonas de la superficie debido a que otras características morfológicas impiden la incidencia de los iones como se muestra en la Fig. 1.24. Por lo mencionado anteriormente, los valles se erosionan menos en comparación con las crestas, lo que origina el suavizado de la superficie.

Este efecto se presenta cuando los tiempos de sputtering son demasiado prolongados [21] e influyen en gran parte la dinámica de la formación de patrones sinusoidales. De acuerdo con Carter [92], la condición límite para que no ocurra el sombreado es:

$$\tan\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \geq \frac{2\pi h_0}{\lambda}$$

[Ec.1.16]

Donde:

$\theta$ : ángulo de incidencia del haz con respecto al plano normal a la superficie

$h_0$ : amplitud de la onda

$\lambda$ : longitud de onda

El sombreado toma lugar para valores de  $h_0/\lambda$  por arriba del límite superior para cualquier ángulo de incidencia  $\theta$ . Cuando esta relación aumente, los valles del patrón sinusoidal no serán erosionados, pero las crestas serán planarizadas como puede observarse en la Fig. 1.24.

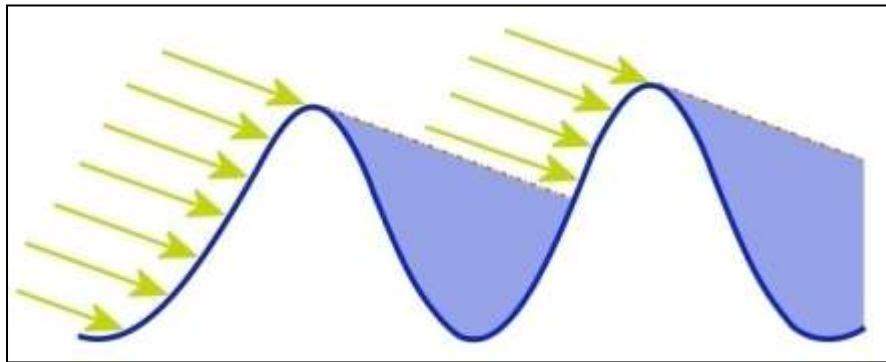


Fig. 1.24.- Diagrama esquemático del mecanismo de sombreado. Para determinado ángulo de incidencia del haz de iones, los iones no alcanzan a llegar a los valles o regiones más profundas [85].

### 1.13 MODELOS TEÓRICOS DE FORMACIÓN DE PATRONES NANOMÉTRICOS

Un modelo adecuado de la morfología de superficies irradiadas debe tomar en cuenta la cinética de la rugosidad, los mecanismos de suavizado, la dependencia de la temperatura con la tasa de erosión y la observación de una orientación preferencial y el periodo de las estructuras sinusoidales [84].

Mediante el uso de la teoría de sputtering de Sigmund [93], Bradley y Harper mostraron que los patrones sinusoidales se forman principalmente debido a la curvatura local de la superficie, la cual ocasiona que la transferencia de energía de los iones a los átomos del blanco no se realice de manera uniforme, sino que resulta mayor en los valles que en las crestas, resultando en la erosión acelerada de los valles, formando así los patrones de nano-ondas [18]. Durante el proceso de sputtering, se pueden presentar de manera simultánea mecanismos de alisamiento y arrugamiento. Sin embargo, de acuerdo a las características de sputtering y el tipo de superficie, uno de los mecanismos se vuelven predominantes mientras que el otro reducen su actividad [88].

Cabe mencionar que no es posible la aplicación de un modelo universal ya que depende de las características experimentales y la naturaleza del proceso, sin embargo, a pesar de los modelos

existentes, hoy en día no se tienen claras las razones por las que un mecanismo se vuelve predominante sobre otro. Incluso si se enfocara la evolución de la rugosidad en términos de la dosis, se estaría dejando de lado otro de los aspectos importantes tales como la temperatura del blanco, el cual ha demostrado tener un papel predominante en la formación de los nano-patrones provocados por el bombardeo de iones [4].

### 1.13.1 MODELOS LINEALES

Los modelos lineales asumen que cada componente de Fourier de la ec. 18 evoluciona independientemente y no toman en cuenta los términos de segundo orden como el re-depósito del material [84].

#### 1.13.1.1 MODELO HB

Planteado por R. Mark Bradley y James M.E. Harper en 1988 [18], propone que la formación de patrones sinusoidales es un proceso térmicamente activado de auto-difusión que domina durante el proceso de IBS para **temperaturas suficientemente altas y dosis de iones bajo**. De acuerdo con la teoría, la formación de este tipo de patrones se puede entender en términos de la inestabilidad causada por la dependencia de la curvatura superficial durante el proceso de sputtering. La competencia entre la rugosidad y la difusión superficial causada por la erosión de iones, genera ondas con una longitud de onda cuyo valor depende de la difusión de átomos sobre la superficie y la tasa de erosión [18, 22].

Mediante este régimen la longitud de onda  $\lambda$  se puede estimar como:

$$\lambda \sim (fT)^{-\frac{1}{2}} \exp(-\Delta E / 2k_B T) \quad [\text{Ec.1.17}]$$

Donde:

$\Delta E$ : energía de activación para difusión superficial.

$T$ : temperatura.

$f$ : flujo.

$k_B$ : constante de Boltzmann.

De acuerdo con este modelo, para un ángulo pequeño de incidencia del haz, el vector de onda del patrón sinusoidal es paralelo a la componente superficial de la dirección del haz. Cuando el haz de iones tiene incidencia de ángulo rasante, el vector de onda del patrón sinusoidal es perpendicular a la dirección del haz. El vector de onda es un vector que apunta en la dirección de propagación de la onda en cuestión, esto se ejemplifica en la Fig. 1.16. De acuerdo con lo anterior, el patrón sinusoidal puede rotar 90° cuando el ángulo de incidencia se varía de la incidencia normal al ángulo rasante. Para una incidencia normal del haz de iones, patrones sinusoidales con diferentes orientaciones pueden presentarse.



Este modelo se encuentra limitado por la temperatura y el flujo del haz de iones, así como también los efectos no lineales son despreciados, la ecuación 1.19 describe la altura superficial local y está dada por [21]:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -v_0 + \gamma \frac{\partial h}{\partial x} + v_x \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + v_y \frac{\partial^2 h}{\partial y^2}$$

[Ec.1.18]

Debido a que no se incluyen los términos de segundo orden, subsecuentes modificaciones a este modelo fueron necesarias [23]. En general, los modelos que explican el comportamiento ondulante de las superficies después de ser bombardeadas con haz de iones son dependientes de la curvatura de la superficie, por lo que los patrones sinusoidales pueden explicarse como una competencia entre los mecanismos de rugosidad y suavizado.

### 1.13.2 MODELOS NO LINEALES

Los modelos no lineales están basados por lo general en la ecuación no lineal Kuramoto-Sivashinsky [94]. Toman en cuenta los términos no lineales, términos que dependen de potencias de alto orden con la altura de la superficie [88]. Cuerno [21] calculó los términos no lineales del modelo HB, el resultado de la evolución de la ecuación es:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -v_0 + \gamma \frac{\partial h}{\partial x} + v_x \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + v_y \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + \frac{1}{2} \lambda_x \left( \frac{\partial h}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2} \lambda_y \left( \frac{\partial h}{\partial y} \right)^2 - B \nabla^4 h$$

[Ec.1.19]

En la etapa temprana de formación del patrón, los efectos no lineales son pequeños, de tal manera que el comportamiento lineal inestable puede ocurrir. Sin embargo, esta linealidad se termina cuando el coeficiente  $\lambda_{max}$  se vuelve mayor que el término de rugosidad inestable, es decir el coeficiente  $v_{max}$ . Esta ocurre después de que se ha excedido un tiempo  $\tau_x$ , el cual se puede calcular mediante la ecuación 1.21:

$$\tau_x \sim \frac{4B}{v_{max}^2} \ln \left( \frac{v_{max}}{\lambda_{max} A_0} \right)$$

[Ec.1.20]

Donde,  
 $A_0$ : amplitud inicial.

Los términos no lineales son considerados para explicar la saturación de la amplitud del patrón sinusoidal cuando se incrementa la dosis, los mecanismos de suavizado independientes de la temperatura o los patrones nanométricos de puntos. Los modelos propuestos funcionan bajo condiciones específicas en un rango definido de temperatura, ángulo de incidencia y energía. Actualmente no existe un modelo general, sino que se requiere limitar las condiciones experimentales a una ventana muy angosta.

## 1.14 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

La formación de superficies nano-estructuradas con patrones periódicos de diversas morfologías mediante sputtering es un tema de interés en la ciencia de materiales debido a las importantes aplicaciones tecnológicas especialmente en optoelectrónica como: películas anti-reflejantes y formación de puntos cuánticos. Además, por los conceptos teóricos asociados a la dinámica de formación. Sin embargo, a pesar de que el campo se ha investigado ampliamente los resultados obtenidos originan más preguntas, como suele ocurrir en ciencia y tecnología. Actualmente se tienen muchos estudios donde el tipo de morfología es resultado de la combinación: ion-blanco. No existe modelo alguno que pueda describir la evolución de una superficie sujeta a bombardeo iónico para todos los casos. Existen modelos que, bajo determinadas condiciones describen la evolución de la superficie como el modelo HB para la formación de patrones sinusoidales. No obstante, el modelo se encuentra limitado para baja dosis de iones y alta temperatura del blanco [40].

Respecto a los patrones de nano-puntos, éstos se han observado tanto en blancos compuestos como en blancos elementales [70, 71], utilizando haces de iones de alta (30.0 keV) [72] y baja energía (0.5 keV) [68, 69]. Esto resulta un problema ya que no es posible determinar en qué condiciones se forman este tipo de nano estructuras. Los puntos nanométricos ofrecen la posibilidad de formar puntos cuánticos de Si y/o Ge para emisión de luz, lo que no ocurría en su forma volumétrica, de ahí la importancia de poder establecer el régimen de bombardeo efectivo que permita su fabricación. Los modelos no lineales no pueden explicar la formación de nano-puntos ya que algunos modelos consideran sistemas binarios que no explican la formación de los nano-puntos en blancos elementales. Otros modelos consideran los efectos del flujo viscoso en una capa cercana a la superficie, por lo que no explican la formación del patrón tanto para materiales amorfos como en los monocristalinos. Cuando se estudian los materiales mediante técnicas analíticas (p. ej. SIMS, RBS, AES, etc.) en donde se requiere erosionar la superficie, es preferible que el bombardeo de iones provoque la formación de una superficie lisa, ya que el caso contrario, es decir, el aumento en la rugosidad de la superficie, hace que la resolución del perfil en profundidad se degrade. Sin embargo, la obtención de una superficie lisa mediante bombardeo de iones resulta sumamente complicada, ya que las condiciones de bombardeo iónico que hacen prevalecer los mecanismos de suavizado varían de un blanco a otro [17, 21]. El mismo problema se presenta en el caso de los patrones piramidales, ya que los mecanismos de alisamiento o arrugamiento varían dependiendo del blanco. Sin embargo, los mecanismos propuestos actualmente consideran que el patrón surge en los blancos compuestos debido aún a diferencia en los coeficientes de sputtering de los componentes del blanco [82]. Por lo tanto, tal mecanismo no se puede utilizar para explicar la formación de pirámides sobre la superficie de metales y blancos elementales.

La industria de semiconductores ha utilizado exitosamente la implantación iónica para fabricar dispositivos de unión y dopar obleas para cambiar su conductividad. Por lo anterior, se han generado muchos conocimientos en el rango de alta energía (50.0-300.0 keV) y actualmente, se ha llevado a cabo una amplia investigación en la implantación en el rango de baja-media energía ( $\leq 30$  keV) solamente para determinados elementos (B, P y As) implantados en Si (shallow implantation), para otros materiales hay pocos estudios.

Recientemente, se han fabricado nanopartículas embebidas en óxido de Si mediante implantación iónica como emisores de luz [58] ganando esta técnica mayor popularidad debido a que es un proceso simple, controlable y es una tecnología bien estudiada. No obstante, los efectos de la implantación en el rango de baja-media energía no han sido estudiados. Este tipo de nanoestructuras también resultan ser interesantes por sus aplicaciones en compuertas flotantes de transistores y para la formación de una capa activa para celdas solares de tercera generación con alta eficiencia. Dados los motivos anteriores, es fácil darse cuenta de que hacen falta mediciones que permitan entender la física y aportar avances significativos para comprender los mecanismos asociados al bombardeo de iones en el rango de baja-media energía que inducen la formación de nanopatrones. Así como también, para la implantación iónica con formación de nanopartículas embebidas.

En este trabajo, se estudiarán los factores clave que permitan la correlación de los parámetros de sputtering con la formación de patrones nanométricos, aquellos que han sido poco estudiados: temperatura del blanco y régimen de sputtering de picos termales. Respecto a la implantación iónica, se estudiará el rango de baja energía (25 keV) para la posibilidad de formación de semiconductores nano-estructurados.

## **1.15 METODOLOGÍA**

La perspectiva metodológica utilizada en el desarrollo de este trabajo consiste en la interpretación analítica de los resultados obtenidos a través de experimentos diseñados con el objetivo de obtener información específica. Tal como se mencionó en la sección anterior, los problemas que se abordarán están relacionados con el bombardeo de blancos elementales y compuestos, la variación de la temperatura del blanco y también, la implantación iónica en el rango baja-media energía. Para llevar a cabo los experimentos se utilizaron obleas comerciales de semiconductores elementales y del grupo III-V, las cuales fueron bombardeadas con haces de iones con energía en el rango de 0.5 a 30.0 keV. La configuración experimental se realizó de manera que fue posible enfocarse en los temas de estudio. Para tales efectos, fueron seleccionados los blancos y el correspondiente tipo de ion incidente con base en sus masas atómicas. Los experimentos se llevaron a cabo con las fuentes de iones del instrumento TOF-SIMS.

En el caso de estudio donde se busca inducir intencionalmente el régimen de sputtering de picos termales, se busca que el ion incidente posea una masa atómica mucho mayor que la masa atómica del blanco. Una vez seleccionado el sistema ion-blanco, se procedió a bombardear las superficies variando el tipo de ion incidente, la dosis y la temperatura del blanco, para estudiar el efecto de estos parámetros en la dinámica de formación de nano-patrones superficiales. La dosis fue modificada dependiendo del tiempo de bombardeo y de acuerdo con la corriente del haz de iones.

Por otra parte, para disminuir la temperatura del blanco a temperaturas criogénicas se utilizó nitrógeno líquido. El proceso consiste en colocar nitrógeno líquido en un contenedor que se encuentra conectado a la base que sujeta a la muestra mediante un dedo frío. En cambio, para aumentar la temperatura únicamente se realiza a través de un controlador que se encuentra integrado en la cámara de vacío.

Respecto a la energía de los iones incidentes, se trabajó en el rango entre 0.5 y 30.0 keV debido a que se busca realizar el estudio a baja energía. Cabe mencionar que la formación de nano-patrones es un proceso que se presenta entre  $10^2$  y  $10^4$  eV. En el caso de la implantación iónica, ésta fue llevada a cabo en un implantador comercial y posteriormente se realizó un recocido térmico seleccionando la temperatura de recristalización del blanco en una atmósfera controlada.

Para observar las características morfológicas y estructurales de la muestra implantada, se realizó un decapado iónico en un área delimitada. Para realizar el decapado, se seleccionó un haz de iones  $\text{Ar}^+$  de baja energía ya que no altera la composición química original y su profundidad máxima de penetración es de sólo 5.2 nm.

Una vez preparadas las muestras, se requirió caracterizarlas estructural, óptica, morfológica y químicamente utilizando técnicas de caracterización mediante las cuales es posible extraer información que permita establecer una discusión acerca del comportamiento de los nano-patrones y de las muestras implantadas. Una vez recopilados los datos experimentales, se procedió al análisis de los resultados obtenidos y a su posterior discusión. Estos datos, que fueron recolectados mediante observación experimental, permiten proponer modelos que expliquen el comportamiento de la superficie que se encuentra bajo el bombardeo iónico ya que posible identificar los mecanismo principales que dirigen los procesos.

Una descripción detallada de los procesos y las condiciones de los experimentos será descrita en el capítulo 2.



---

# MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES DE FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

---

Capítulo 2



## CAPÍTULO 2.- MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES DE FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

En el contenido de este capítulo se describe detalladamente el proceso experimental de preparación de las muestras y su estudio. A grandes rasgos, se encuentra dividido en dos partes: la preparación de las muestras y en su caracterización. En la primera parte explicamos el proceso de preparación, se enlistan los materiales utilizados y las características de los haces de iones. Se explica en qué consiste la dosis de iones y la fórmula para calcularlo.

Después, se explican las caracterizaciones llevadas a cabo mediante diversas técnicas se estudiaron las propiedades químicas, estructurales, morfológicas y ópticas de las muestras. Al inicio de cada caracterización, se incluye una breve reseña histórica y la descripción teórica de los principios de funcionamiento. Se dan los detalles de las configuraciones de medición y se indica la información que fue extraída de cada una de las técnicas.

En este trabajo, la fabricación de semiconductores nano-estructurados se llevó a cabo utilizando los efectos asociados al proceso de sputtering en el rango de baja-media energía mediante dos métodos diferentes:

1. Sputtering de superficies de semiconductores.
2. Implantación iónica en semiconductores.

En la Fig. 2.1 se muestra esquemáticamente el proceso de fabricación de los semiconductores nano-estructurados. En el método n. 1, mediante el bombardeo de iones en el rango de baja-media energía se indujo la formación de patrones nanométricos con morfologías diversas, cuyas características se encuentran relacionadas a las condiciones experimentales. Por otro lado, en el método n. 2, utilizando implantación iónica en el rango de media energía se llevó a cabo la formación de semiconductores nano-estructurados.



Fig. 2.1.- Representación general del proceso de preparación de las muestras: partiendo de obleas comerciales, se bombardearon con iones a diferentes energías para formar: 1) superficies nano-estructuradas y 2) materiales implantados.

## 2.1 MATERIALES

Los experimentos se llevaron a cabo sobre obleas comerciales utilizando semiconductores elementales y del grupos III-V: *Ge*, *GaAs*, *InSb* y *GaSb*. Las muestras de tamaño de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  aproximadamente, se cortaron de obleas estándar. Para el corte de las obleas de silicio y germanio, se utilizó una punta de diamante. En el caso de *GaAs*, *InSb* y *GaSb*, las muestras se "clivaron" con ayuda de un bisturí en la dirección preferencial de corte, es decir, en la dirección donde los enlaces atómicos son más débiles.

La limpieza se llevó a cabo a temperatura ambiente al sumergir las muestras de manera consecutiva en cada uno de los solventes: acetona, etanol y agua desionizada, utilizando una tina de ultrasonido durante 5 min (para cada sustancia). Finalmente, las muestras fueron enjuagadas en agua desionizada y secadas mediante una pistola de nitrógeno.

## 2.2 BOMBARDEO IÓNICO

Cuando se realiza el bombardeo iónico se deben considerar los parámetros experimentales, ya que éstos son los que determinan las características morfológicas del patrón que se formará sobre la superficie bombardeada. En este trabajo, el bombardeo iónico se realizó utilizando iones y clústeres de iones de diferentes especies utilizando las fuentes del espectrómetro de masas de iones secundarios-tiempo de vuelo (TOF-SIMS). En la Fig. 2.2 se muestran las fuentes de iones del equipo, en (a) se muestra la posición de las fuentes en el equipo y en (b), de manera esquemática se muestra la información correspondiente a la instrumentación necesaria para la adecuación de los haces de iones.

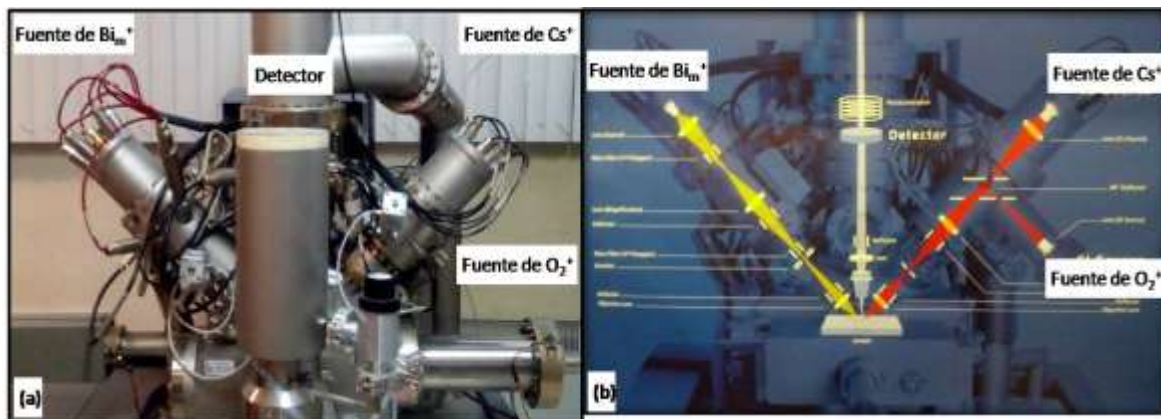


Fig. 2.2.- Fuentes de iones del TOF-SIMS: (a) distribución de las fuentes en el equipo y (b) representación de la sección transversal que muestra la configuración de las fuentes.

El ángulo de incidencia es fijo, de  $45^\circ$  con respecto al plano normal a la superficie. Sin embargo, la temperatura del blanco, el tipo de ion incidente, su energía y la dosis de iones, fueron variados con el objetivo de estudiar sus efectos en la dinámica de formación de patrones nanoestructurados.

Los experimentos se llevaron a cabo en ultra alto vacío (UHV), donde la presión base se encuentra aproximadamente alrededor de  $10^{-11}$  mbar. Para obtener ese nivel tan bajo de presión en la cámara principal, fue instalado un sublimador de titanio. Por lo general, la presión base en la cámara principal se encuentra en el rango de  $10^{-9}$  mbar y el equipo logra ese nivel bombeando las moléculas residuales con una bomba turbo-molecular.

### 2.2.1 TIPO DE ION INCIDENTE: ENERGÍA Y CORRIENTE DEL HAZ

Se utilizaron las fuentes de oxígeno y bismuto del instrumento, la energía y la corriente del haz de iones son diferentes en cada caso. En la tabla 2.1 se muestran las condiciones experimentales correspondientes.

En el caso de  $Bi_n^+$ , se utilizó el denominado "modo continuo" del instrumento. En este modo de operación, el haz incidente contiene una mezcla de iones:  $Bi_1^+$ ,  $Bi_2^+$ ,  $Bi_3^+$  and  $Bi_3^{++}$ , donde la intensidad relativa es 100: 29.3: 24.7: 24.4, respectivamente. En la tabla 2.1 se resumen las condiciones experimentales del bombardeo iónico.

Ion incidente	Energía de los iones [keV]	Corriente del haz de iones [A]
$O_2^+$	0.5	100 n
	1	250 n
	2	600 n
$Bi_1^+$	30	230 p
$Bi_3^+$	30	120 p
$Bi_3^{++}$	60	120 p
$Bi_m^+$	30	30 n
$Cs^+$	0.5	40 n
	1	75 n
	2	150 n
$Ar^+$	2-9	62-230 u
$Si^+$	25	NE

Tabla 2.1.- Condiciones experimentales del haz de iones: tipo de ion incidente, energía y corriente del haz. En el caso del silicio, la corriente de los iones no está especificada por la compañía que realizó la implantación.

### 2.2.2 TEMPERATURA DEL BLANCO

El procedimiento se llevó a cabo a temperatura ambiente y variable, desde temperaturas menores a cero grados hasta algunos cientos de grados centígrados, -en el capítulo 2 se proporcionarán los valores exactos-. Para temperaturas mayores al ambiente se utilizó un sujetador Eurotherm (G sampleholder, Ion-Tof GmbH) que se muestra en la Fig. 2.3. El porta muestras tiene forma rectangular para acoplarse a la base del TOF-SIMS. En la Fig. 2.3 a se observa completamente su diseño que consta de un rectángulo metálico en el cual se colocan las muestras, además de un soporte para establecer contacto con un termostato que se encuentra regulado por



nitrógeno líquido (NL) cuando se busca una disminución de la temperatura. En la Fig. 2.3 (b) se puede observar una ampliación de la zona central. El círculo rojo encierra los contactos a través de los cuales se incrementa la temperatura y en el círculo amarillo se muestra el lugar dónde ésta se mide a través de un termopar, el Eurotherm sirve para controlar la temperatura.

El porta muestras permite controlar el incremento de temperatura de manera gradual del blanco al interior de la cámara de vacío. En el caso de baja temperatura, se coloca nitrógeno líquido en un contenedor y por conducción térmica a través de un dedo frío que se encuentra en contacto directo con el soporte rectangular, se logra el enfriamiento de las muestras en el interior de la cámara de vacío. Sin embargo, en este caso la temperatura no se controla y el valor más bajo es alcanzado cuando se llega al equilibrio térmico entre el dedo frío y el contenedor de nitrógeno líquido.



Fig. 2.3.- Porta muestras que permite variar la temperatura. (a) Cuerpo del porta muestras . (b) Magnificación de la zona central donde se encuentra un rectángulo para colocar las muestras, el termopar mide la temperatura en ese punto.

### 2.2.3 DOSIS DE IONES

La dosis de iones que incide sobre la superficie depende del área, el tiempo de bombardeo y la corriente del haz de iones. La irradiación controlada se realizó en un área cuadrangular definida, desde los 100x100  $\mu\text{m}^2$  hasta en un máximo de 500x500  $\mu\text{m}^2$ . La dosis de iones es diferente para cada uno de los experimentos, aunque para efectos de comparación se utilizó la misma dosis en blancos diferentes.

La dosis de iones está dada por la ecuación 2.1:

$$D = \frac{(I_{iones})(t)}{a_{sup}(e)} \quad \left[ \frac{\text{iones}}{\text{cm}^2} \right]$$

[Ec. 2.1]

Donde:

$I_{iones}$ : corriente del haz de iones [A]

$t$ : tiempo de sputtering [s]

$a_{sup}$ : área de sputtering [ $\text{cm}^2$ ]

$e$ : carga del electrón [C]

## 2.3 IMPLANTACIÓN IÓNICA

La implantación iónica se realizó en un implantador comercial (Leonard Kroko, Inc.), especificando la dosis y la energía de implantación. En este trabajo fue desarrollado el estudio de las propiedades del germanio implantado con iones de  $\text{Si}^+$ . La dosis y energía de implantación son  $1 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup> y 25 keV, respectivamente.

## 2.4 RECOCIDO DE LAS MUESTRAS

Debido a la implantación los átomos del cristal fueron desplazados de su posición original, generando la formación de una capa amorfizada cercana a la superficie. Se requiere realizar un recocido térmico para reparar los daños causados en la red cristalina.

Cuando se utiliza una alta dosis de implantación se genera una sobresaturación del elemento implantado, el recocido de este sistema genera la formación de nanopartículas. En la Fig. 2.4 se muestra el proceso de formación. La introducción de los átomos en el material provoca una inflamación en la zona. A medida que los átomos implantados aumentan, se forma un sólido sobresaturado, se presentan centros de nucleación que forman clústeres de átomos (crecimiento). Al aumentar el crecimiento se origina la maduración de Ostwald y finalmente la coalescencia que da lugar a las nanopartículas.

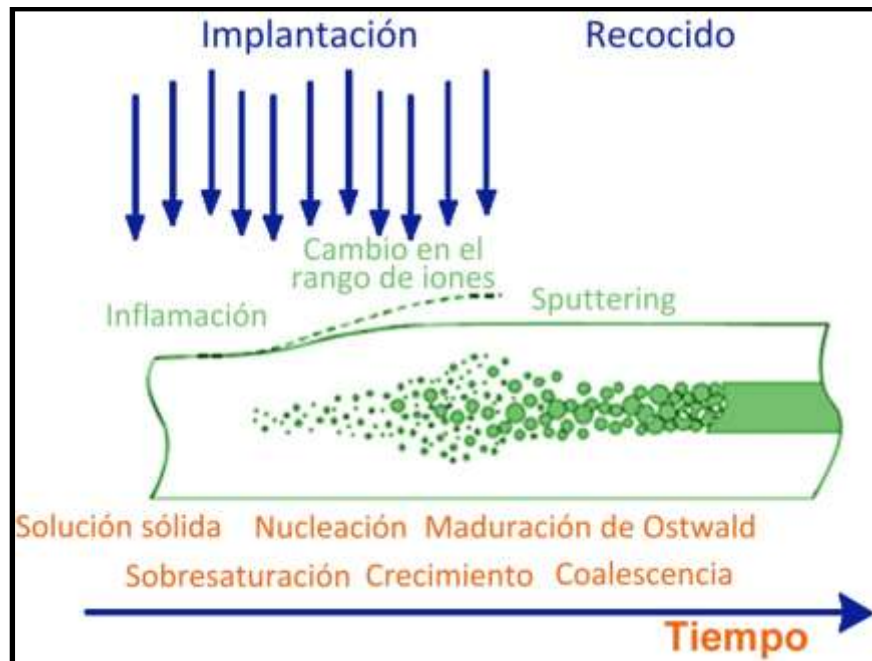


Fig. 2.4.- Proceso de formación de nanopartículas mediante implantación y subsecuente recocido térmico.

El recocido del blanco de Ge después de ser implantado con iones de  $\text{Si}^+$  se realizó en atmósfera de nitrógeno cromatográfico durante 5 minutos a temperatura de 973 K. El proceso se llevó a cabo en el modo “rápido” (Rapid Thermal Annealing RTA). El recocido se realizó en atmósfera de  $\text{N}_2$  cromatográfico, el cual tiene una pureza de 99.998 %, además presenta un contenido de  $\text{O}_2$  de 5 ppm y de  $\text{H}_2\text{O}$  de 5 ppm [95].

Este modo de recocido permite de manera precisa controlar la temperatura y el tiempo del proceso mediante rampas. En la Fig. 2.5 (a) se muestra el equipo RTA en el que se llevó a cabo el tratamiento de las muestras y en (b) una rampa de ejemplo. La rampa de temperatura se programa mediante software y es transferida al equipo, en ella se especifica el tiempo que toma la subida a una temperatura determinada y también la bajada. El proceso se lleva a cabo en atmósfera controlada.

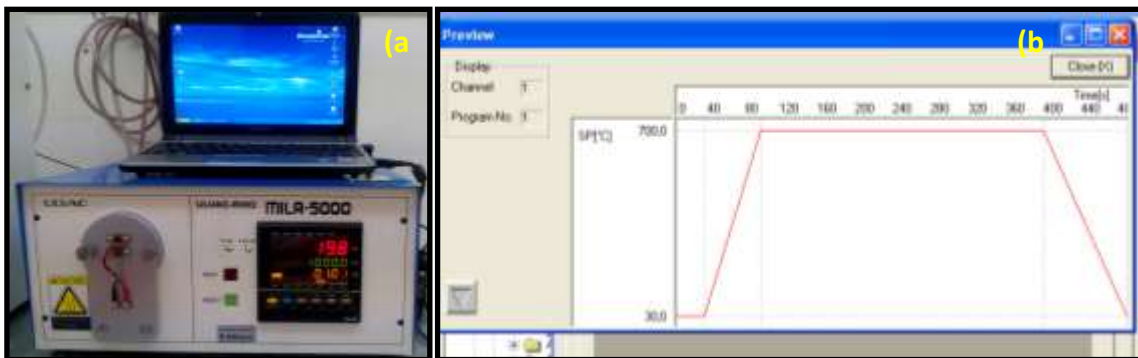


Fig. 2.5.- (a) Equipo RTA para el recocido de las muestras. (b) rampa de temperatura que permite especificar la duración de cada intervalo.

## 2.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS SUPERFICIES SEMICONDUCTORAS NANOESTRUCTURADAS

Los semiconductores nano-estructurados fueron caracterizados de manera morfológica, química, óptica y estructural.

### 2.5.1 ANÁLISIS MORFOLÓGICO

El análisis morfológico consiste en realizar una descripción detallada de las formas de la superficie, para esto, las técnicas más populares son la microscopía electrónica de barrido SEM y la microscopía de fuerza atómica AFM, por sus siglas en inglés. La ventaja de SEM es que permite realizar un análisis químico mediante espectroscopía de energía dispersa EDS. Sin embargo, este análisis fácilmente se puede realizar con otras técnicas de análisis de composición química, las cuales se describirán más adelante. Sin embargo, las ventajas que ofrece AFM en el análisis de morfología no pueden ser igualadas por alguna otra técnica, ya que permite el análisis topográfico en 3D de la superficie, facilitando la medición precisa de las nano-estructuras, formas y relieves. Así mismo, la técnica en sus diferentes modos de operación como: Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM).Magnetic Force Microscopy (MFM), Scanning Capacitance Microscopy (SCM) etc. permiten el estudio de propiedades eléctricas, mecánicas, magnéticas, distribuciones de carga, etc. [96,97].

### 2.5.1.1 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

Se puede considerar a la microscopía de fuerza atómica como los ojos y dedos de la nanotecnología[98]. La técnica fue inventada en 1986 por Gerd Binnig, Calvin F. Quate and Christopher Herber [99].

El principio de funcionamiento consiste en medir las fuerzas de interacción entre una punta y la superficie de la muestra utilizando cantiléver elástico con una punta afilada ubicada en uno de los extremos para crear una imagen del relieve superficial [100]. Esta idea se ilustra en la Fig. 2.6 (a) donde se muestran los elementos básicos de la microscopía de fuerza atómica: punta, cantiléver, fotodetector y láser.

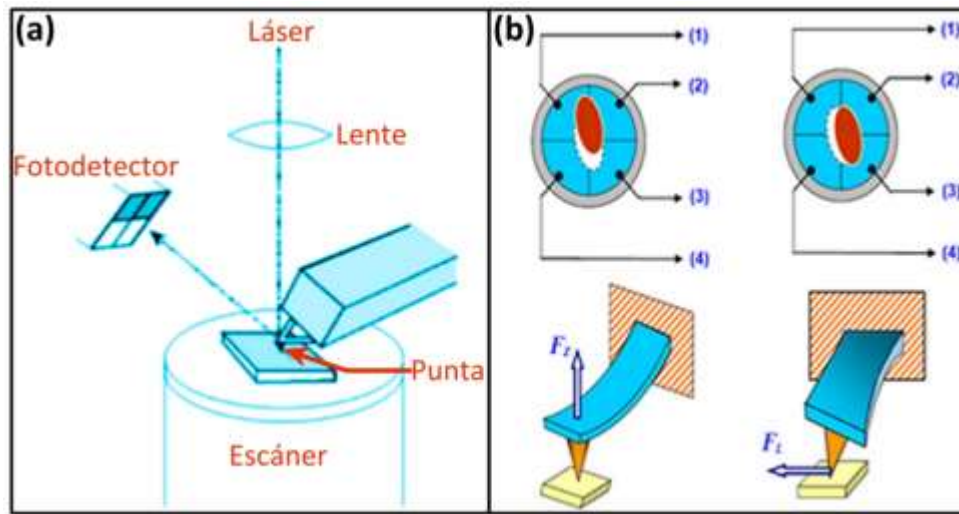


Fig. 2.6.- Configuración elemental de AFM. (a) Cantiléver, punta, láser y fotodetector. (b) Fotodetector de cuatro segmentos para registrar los movimientos horizontales y laterales de la punta.

La fuerza aplicada por la superficie a la punta provoca el doblamiento del cantiléver, esta medida de deflexión del cantiléver permite evaluar las fuerzas de Van Der Waals entre la punta y la superficie. Para distancias largas entre la punta y la superficie, la fuerza que predomina es de atracción y a distancias pequeñas, predominan las fuerzas de repulsión, aunque evidentemente la interacción tiene un carácter mucho más complejo [100].

El sistema óptico está alineado de manera que un láser incide en la punta y se refleja, generando una señal que incide directamente en el centro de un fotodetector de cuatro segmentos, donde las deflexiones laterales y horizontales del cantiléver son detectadas, esto se ejemplifica en la Fig. 2.6 (b) [101].

AFM tiene tres modos de operación: modo de no contacto, modo de contacto y modo "tapping" [102]. De la interacción entre la punta y la muestra diferentes propiedades del material pueden ser obtenidas [98]. El modo de contacto permite extraer las propiedades mecánicas de la muestra por medio de las deflexiones laterales de la punta, así como también otras fuerzas. Las propiedades eléctricas y magnéticas de la muestra pueden ser medidas en el modo de no contacto utilizando un doble paso, es decir, realizando un doble escaneo de la superficie sobre la misma área. Para esto, es necesario poner en oscilación al cantiléver en su frecuencia natural de oscilación y realizar el escaneo en el modo de no contacto. Sin embargo las oscilaciones del cantilever pueden ocasionar que la punta establezca contacto con la superficie que se estudia. Por lo tanto, el modo tapping es una combinación de los modos contacto y no contacto.

En la Fig. 2. 7 se muestra el diagrama esquemático de la naturaleza de operación de los tres modos. Cuando la distancia entre los átomos de la punta y los átomos de la superficie es grande, se generan fuerzas débiles de atracción entre la punta y la muestra. Al reducir la distancia los átomos se encuentran más cercanos, entonces, las fuerzas de atracción incrementan hasta que los átomos se encuentran tan cercanos entre sí, de manera que las nubes de electrones comienzan a repelerse electrostáticamente. La interacción se vuelve cero cuando la distancia entre los átomos alcanza algunos Angstroms y se vuelve totalmente repulsiva cuando todos los átomos están en contacto [102,103].



Fig. 2.7.- Gráfica de Fuerza vs distancia entre la punta y la superficie de la muestra. Se muestran las fuerzas de tracción o repulsión que predominan en cada uno de los modos de operación de AFM.

Después del bombardeo de iones, la topografía de la superficie fue analizada mediante AFM utilizando un instrumento NT-DMT Solver Next. Se utilizó el denominado modo tapping para analizar el relieve de la superficie en 3-D. Todas las mediciones se llevaron a cabo en aire mediante el uso de puntas de silicón con un radio de curvatura de aproximadamente 10 nm. Se tomaron micrografías desde 2x2 a 50x50 micras con una densidad de 512x512 píxeles y una frecuencia de exploración de 1-3Hz. La frecuencia de oscilación del cantiléver fue centrada al rededor de 339.39 KHz. La rugosidad RMS y las estadísticas de la superficie fueron estudiadas en áreas similares para comparar los resultados. En el capítulo 3 se detallará el área en donde fueron calculadas las estadísticas de la superficie de manera correspondiente.

Esta técnica fue utilizada para:

- ✓ Estudiar las características morfológicas de la superficie.
- ✓ Obtener la rugosidad cuadrática media (RMS por sus siglas en inglés de Root Mean Square).
- ✓ Estudiar la sección transversal de los patrones nanométricos, específicamente para determinar longitud de onda y amplitud.
- ✓ Estudiar el potencial superficial de las nano-estructuras utilizando SKFM.

### **2.5.1.2 EVALUACIÓN DE LOS DATOS OBTENIDOS POR AFM**

El análisis de cuantitativo y cualitativo de los datos fue realizado a través del programa computacional "Image Analysis 3.5.0.2069" de la compañía NT-MDT [103]. El software brinda la posibilidad de obtener diversos parámetros de la muestra, entre ellos la rugosidad cuadrática media. Este valor está definido por las desviaciones verticales de cada punto de la superficie de la altura promedio de la superficie [104]. La rugosidad RMS de una imagen AFM de tamaño NxM píxeles se calcula utilizando la siguiente expresión [104] (ver lista de acrónimos y símbolos para referencia de las variables):

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{(N-1)(M-1)} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M (z_{ij} - \langle z \rangle)^2}$$

[Ec. 2.2]

El valor RMS fue medido en áreas diferentes dependiendo de las características de la superficie. Sin embargo, es muy importante mencionar que, para fines comparativos, las mediciones se realizaron en el mismo tamaño de área.

### **2.5.2 ANÁLISIS QUÍMICO**

Las técnicas de caracterización química permiten identificar los elementos presentes en la muestra, así como distribución, concentración y tipo de enlaces de los átomos [105].

### 2.5.2.1 ESPECTROSCOPIA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS

En 1931, fue adquirido el primer espectro de iones secundarios negativos por Woodcock y Thompson [106]. En el experimento se utilizaron blancos de NaF y de CaF<sub>2</sub> que fueron bombardeados por una fuente de iones de Li<sup>+</sup> con energía de 500 eV.

El principio básico de la espectroscopía de masas de iones secundarios consiste en generar una partícula secundaria de la muestra mediante la incidencia de un ion primario como se muestra en la Fig. 2.8 de manera esquemática. Las partículas generadas pueden ser átomos, clústeres o iones cargados positiva o negativamente [107]. De esta manera, se analiza la composición química de la superficie. La técnica permite realizar tres tipos de análisis: espectroscopía de masas superficial, perfil en profundidad e imágenes iónicas de la superficie.

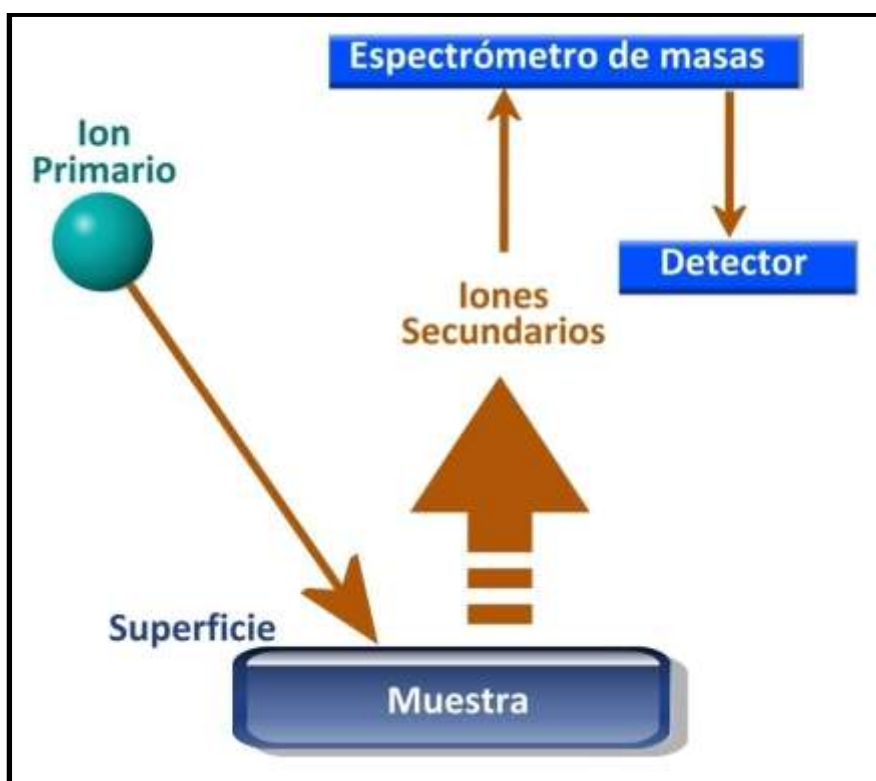


Fig. 2.8.- Descripción esquemática del funcionamiento de la espectroscopía de masas de iones secundarios.

En este trabajo se utilizó la tecnología TOF-SIMS, donde el término TOF significa "tiempo de vuelo", por sus siglas en inglés. En esta modalidad, los iones secundarios son dirigidos hacia una columna vertical denominada "tubo de vuelo" y se mide el tiempo que tardan en recorrer el tubo hasta el detector. Los iones ligeros son más veloces en comparación con los iones pesados, de esta manera se identifica al elemento en cuestión [108].

Las mediciones se realizaron utilizando un instrumento TOF-SIMS-5 de la marca Ion-TOF GmbH monitoreando iones secundarios negativos. Los perfiles en profundidad fueron adquiridos a través de un haz de iones de  $\text{Cs}^+$  con energía de 0.5 - 2.0 keV y para el análisis del centro del cráter, un pulso de haz de iones de  $\text{Bi}^+$  con energía de 30 keV. El ángulo de incidencia de los haces es de  $45^\circ$  en un área de  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$  y el área central es de  $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ . En la Fig. 2.9 se muestra de manera esquemática cómo se llevaron a cabo las mediciones.

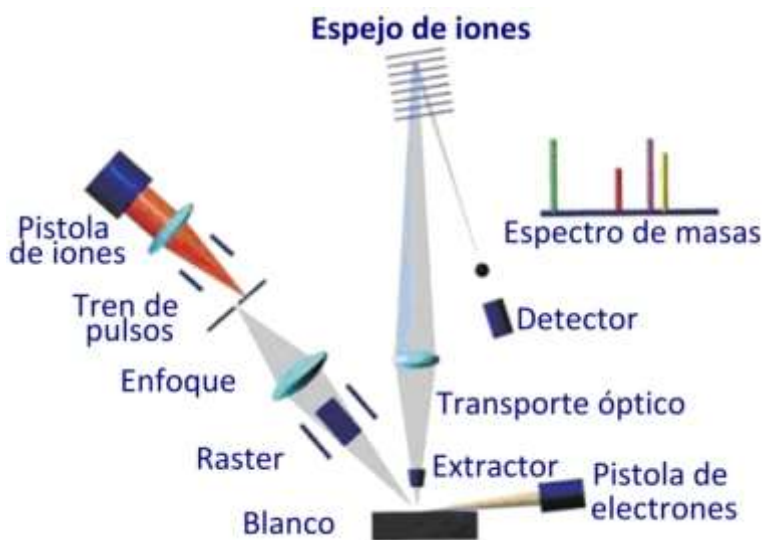


Fig. 2.9.- Elementos que componen el espectrómetro de masas.

Se utilizó SIMS en el desarrollo de este trabajo para:

- ✓ Adquirir los perfiles en profundidad de las muestras implantadas: profundidad y concentraciones máximas de los iones implantados.
- ✓ Análisis de composición química: monitoreo de elementos de interés.

### 2.5.2.2 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

El origen científico de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, mejor conocida por espectroscopía XPS, tiene sus orígenes con el descubrimiento del efecto fotoeléctrico por Hertz en 1887, dieciocho años después, Einstein describió la energía del proceso. Aunque el desarrollo de la técnica fue el resultado del trabajo de L. K. Siegbahn, el primer reporte bien documentado de la producción de un espectro fotoelectrónico se le atribuye a Robinson [109].

Esta técnica de caracterización utiliza el efecto fotoeléctrico, este se presenta cuando la muestra es excitada mediante rayos X para producir fotoelectrones de energía discreta que contienen información de los enlaces entre los átomos de la muestra [109,110]. XPS puede detectar todos los elementos de la tabla periódica, excepto el hidrógeno [110].



La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, por sus siglas en inglés XPS, es una técnica de caracterización estructural comúnmente utilizada para estudiar la composición química de una superficie. En esta técnica se hace incidir fotones monocromáticos.

Las mediciones se realizaron en un equipo ThermoScientific K-Alpha+ a temperatura ambiente en UHV, con una presión base de  $\sim 10^{-8}$  mbar. Las muestras de estudio fueron irradiadas con una fuente monocromática Al  $K\alpha$  (1361 eV) con un haz de iones de argón con diámetro de haz de 400  $\mu\text{m}$  en caso de que se desee realizar un análisis en profundidad, ya que los iones de  $\text{Ar}^+$  se utilizan para erosionar el material. El tiempo total de adquisición fue de 4 min y 32.2 seg. El estudio químico de las muestras fue determinado al medir las señales de  $\text{C}_{1s}$ ,  $\text{Ge}_{3d}$ ,  $\text{Si}_{2p}$ , and  $\text{O}_{1s}$ , en la tabla 2.2 se muestra la energía de enlace correspondiente. La línea de carbono adventicio  $\text{C}_{1s}$  en 284.8 eV fue utilizada como referencia para analizar corrimientos en las señales. El carbono adventicio es una capa delgada de carbono que se forma sobre las superficies expuestas a la atmósfera, incluso para exposiciones breves. Por lo que el término "adventicio", que significa: extraño o que sobreviene a diferencia de lo natural y propio, nos aclara la presencia inevitable de carbono. De cierto modo se puede considerar que las superficies se contaminan inevitablemente al entrar en contacto con la atmósfera, por lo que es común que se utilice como referencia en la espectroscopía XPS.

Elemento	Región XPS	Energía de enlace [eV]	Estado químico
Si	$\text{Si}_{2p3/2}$	100.1	Si elemental
	$\text{Si}_{2p1/2}$	100.9	Si elemental
	$\text{Si}4+$	102.2	$\text{SiO}_2$
Ge	$\text{Ge}_{3d5/2}$	29.5	Ge elemental
	$\text{Ge}_{3d3/2}$	29.3	Ge elemental
	$\text{Ge}_{3d}$	30.4	GeO
	$\text{Ge}_{3d}$	32.5	$\text{GeO}_2$
O	$\text{O}_{1s}$	531.5	Metal carbonates

Tabla 2.2.- Regiones XPS estudiadas en el desarrollo de este trabajo, se muestra la energía de enlace correspondiente, así como también el estado químico del elemento de interés.

Se utilizó XPS en el desarrollo de este trabajo para:

- ✓ Determinar el enlace químico de las muestras implantadas: identificación de la estequiometría.

### 2.5.2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

La dispersión inelástica de la luz fue observada en 1928 por Raman y Krishnan, aunque previamente había sido postulada teóricamente por Smekal en 1923 y en 1922 por Brillouin [111]. La configuración del experimento consistía en una fuente, una muestra y un detector. La fuente: un haz de luz solar enfocado y filtrado incidiendo sobre un líquido limpio (muestra), siendo el detector

el ojo humano [112]. Los arreglos experimentales para adquirir un espectro Raman no han variado significativamente desde entonces.

Los principios fundamentales de la espectroscopía Raman pueden ser tratados bajo el enfoque clásico o cuántico de la Física. En el enfoque clásico, el fenómeno se describe como un campo electromagnético oscilante que incide sobre una molécula, causándole un disturbio en la distribución de carga eléctrica que causa la polarización de la molécula. La contribución de la polarización de cada una de las moléculas individuales resulta en la formación de un campo electromagnético secundario (luz dispersada) [113]. Esta luz dispersada es colectada y analizada para obtener información de la muestra.

Por otro lado, el efecto Raman puede mostrarse empleando la teoría de perturbaciones de la mecánica cuántica a la absorción y consecuente emisión de un fotón mediante cambio de estado intermedio de un electrón, pasando por un estado virtual [113]. En la Fig. 2.10 se describe la interacción entre la materia y la luz, en la dispersión Raman la luz interactúa con las moléculas y perturba (polariza) la nube de electrones alrededor del núcleo. Una luz monocromática con energía  $h\nu_0$  incide sobre la materia (en estado sólido, líquido o gaseoso), la luz que mantiene la misma frecuencia  $\nu_0$  que la luz incidente. La dispersión Raman se presenta cuando hay un corrimiento en la frecuencia denotado por  $\nu_1$  [114].

La dispersión Raman-Stokes, ocurre por dispersión inelástica de los fotones incidentes (transferencia de energía entre la molécula y el fotón). Si un fotón incidente induce a la molécula a un estado electrónico superior (excitado) se conoce como dispersión Stokes y el fotón es dispersado con frecuencia  $\nu_0 - \nu_r$ . Sin embargo, debido a la energía térmica, algunas moléculas ya se encuentran en un estado excitado; si la dispersión ocurre desde esos estados excitados a un estado electrónico inferior (fundamental) se conoce como dispersión anti-Stokes, el resultado es que el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, por lo tanto, es dispersado con frecuencia  $\nu_0 + \nu_r$  [115].

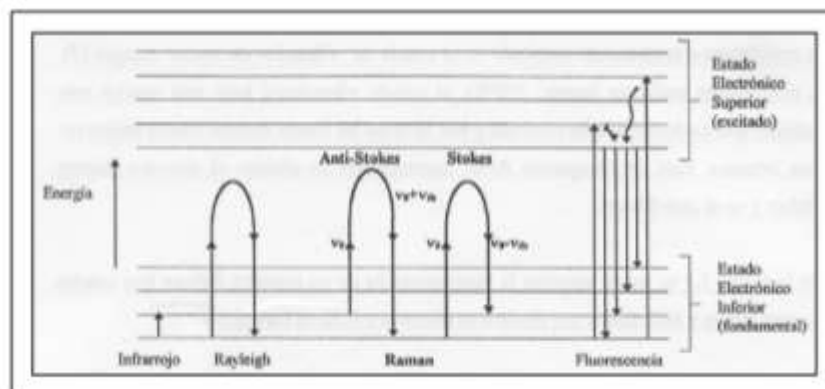


Fig. 2.10.-Diagrama esquemático de la dispersión de fotones por moléculas,  $\nu_0$  indica la frecuencia del haz incidente,  $\nu$  es el número cuántico vibracional. El estado virtual es una distorsión de tiempo de vida corta de la distribución de electrones por el campo eléctrico de  $\nu_0$ .

Las mediciones Raman se realizaron utilizando un equipo micro-Raman NTEGRA Spectra de la marca NT-MDT con excitación láser de 532 nm (verde) y objetivo 100x. El tiempo de adquisición de los datos fue de 30 segundos y el pinhole fue ajustado a 150  $\mu\text{m}$ . En todas las mediciones, el CCD fue enfriado a una temperatura de 238 K.

Se aplicó espectroscopía Raman en este trabajo para:

- ✓ Análisis de composición química
- ✓ Análisis de la estructura

### **2.5.3 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA**

La mayoría de los semiconductores pueden interactuar con los fotones generando importantes aplicaciones ópticas, por ejemplo: fabricación de láseres, LEDs, fotodetectores y celdas solares. Esta interacción se favorece ya que el ancho de banda de los semiconductores se encuentra entre 0.17 y 6.2 eV (InSb, AlN) [116,117] y deriva en un amplio espectro de emisión, por parte de estos materiales. Debido a esto, resulta relativamente sencillo encontrar fotones cuya energía sea capaz de producir fotoluminiscencia en estos materiales.

#### **2.5.3.1 FOTOLUMINISCENCIA**

Uno de los primeros reportes del fenómeno físico de la fotoluminiscencia fue hecho por Henry Joshep Round, quien en 1907 escribió una nota al editor reportando la observación de luz visible al hacer circular una corriente a través de carburo de silicio [118]. Él estaba, sin ser consciente de ello, reportando el fenómeno de electroluminiscencia.

La fotoluminiscencia se presenta en un material cuando éste es perturbado del equilibrio térmico por una perturbación externa, que generalmente consiste en la incidencia de fotones que resulta en la emisión de radiación en forma de luz desde el material [119]. La fuente de fotones incidente por lo general es un láser. El proceso ocurre debido a que el sólido recibe energía en forma de fotones que son absorbidos por la estructura electrónica del material y posteriormente emitidos en forma de luz mediante un proceso de relajación de la red al liberar la energía excedente [117].

Los espectros de fotoluminiscencia fueron obtenidos al enfriar la muestra a 12K al excitar la muestra con un láser UV de He-Cd (325 nm) y potencia de 20 mW. Las mediciones se llevaron a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Se caracterizó a las muestras con fotoluminiscencia en este trabajo para:

- ✓ Estudiar la aplicación de semiconductores nano-estructurados como emisores de luz.

## 2.5.4 ANÁLISIS ESTRUCTURAL

Una caracterización estructural permite definir de un material, la estructura cristalina, el número, forma y arreglo espacial y defectos: puntuales y dislocaciones [120].

### 2.5.4.1 DISPERSIÓN POR RAYOS X

El primer patrón de difracción de un cristal fue hecho por Von Laue en conjunto con Walter Friedrich (asistente de investigación) y Paul Knipping (estudiante de Doctorado). El trabajo por el cual obtuvieron el premio Nobel de Física en 1914 fue por la obtención de un patrón de difracción de rayos X de un cristal de  $\text{CuSO}_4$  [121].

La difracción de Rayos X se utiliza para obtener información estructural de sólidos cristalinos. Todos los cristales producen un patrón de difracción único, por lo que dicho patrón se utiliza para la identificación de elementos y compuestos.

Es la interacción entre los átomos distribuidos en el cristal y los rayos X, lo que da lugar a la formación del patrón de difracción.

La ley de difracción de Bragg (Premio Nobel de Física en 1915) [121] establece que la difracción máxima -originada por la interferencia constructiva de la difracción de los átomos individuales en los planos de un cristal- se presenta cuando la diferencia en la trayectoria de las reflexiones sucesivas es igual a un número entero de la longitud de onda de la radiación incidente con un ángulo  $\theta$  como se expresa en la Ec. 2.3 [122].

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

[Ec. 2.3]

En la Fig. 2.11 se ejemplifica la interacción entre los rayos X y los átomos distribuidos a lo largo de una red cristalográfica. La radiación con longitud de onda  $\lambda$  incide con un ángulo  $\theta$  sobre una red cristalográfica en donde las posiciones de los átomos están bien definidas y la separación entre los planos cristalográficos paralelos es  $d$ . Esta radiación es reflejada por cada uno de los átomos (verde), la radiación sucesiva interfiere constructivamente, originando un patrón de difracción. La diferencia de trayectoria entre dos rayos es  $2d\sin\theta$  [123].

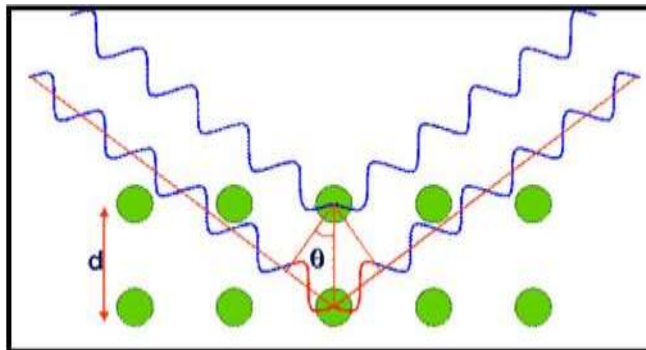


Fig. 2.11.- Representación de la interacción entre los átomos de una red cristalina y los rayos X incidentes [123].

Se utilizó un difractómetro de rayos X de la marca Panalytical con la emisión  $K\alpha$  del cobre a 20 mA y 40 keV. Se realizaron difractogramas en el rango de 20-100  $2\theta$ . También, se realizaron escaneos simétricos alrededor de un plano en específico (las condiciones experimentales se detallarán en el capítulo 3, en el caso correspondiente).

Se caracterizó a las muestras con difracción de rayos X en este trabajo para:

- ✓ Estudiar el daño causado por la implantación de los iones y la recristalización de la red debido al recocido térmico.

## **2.5.5 TÉCNICAS COMBINADAS**

La medición simultánea de Raman-AFM provee información complementaria de las propiedades físicas de la muestra (AFM) y de su composición química (Raman). Al realizar un mapeo sobre un área determinada, podemos identificar la composición química en áreas localizadas de la superficie.

### **2.5.5.1 COMBINACIÓN RAMAN-AFM**

En este trabajo, la técnica combinada Raman-AFM se realizó utilizando un equipo NTEGRA Spectra de la marca NT-MDT. Los principios de operación son los mismos para cada una de las técnicas individuales descritos anteriormente. Sin embargo, en conjunto permiten la obtención de mapas de composición química en 2D y 3D. Durante la adquisición de este tipo de imágenes, se registra el espectro completo por lo que es posible visualizar el espectro Raman localmente en cada uno de los puntos que componen la imagen.

En la Fig. 2.12 (a) se muestra el equipo, el cual consta de una unidad espectral donde se procesa la óptica (derecha) y de módulo óptico (izquierda). El módulo óptico está compuesto de lámpara, cámara, cabeza de mediciones ópticas y el escáner de AFM. En (b) se aprecia la cabeza de mediciones ópticas que al interior contiene un objetivo de 100x, y justo por debajo de éste se coloca la punta para realizar mediciones AFM (c). Esta configuración permite realizar las mediciones tanto de Raman como de AFM en un mismo lugar de la superficie (Fig. 2.12 (a)).

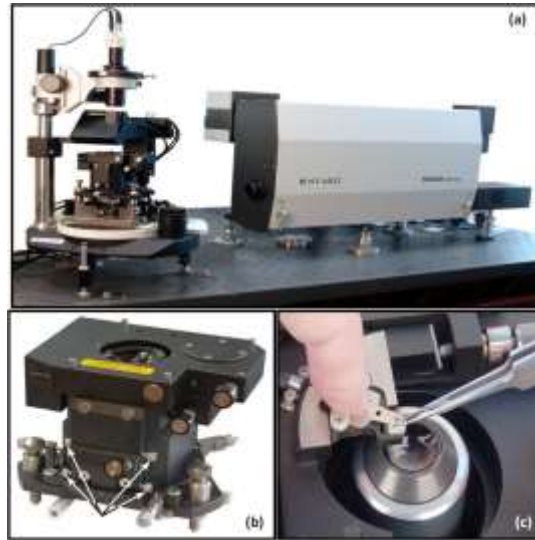


Fig. 2.12.- Equipo NTEGRA Spectra. En (a) de izquierda a derecha: módulo óptico y unidad espectral. (b) cabeza de mediciones ópticas. (c) La posición del cantiléver, es abajo del objetivo.

La microscopía confocal requiere que la superficie de interés se encuentre en el plano focal, por lo que el cantiléver se observa fuera de foco durante las mediciones (Fig. 2.13 (a)). Los parámetros experimentales son idénticos a los descritos anteriormente en AFM y Raman. Para realizar el mapeo químico, primero se debe adquirir el espectro y después seleccionar los picos de interés (Fig. 2.13 (b)). Finalmente se especifican las características que se estudiarán de cada uno de los picos como área y posición del pico, centro de masas, etc. (Fig. 2.13 (c)). El tiempo total que requiere la adquisición de un mapa está determinado por la matriz de pixeles y el tiempo de adquisición del espectro, así los mapas de mayor resolución pueden llevar varias horas.

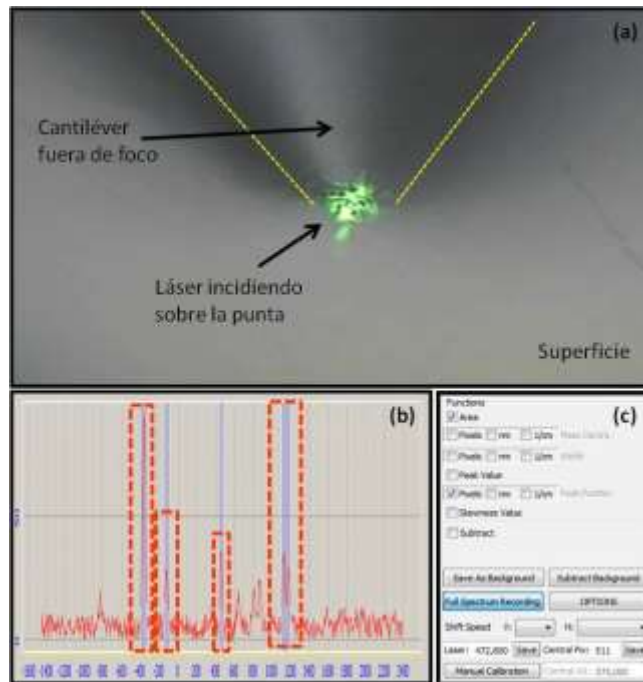


Fig. 2.13.- (a) vista superior de la cámara, la superficie a medir se encuentra en foco y el cantiléver desenfocado. (b) selección de los picos de interés en el espectro completo. (c) selección de las señales Raman a medir.



---

# ANÁLISIS DE RESULTADOS

---

## Capítulo 3



## **CAPÍTULO 3.- ANÁLISIS DE RESULTADOS**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos y su correspondiente análisis. En la primera sección son explicados los resultados obtenidos de la formación de nano-patrones y en la segunda sección los correspondientes a la implantación iónica de Ge. Primeramente, se discute la formación de nano-patrones en compuestos III-V, se analizan los efectos de la energía de los iones, el tipo de ion incidente y la temperatura del blanco. Posteriormente se presentan los resultados de una superficie de Ge bombardeada a diferentes temperaturas de substrato hasta alcanzar el régimen de sputtering de picos termales. Se propone un modelo para explicar la dinámica de formación de los nano-puntos sobre Ge y se explican los mecanismos responsables de las diferentes morfologías obtenidas.

En la segunda parte del capítulo, se analizan los resultados de las caracterizaciones realizadas a la muestra de Ge implantada con iones de  $\text{Si}^+$  de baja energía. Los resultados indican que se lleva a cabo la formación de una superficie porosa, situación que se había reportado previamente sólo para la incidencia de iones pesados con energías en el rango de MeV. Sin embargo, esta es la primera ocasión en que se reporta esta situación en el rango de baja energía.

### **3.1 MODIFICACIÓN DE LA MORFOLOGÍA SUPERFICIAL**

Patrones altamente organizados y simétricos pueden desarrollarse sobre una superficie cuando ésta es bombardeada con iones energéticos, son diversos los factores que determinan las características morfológicas del patrón. La formación de estos patrones resulta asombrosa debido a los mecanismos físicos asociados que logran la remoción de material desde la superficie de manera organizada y simétrica.

Se realizaron observaciones en las superficies bombardeadas de compuestos III-V y en Ge, para cada uno de los cuales fue estudiado a fondo el efecto de los parámetros experimentales en la morfología del patrón resultante.

Superficies de GaAs, GaSb e InSb fueron bombardeadas a temperatura ambiente (300K) utilizando iones de  $\text{O}_2^+$  con incidencia nominal. Los efectos la dosis de iones y la energía fueron estudiados.

### **3.2 ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE PATRONES NANO-ESTRUCTURADOS SOBRE SUPERFICIES DE GaAs**

#### **3.2.1 BOMBARDEO DE SUPERFICIES DE GaAs. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ENERGÍA DEL HAZ**

La Fig. 3.1 muestra la superficie de GaAs (a) antes y después de ser bombardeada con iones de  $\text{O}_2^+$  con energías diferentes: (b) 500 eV, (c) 1 keV y (d) 2 keV. La dosis de irradiación es equivalente en los tres casos: (a)  $5 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup>, (b)  $5.4 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup> y (c)  $6.2 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup>.



Al aumentar la energía del haz de iones incidente, la superficie se modifica gradualmente acompañada de un aumento en la rugosidad hasta llegar a un punto donde se forma un patrón de nano-ondas. Para una energía de 500 eV no se desarrolla ningún patrón sobre la superficie. En cambio, cuando la energía del haz de iones es de 1keV se observa la etapa temprana de la formación del patrón de nano-ondas, sin embargo, aún no hay periodicidad ni ordenamiento en las estructuras. Continuando con los incrementos de la energía, al aumentar el valor a 2 keV surgen sobre la superficie patrones de nano-ondas. El surgimiento del patrón se encuentra relacionado a la transferencia de energía del ion incidente y en estas condiciones experimentales es independiente a la dosis.

Únicamente cuando la energía del haz de iones incidente es de 2 keV se forma sobre la superficie un patrón de nano-ondas bien definido. La teoría HB [18] predice que la orientación del patrón se determina por la dirección del haz de iones, para ángulos cercanos a la incidencia rasante, el vector de onda es perpendicular a la dirección proyectada del haz. En nuestro caso, en un ángulo de 45° de incidencia, el vector de propagación de la onda es paralelo a la dirección proyectada del haz de iones. El aumento en la dosis de iones conduce a un engrosamiento del patrón.

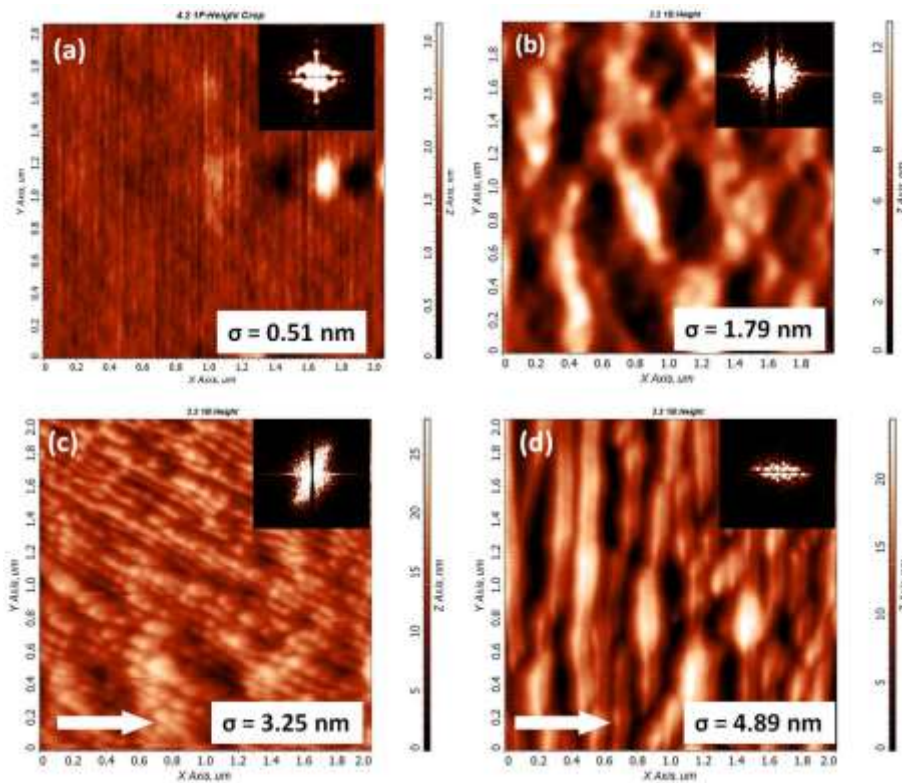


Fig. 3.1.- Imágenes AFM de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ . En (a) se muestra la superficie de GaAs antes del bombardeo y después de ser irradiada con iones de  $\text{O}_2^+$  con dosis equivalente y diferente energía: (b)  $5 \times 10^{18}$  iones/ $\text{cm}^2$ , 0,5 keV; (c)  $6.25 \times 10^{18}$  iones/ $\text{cm}^2$ , 1 keV y en (d)  $5.4 \times 10^{18}$  iones/ $\text{cm}^2$ , 2 keV. La flecha blanca indica la dirección del haz incidente.

La Fig. 3.2 muestra la superficie de GaAs después del bombardeo con haz de iones de  $\text{O}_2^+$  con energía de 2 keV. Los recuadros de la parte inferior contienen, del lado izquierdo una imagen de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  de las nano-ondas y del lado derecho la correspondiente imagen FFT. Básicamente, FFT

es un algoritmo de procesamiento de imágenes que al ser aplicado a las micrografías de AFM permite identificar la periodicidad presente en la superficie estudiada.

Este tipo de imagen representa cualquier tipo de regularidad de la imagen real como una distancia radial desde el centro de dicha imagen. Cuando se calcula la imagen FFT de una imagen periódica, el resultado consiste en una serie de puntos equidistantes desde el centro de la imagen alineados en la misma dirección. En cambio, el resultado del cálculo de la imagen FFT de una imagen con distribución aleatoria, es un círculo posicionado en el centro de la imagen.

La dosis de iones es de (a)  $3.1 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup> y (b)  $5.4 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup>. En (a) la longitud de onda patrón sinusoidal es de 175 nm, y en (b), la longitud de onda correspondiente es de 200.2 nm, a medida que la dosis de iones aumenta también lo hace la rugosidad de la superficie, siendo los valores 4.4 y 4.9 nm, respectivamente.

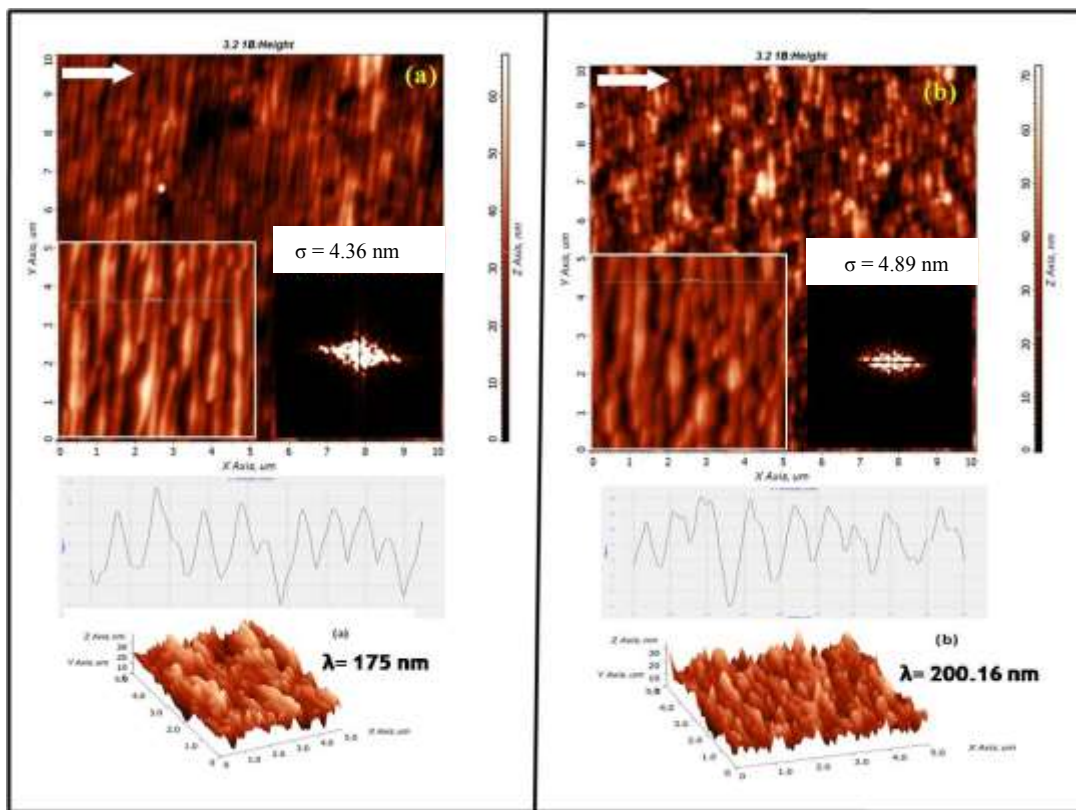


Fig. 3.2.- Superficies de GaAs después de irradiación de iones de oxígeno en un área de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ , el ángulo de incidencia es de  $45^\circ$ . La energía del haz es de 2 keV y diferente dosis de iones:  $3.125 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup> (a) y  $5.4 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup> (b). Los recuadros de la imagen corresponden, del lado izquierdo a una imagen de  $2 \times 2 \mu\text{m}$  y del lado derecho la correspondiente imagen FFT.

Este comportamiento es consistente con los resultados experimentales reportados por Chan et. al [88] que suponen que en algunos casos la longitud de onda y la rugosidad aumentan con el tiempo de acuerdo con una ley de potencia. Esta situación no es predicha por la teoría de la inestabilidad BH y se atribuye a los efectos no lineales [88]. Los resultados experimentales obtenidos para GaAs indican que la longitud de onda del patrón sinusoidal varía linealmente con la energía y obedece a la relación  $l \sim \epsilon \cos \theta$ , donde  $\theta$  es el ángulo de incidencia.

Las imágenes FFT en ambos casos nos muestran que el grado de periodicidad es bajo, pero permiten observar la orientación de las nano-ondas. En (a) la imagen FFT se encuentra ligeramente inclinada hacia la derecha, de manera que forma una especie de rombo, lo que se confirma con la imagen de topografía. En (b), la imagen FFT nos permite sugerir una inclinación hacia la derecha muy pequeña ya que la imagen se minimiza hacia los extremos desde el centro y con tendencia hacia una forma elíptica.

En nuestro experimento el patrón sinusoidal sobre la superficie del semiconductor se produjo únicamente cuando la energía del haz de iones incidente es de 2 keV. Para valores de energía inferiores y diferentes dosis de iones, sólo se observó la etapa temprana de patrón de ondulación (1 keV). La tabla 3.1 muestra el incremento de la rugosidad a medida que el haz de energía aumenta, las mediciones se realizaron en un área de 2x2 micras. La rugosidad de GaAs antes del bombardeo de iones es de 0.5 nm, este valor aumenta de manera proporcional con la energía de los iones y la dosis. Por ejemplo, cuando la dosis de iones es de  $5 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup> la rugosidad de una superficie bombardeada con una energía del haz de 500 eV es de 1.8 nm y cuando la energía es de 2 keV la rugosidad aumenta a 4.9 nm. El cálculo de la energía transferida máxima Et se llevó a cabo con ayuda de la ecuación 1.3.

<i>Ion incidente</i>	<i>Blanco</i>	<i>Energía del haz [keV]</i>	<i>Dosis de iones [iones/cm<sup>2</sup>]</i>	<i>Rugosidad RMS antes del bombardeo [nm]</i>	<i>Rugosidad RMS después del bombardeo [nm]</i>	<i>Energía transferida máx. [keV]</i>
<b>O<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	<b>GaAs</b>	0.5	5E+18	0.514	1.8	0.14
			1E+19		2.2	
		1	1.5E+18		2.3	
			1.8E+18		3.9	0.30
			6.3E+18		3.3	
		2	3.1E+18		4.4	0.60
			5.4E+18		4.9	

Tabla 3.1.- Condiciones experimentales (dosis de iones y energía del haz) para un blanco de GaAs bombardeado con iones de O<sub>2</sub><sup>+</sup>. La tabla muestra la modificación de los valores de rugosidad de la superficie medidos en un área de 2x2 micras.

### 3.2.2 BOMBARDEO DE SUPERFICIES DE GaAs: ESTUDIO DEL EFECTO DEL TIPO DE ION INCIDENTE Y DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA DEL BLANCO

En la Fig. 3.3 se muestran las superficies de GaAs bombardeadas con iones de Cs<sup>+</sup>, la energía fue variada, en (a) 0.5 keV, (b) 1 keV y (c) 2 keV. La flecha blanca indica la proyección de la dirección de los iones incidentes y los valores de rugosidad fueron medidos en un área de 2x2 μm<sup>2</sup>. La rugosidad de la superficie antes del bombardeo iónico es de 0.5 nm. Resulta evidente un aumento de la rugosidad al bajar la energía del ion incidente, lo que se puede considerar como un precedente para los regímenes de sputtering donde se desea evitar la rugosidad.

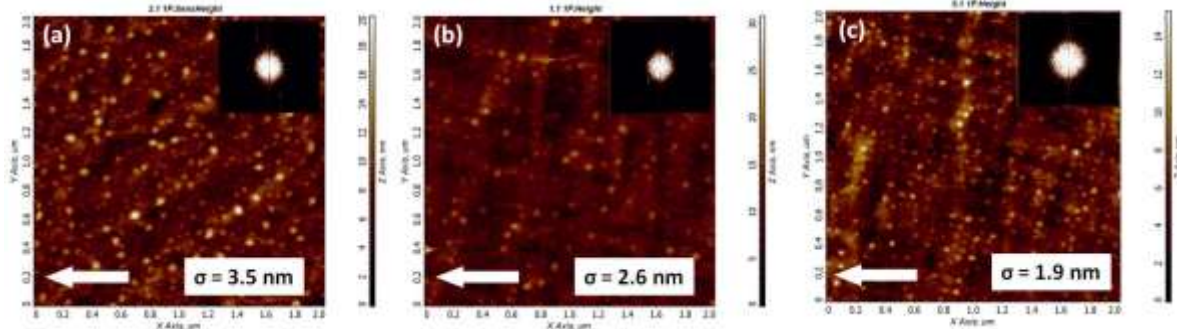


Fig. 3.3.- Superficies de GaAs después de irradiación de iones de cesio, el ángulo de incidencia es de 45°. La energía del haz es diferente en cada caso: (a) 0.5 keV, (b) 1 keV y (c) 2 keV.

Al utilizar  $\text{Cs}^+$  como ion primario, no se forman estructuras periódicas o patrones sobre la superficie bombardeada, a diferencia de las nano-ondas observadas al bombardear la superficie con iones de  $\text{O}_2^+$ . Estos resultados no pueden ser explicados mediante el modelo Bradley-Shipman, que establece la formación de estructuras nanométricas, tales como la formación de nano-puntos, a partir de los efectos de sputtering en blancos compuestos [124].

En la tabla 3.2 se muestran los valores de rugosidad cuando la energía del ion incidente aumenta. Comparando los valores de la energía transferida máxima por los iones de  $\text{Cs}^+$  y de  $\text{O}_2^+$ , resulta los iones de cesio transfieren mayor parte de su energía a los átomos del blanco. Respecto a la transferencia de energía en el haz, es decir, por ejemplo, transferencia de energía de Cs a Cs, ésta resulta ser igual a la energía de incidencia del haz.

<i>Ion incidente</i>	<i>Blanco</i>	<i>Energía del haz [keV]</i>	<i>Rugosidad RMS antes del bombardeo [nm]</i>	<i>Rugosidad RMS después del bombardeo [nm]</i>	<i>Energía transferida máxima [keV]</i>
<b>Cs<sup>+</sup></b>	<b>GaAs</b>	0.5	0.514	3.5	0.5
		1		2.6	0.91
		2		1.9	1.8

Tabla 3.2.- Condiciones experimentales para un blanco de GaAs bombardeado con iones de  $\text{Cs}^+$ . La tabla muestra la modificación de los valores de rugosidad de la superficie medidos en un área de 2x2 micras.

En la Fig. 3.4 se muestra el relieve superficial de las superficies de GaAs bombardeadas con un haz de iones de  $\text{Cs}^+$  con energía de 0.5 keV cuando la temperatura del blanco se encontraba a temperatura ambiente (a) y cuando se enfrió con nitrógeno líquido (b), aprox. a 123 K. Las diferencias resultan notables. En (b) se observa una superficie lisa y en el caso contrario, en (a) una superficie rugosa. Sin embargo, al compara los valores de rugosidad antes y después del bombardeo, tenemos que la rugosidad aumenta ligeramente a 0.8 cuando se enfría el blanco. No

obstante, si el bombardeo se lleva a cabo a temperatura ambiente, el resultado es una superficie altamente rugosa.

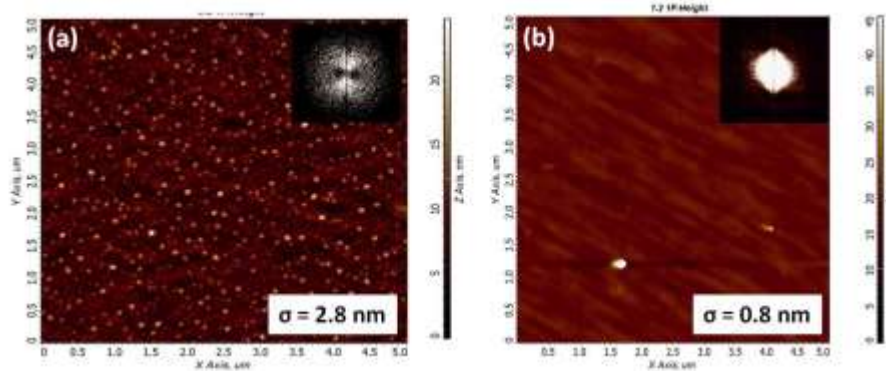


Fig. 3.4.- Superficies de GaAs después del bombardeo con un haz de iones  $\text{Cs}^+$  con energía de 0.5 eV, el ángulo de incidencia es de  $45^\circ$ . La temperatura del blanco es (a) 300 K y (b) 123 K.

Los resultados obtenidos permiten sugerir que la temperatura del blanco es un factor determinante en la morfología de la superficie bombardeada, predominando aún sobre la energía del haz de iones.

Como mencionamos anteriormente, las superficies lisas son ideales al realizar análisis por SIMS. En la Fig. 3.5 se muestra el perfil en profundidad de cuatro capas delta de InAs embebidas en GaAs crecidas mediante epitaxia por haces moleculares.

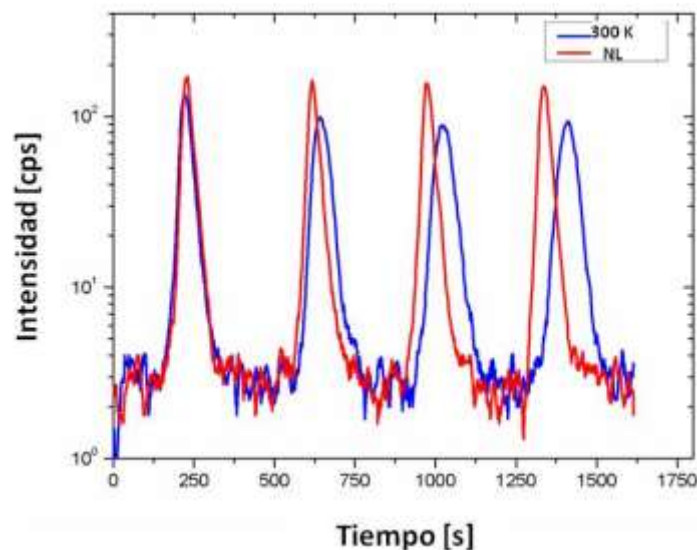


Fig. 3.5.- Perfiles en profundidad de una muestra de GaAs que contiene cuatro capas delta de InAs. El perfil azul corresponde a las mediciones realizadas a temperatura ambiente. El perfil rojo fue adquirido cuando el blanco fue enfriado a la temperatura de nitrógeno líquido. El bombardeo se realizó con un haz de iones  $\text{Cs}^+$  con energía de 0.5 eV, el ángulo de incidencia es de  $45^\circ$ .

Los perfiles corresponden a la misma muestra, sin embargo, la curva azul corresponde al perfil adquirido a temperatura ambiente, mientras que la curva roja al perfil adquirido a baja temperatura (enfriado con nitrógeno líquido). Es evidente que al bajar la temperatura y disminuir la rugosidad inducida por bombardeo, se evitan los errores en las mediciones. El ensanchamiento en el

perfil tomado a temperatura ambiente se origina debido a la formación de rugosidad superficial (ver Fig. 3.4) [125].

### **3.3 ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE PATRONES NANO-ESTRUCTURADOS SOBRE SUPERFICIES DE GaSb**

#### **3.3.1 BOMBARDEO DE SUPERFICIES DE GaSb: EFECTO DE LA ENERGÍA DEL HAZ DE IONES**

La Fig. 3.6 muestra la evolución de la superficie ocasionada por el bombardeo iónico con dosis equivalente ( $\sim 5.5 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup>) y energía variable: (b) 0.5 keV, (c) 1 keV y (d) 2 keV. En (a) se pueden apreciar las características morfológicas de la superficie de GaSb antes del bombardeo, se tiene una superficie lisa con algunos defectos inherentes. La morfología de la superficie de GaSb bombardeada con iones de O<sub>2</sub><sup>+</sup> resulta estar fuertemente influenciada por la energía del haz de iones incidente. En este material no se llevó a cabo la formación de patrones simétricos y/o organizados.

Cuando la energía del haz de iones es de 0.5 eV surgen sobre la superficie nano-estructuras orientadas a lo largo de una dirección oblicua a la incidencia del haz de iones primario. Se puede considerar como la etapa temprana de formación de un patrón nano-estructurado, aunque la morfología aún no se encuentra bien definida y las nano-estructuras no presentan uniformidad ni tampoco simetría alguna, pero sus características sugieren la etapa temprana de formación de un patrón de nano-ondas. Sin embargo, al continuar aumentando la energía surgen nano-estructuras con forma esférica orientadas en una dirección preferencial.

En la Fig. 3.6, resulta evidente que cuando la energía del haz de iones es de 0.5 keV el material no se aglomera para formar estructuras esféricas como ocurre cuando la energía del haz es 1 keV y 2 keV. En el trabajo de T. Allmers et al [66] se estudió la transición de una estructura con forma de burbuja a una formación de patrón sinusoidal en GaSb, los resultados indican que existe un ángulo crítico del haz de iones para esta transición. Bajo las condiciones experimentales en su estudio (haz de iones de argón con energía de iones de 3 keV), los autores encontraron que, para ángulos cercanos a incidencia normal con respecto a la superficie, se forma un patrón con estructuras parecidas a burbujas o esferas. Y, por otro lado, cuando el ángulo de incidencia se encuentra en el rango entre 30° y 50° se forma un patrón sinusoidal para la misma energía del haz y dosis de iones.

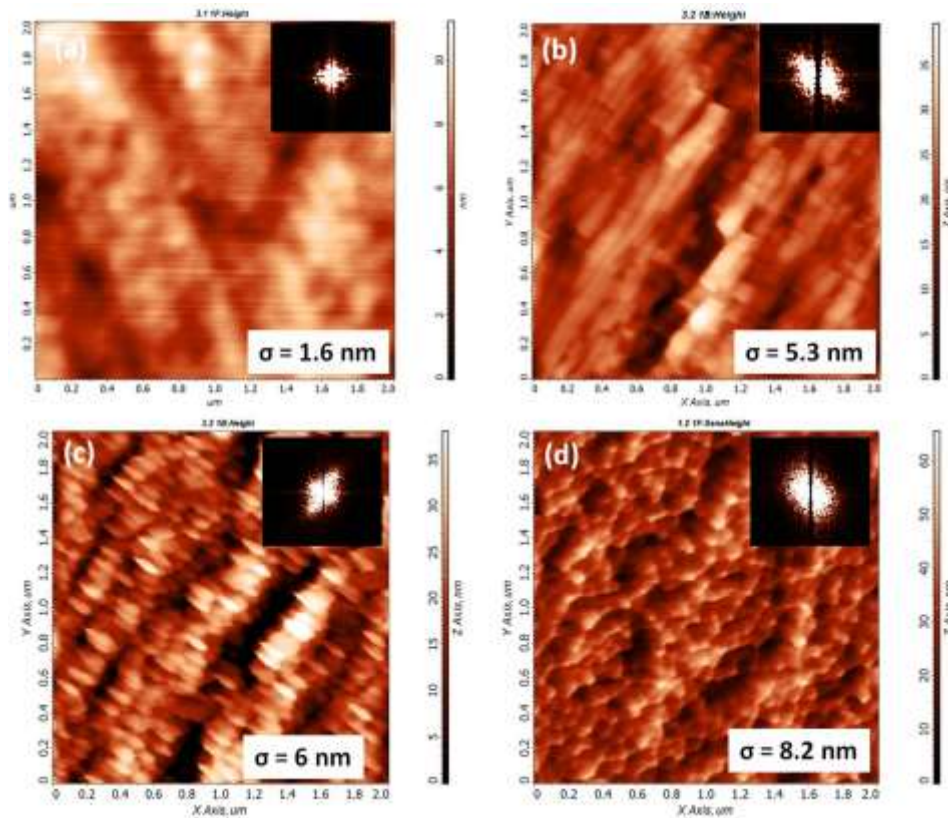


Fig. 3.6.- Imágenes de la superficie de GaSb irradiada con iones de  $O_2^+$  con dosis equivalente y diferente energía. (a) Antes del bombardeo; (b)  $5 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup>, 0.5 keV; (c)  $6.25 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup>, 1 keV y en (d)  $5.4 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup>, 2 keV. La flecha blanca indica la dirección del haz incidente.

En este experimento la formación de estructuras con forma esférica se obtuvo cuando el ángulo de incidencia del haz de iones es de  $45^\circ$  (valor fijo). La diferencia con respecto a los resultados de T. Allmers et al [66] se atribuye a las diferentes condiciones experimentales (tipo de iones y de energía). Aunque los resultados obtenidos en este trabajo proponen que existe la posibilidad de una transición de la morfología del patrón nanométrico de ondas a formas esféricas.

Para una energía del haz de 500 eV, la superficie fue bombardeada utilizando dos dosis de iones diferentes:  $2.5 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup> y  $5 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup> y los resultados sugieren que, la orientación preferencial de las nano-estructuras se define a medida que la dosis de iones aumenta.

En la Fig. 3.7 se puede apreciar la superficie bombardeada de GaSb con iones de oxígeno con energía de 1 keV utilizando diferentes dosis de iones: (a)  $3.1 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup> y (b)  $6.2 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup>. El tamaño promedio de las nano-esferas es de 77.7 nm y 99.5 nm, respectivamente, por lo que los resultados sugieren que ocurre un engrosamiento de las estructuras cuando la dosis de iones aumenta.

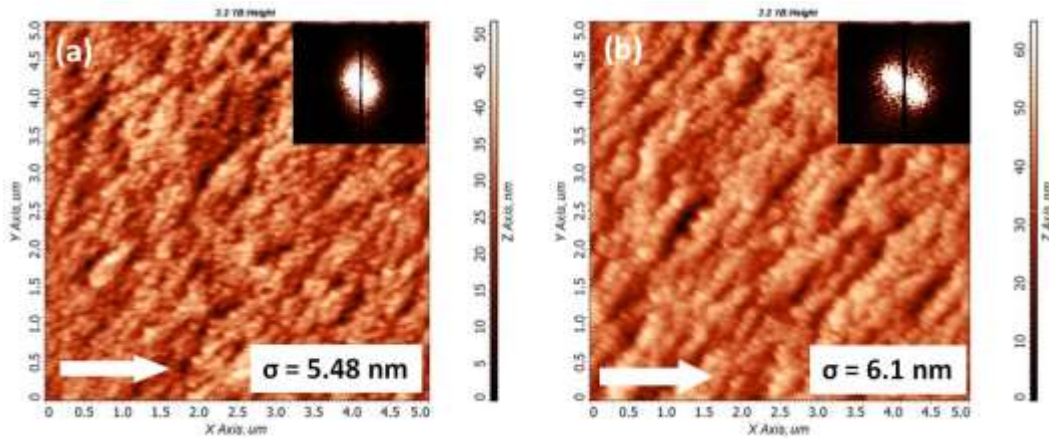


Fig. 3.7.- Imágenes de la superficie de GaSb irradiada con iones de  $O_2^+$  con energía de 1 keV, la dosis de iones es diferente para cada caso:  $3.1 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup> (a) y  $6.2 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup> (b). La flecha blanca indica la dirección del haz incidente. El ángulo de incidencia es de 45°.

Este comportamiento está de acuerdo con los resultados obtenidos por Fackso et al [68], donde se observó un agrandamiento de las dimensiones del patrón de nano-puntos cuando la dosis de irradiación aumenta.

En la tabla 3.3 se resumen las condiciones experimentales del bombardeo de las superficies de GaSb. En general, la rugosidad de las superficies irradiadas de GaSb aumenta con la energía del haz de iones. Para una dosis fija de  $5 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup> cuando la energía de iones de 500 eV la rugosidad tiene un valor de 5.3 nm, en contraste con la rugosidad cuando la energía de los iones es de 2 keV que es de 8.2 nm.

Ion incidente	Blanco	Energía [keV]	Dosis de iones [iones/cm <sup>2</sup> ]	Rugosidad RMS antes del bombardeo [nm]	Rugosidad RMS después del bombardeo [nm]	Energía transferida max. [keV]
$O_2^+$	GaSb	0.5	2.5E+18	1.605 nm	5.3	0.12
			5E+18		5.3	
		1.0	3.1E+18		5.5	0.25
			6.3E+18		6.0	
		2.0	3.8E+18		8.1	0.5
			5.4E+18		8.2	
		7.5E+18	6.9			

Tabla 3.3.- Condiciones experimentales (dosis de iones y energía del haz) para un blanco de GaSb bombardeado con iones de  $O_2^+$ . La tabla muestra la modificación de los valores de rugosidad.



### 3.3.2 BOMBARDEO DE SUPERFICIES DE GaSb: ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA DEL BLANCO

La superficie de GaSb fue bombardeada con un haz de iones de  $\text{Bi}_3^+$  con energía de 30 keV (esto implica que cada ion de  $\text{Bi}^+$  tiene una energía de 10 keV). La temperatura del blanco fue variada en el rango de 300K a 573 K. La dosis de iones utilizado es comparable ( $1.3 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$ ). La evolución de la topografía se puede apreciar en la Fig. 3.8: (a) Superficie de GaSb antes del bombardeo de iones, (b) temperatura ambiente, (c) 373 K, (d) 473 K y (e) 573 K.

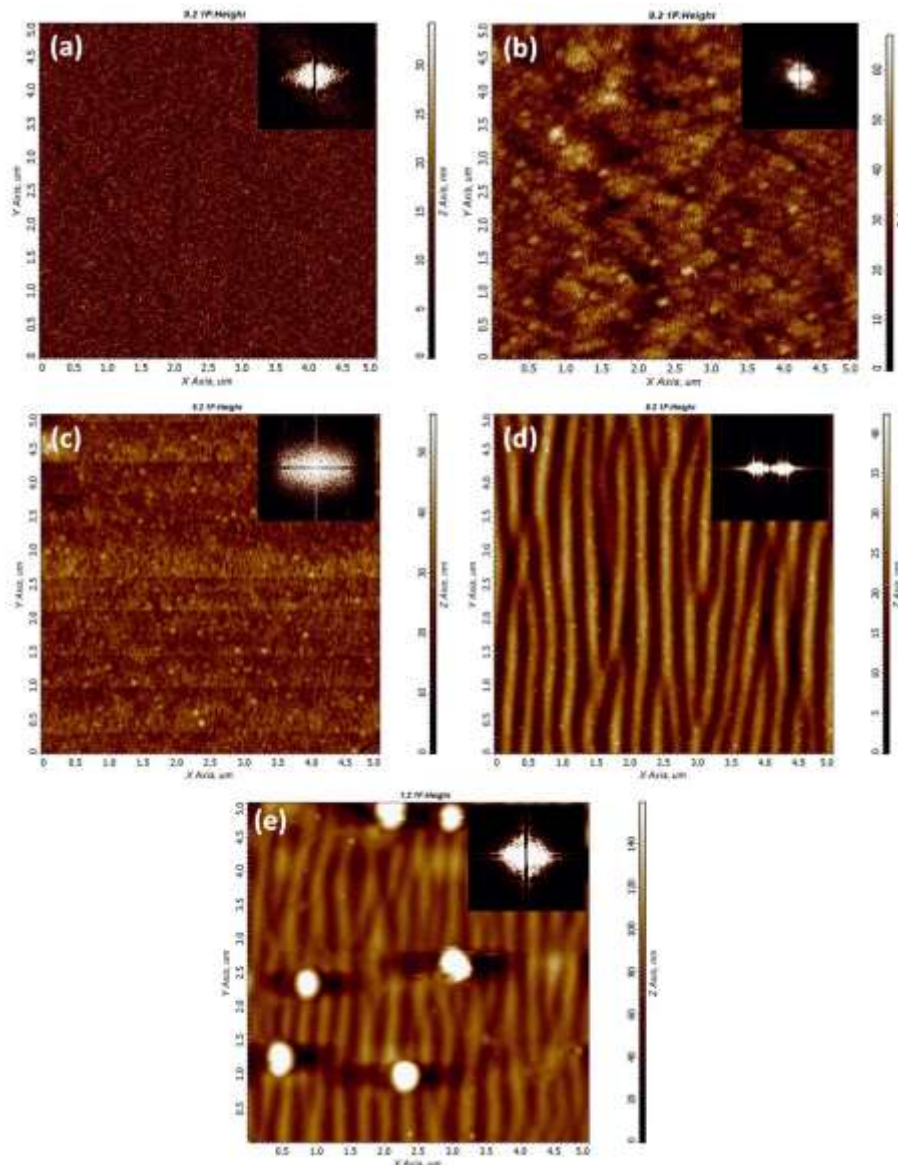


Fig. 3.8.- Imágenes de la superficie de GaSb bombardeada con un haz de iones de  $\text{Bi}_3^+$  con energía de 30 keV. En (a) se muestra la superficie antes del bombardeo, (b) 300 K, (c) 373 K, (d) 473 K y (e) 573 K. El ángulo de incidencia es de  $45^\circ$ .

Antes del bombardeo, distribuidos a lo largo de la superficie se encuentran pequeños granos, los cuales agrandan su tamaño después del bombardeo a temperatura ambiente (3.8 a). Al incrementar la temperatura a 373 K se observa un efecto de suavizado ya que los granos observados anteriormente desaparecen para dar lugar a una superficie plana con formación de pequeños puntos. Al continuar aumentando la temperatura del blanco a 473 K emerge sobre la superficie un patrón de nano-ondas y una temperatura de 573 K, sobre el patrón de nano-ondas se forman esferas de aproximadamente media micra de diámetro.

El análisis topográfico mostrado en la Fig. 3.9 corresponde a los patrones formados cuando la temperatura del blanco es elevada hasta (a) 473 y (b) 573 K. La línea azul indica la sección transversal analizada y el perfil correspondiente se muestra en la parte inferior.

Cuando la temperatura del blanco es de 473 K sobre la superficie se forma un patrón sinusoidal, las dimensiones promedio son, amplitud de 16.68 nm y longitud de onda de 294 nm. Sobre las nano-ondas se observan puntos diminutos que se pueden atribuir al enriquecimiento de Ga en la superficie.

Al aumentar la temperatura hasta 573 K se observa un engrosamiento tanto del patrón como de los pequeños puntos distribuidos a lo largo del patrón. Las dimensiones promedio de las nano-ondas son 408.25 nm de longitud de onda y 16.48 nm de amplitud.

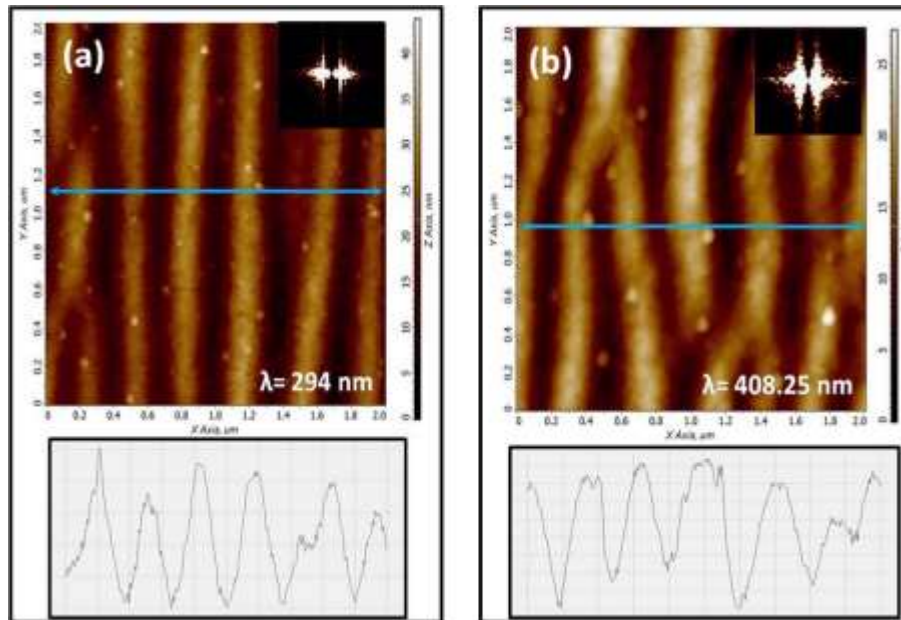


Fig. 3.9.- Imágenes de la superficie de GaSb bombardeada con un haz de iones de  $\text{Bi}_3^+$  con energía de 30 keV. La temperatura del blanco varía de (a)473 K hasta (b) 573 K . El ángulo de incidencia del haz es de 45°.

### 3.3.3 BOMBARDEO DE SUPERFICIES DE GaSb: ESTUDIO DEL EFECTO DEL TIPO DE ION INCIDENTE

El tipo de ion incidente en la formación de patrones nano-estructurados resulta un factor determinante. Se observa una fuerte dependencia entre la morfología y el tipo de ion incidente. En la Fig. 3.10 podemos observar las superficies de GaSb bombardeadas con una dosis de iones equivalente utilizando (a)  $\text{Bi}_3^+$ ,  $3.6 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$  y (b)  $\text{Bi}_1^+$ ,  $5.2 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$ . La diferencia en la morfología es evidente.

El haz de iones poliatómico de  $\text{Bi}_3^+$  produce la etapa temprana de formación de un patrón de nano-ondas. Sin embargo, en este estado las ondas no están bien definidas ni tienen periodicidad. Por otro lado, cuando el haz de iones de  $\text{Bi}_1^+$  incide, genera la acumulación del material formando granos de tamaño irregular sobre la superficie.

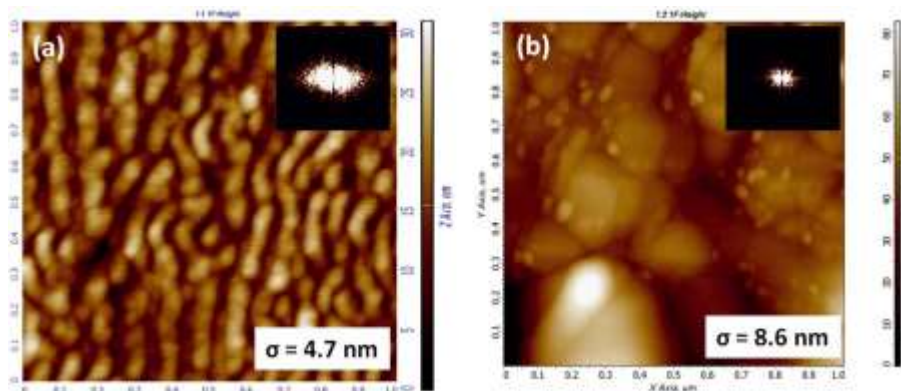


Fig. 3.10.- Imágenes de la superficie de GaSb bombardeada a temperatura ambiente utilizando un haz de iones poliatómico (a)  $\text{Bi}_3^+$ ,  $3.6 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$  y (b)  $\text{Bi}_1^+$ ,  $5.2 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$ . La energía del haz de iones es de 30 keV y el ángulo de incidencia es de  $45^\circ$ .

## 3.4 ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE PATRONES NANO-ESTRUCTURADOS SOBRE SUPERFICIES DE InSb

### 3.4.1 BOMBARDEO DE SUPERFICIES DE InSb: ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ENERGÍA DEL HAZ

La morfología de la superficie de InSb bombardeada con iones de  $\text{O}_2^+$  resulta fuertemente influenciada por la energía del haz de iones incidente. Estructuras con forma piramidal surgieron sobre las superficies bombardeadas con energía de 1 y 2 keV. En la Fig. 3.11 se muestran las diferentes morfologías ocasionadas por el bombardeo iónico utilizando una dosis equivalente ( $\sim 3 \times 10^{18}$  iones/ $\text{cm}^2$ ), la energía fue variada en cada caso: (b) 0.5 keV, (c) 1 keV y (d) 2 keV. En (a) se pueden apreciar las características morfológicas de la superficie de InSb antes del bombardeo.

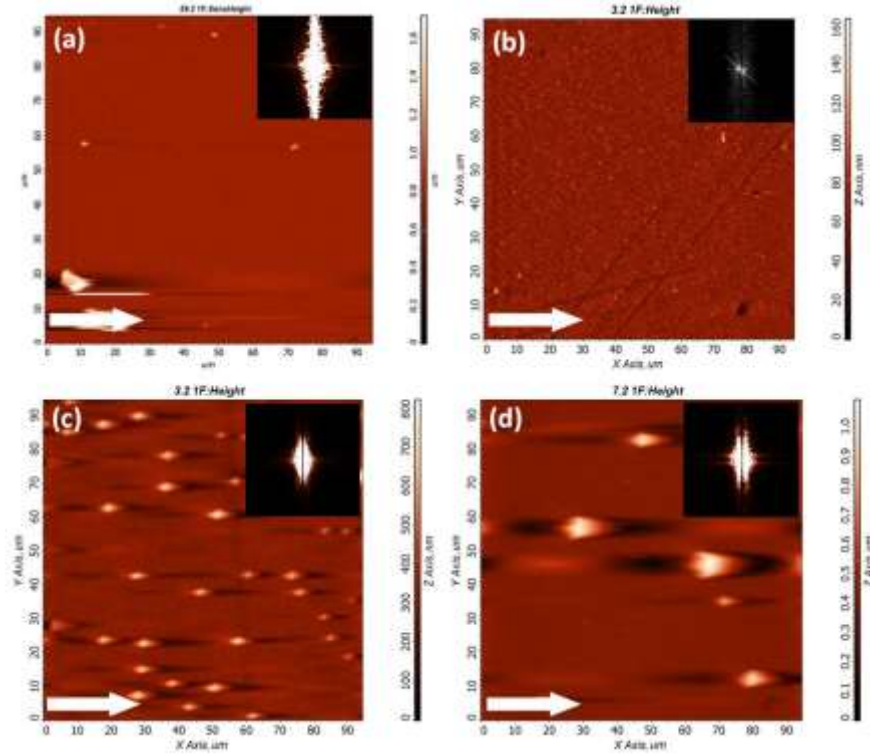


Fig. 3.11.- Imágenes de la superficie de InSb irradiada con iones de  $O_2^+$  con dosis equivalente y diferente energía. (a) Antes del bombardeo; (b)  $2.5 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup>, 0.5 keV; (c)  $3 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup>, 1 keV y en (d)  $2.5 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup>, 2 keV. La flecha blanca indica la dirección del haz incidente.

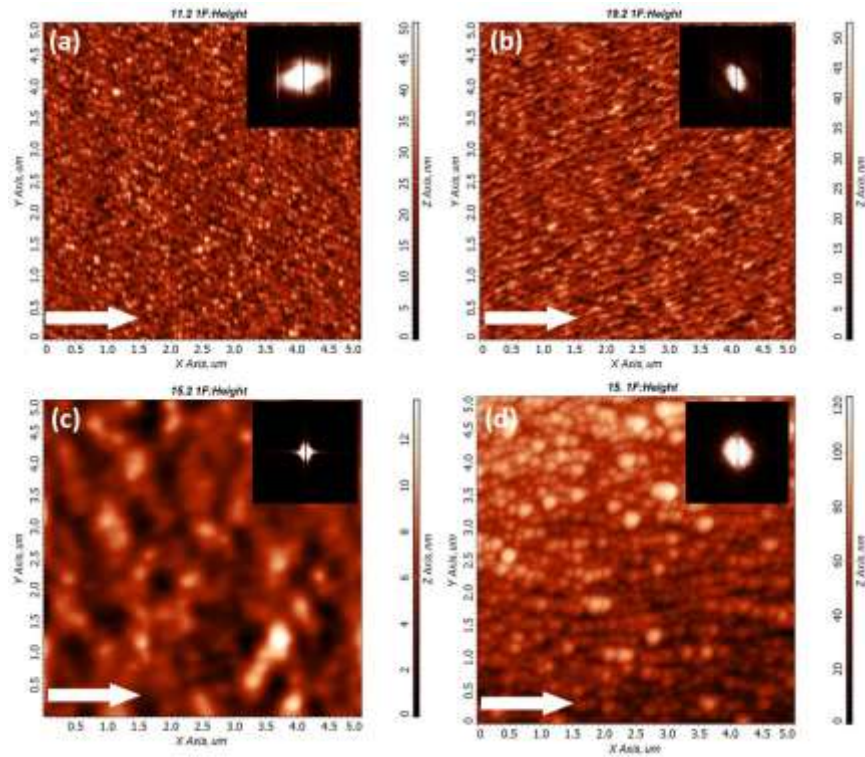
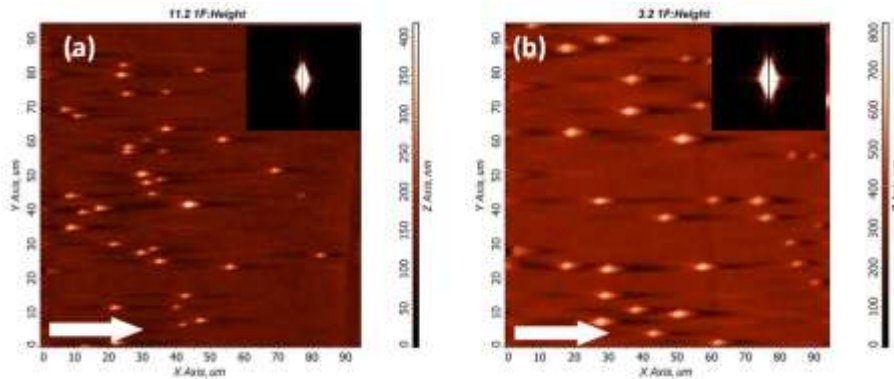


Fig. 3.12.- Imágenes de la superficie de InSb irradiada con iones de  $O_2^+$  con energía de 0.5 keV, la dosis de iones es diferente para cada caso:  $4.2 \times 10^{17}$  iones/cm<sup>2</sup> (a),  $6.2 \times 10^{17}$  iones/cm<sup>2</sup> (b),  $1.2 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup> (c) y  $2.5 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup> (d). La flecha blanca indica la dirección del haz incidente. El ángulo de incidencia es de 45°. El tamaño de las imágenes es de  $5 \times 5 \mu m^2$ .

Para una energía del haz de iones de 500 eV no se obtuvo la formación de nano-estructuras para ninguno de las dosis de iones utilizados (ver Fig. 3.12): (a)  $4.2 \times 10^{17}$  iones/cm<sup>2</sup>, (b)  $6.2 \times 10^{17}$  iones/cm<sup>2</sup>, (c)  $1.2 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup> y (d)  $2.5 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup>. Las superficies bombardeadas se caracterizan por la formación de estructuras esféricas y el tamaño de estas estructuras aumenta con la dosis de iones.

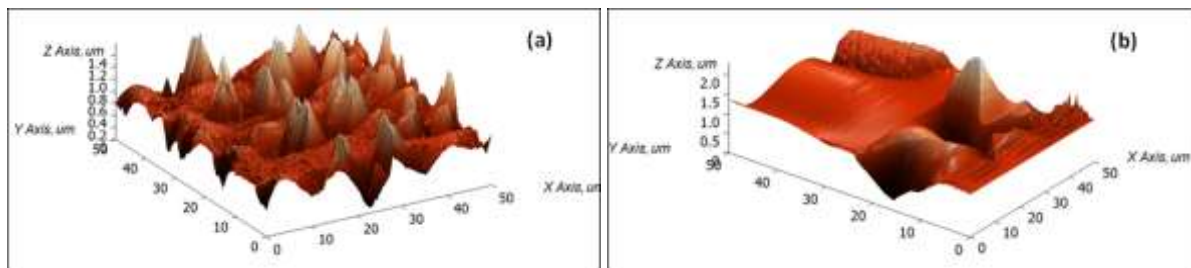
La figura 3.13 muestra las superficies de InSb bombardeadas con iones de oxígeno con energía de 1 keV. Después del bombardeo, sobre la superficie surgen estructuras piramidales con dimensiones nanométricas para las dosis de iones de (a)  $3.1 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup> y (b)  $6.2 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup>. Aumentos en la dosis de iones generan un aumento en la altura de la pirámide y la distancia entre las pirámides.



**Fig. 3.13.-** Imágenes de la superficie de InSb irradiada con iones de  $O_2^+$  con energía de 1 keV, la dosis de iones es diferente para cada caso:  $3.1 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup> (a) y  $6.2 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup> (b). La flecha blanca indica la dirección del haz incidente. El ángulo de incidencia es de 45°. El tamaño de las imágenes es de  $94.6 \times 94.6 \mu m^2$ .

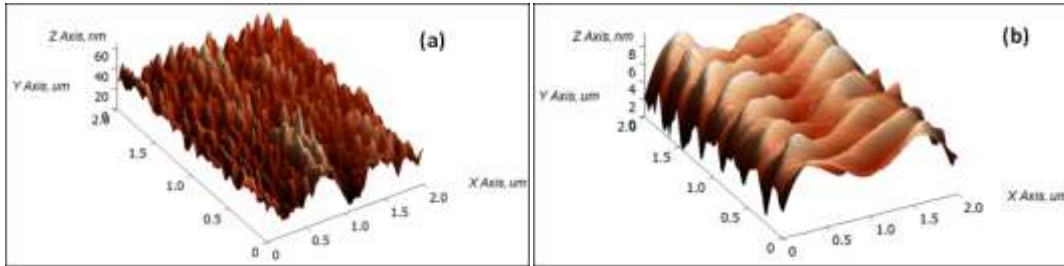
Las superficies InSb irradiadas con las energías de 2 keV también desarrollaron estructuras con formas piramidales de dimensiones nano y micrométricas. Se observaron estas estructuras para todas las dosis de iones empleadas (Tabla 3.2). Una fuerte modificación de la superficie original también se observó en los espacios entre las estructuras piramidales. La distancia entre las pirámides aumentó con la dosis de iones para una energía constante.

La Fig. 3.14 muestra las formas piramidales obtenidas después del bombardeo iónico utilizando la energía de iones de 2 keV y diferentes dosis de iones: (a)  $3.7 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup> y (b)  $1.5 \times 10^{19}$  iones/cm<sup>2</sup>. En el primer caso se observaron diversas estructuras piramidales en un área de  $50 \times 50 \mu m^2$ . A medida que aumenta la dosis de iones, el número de pirámides se reduce, pero la altura de las pirámides aumentó. La altura máxima obtenida se encontró aproximadamente igual a 2 micras para una dosis de iones de  $1.5 \times 10^{19}$  iones/cm<sup>2</sup>.



**Fig. 3.14.-** Imágenes 3D de la superficie de InSb irradiada con iones de  $O_2^+$  con energía de 2 keV, la dosis de iones es diferente para cada caso: (a)  $3.7 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup> y (b)  $1.5 \times 10^{19}$  iones/cm<sup>2</sup>. El ángulo de incidencia es de 45°. El tamaño de las imágenes es de  $50 \times 50 \mu m^2$ .

La Fig. 3.15 muestra las superficies del área que se encuentra entre las pirámides, el bombardeo se realizó con un haz de iones de oxígeno de 2 keV para dos dosis: (a)  $2.5 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup> y (b)  $1.5 \times 10^{19}$  iones/cm<sup>2</sup>. En el primer caso, el patrón sinusoidal está en la etapa inicial de formación. Sin embargo, como la dosis de iones aumenta, surge un patrón sinusoidal altamente orientado cuya longitud de onda es 246 nm y la amplitud es menor que 10 nm.



**Fig. 3.15.-** Imágenes 3D de la superficie de InSb irradiada con iones de  $O_2^+$  con energía de 2 keV, la dosis de iones es diferente para cada caso: (a)  $2.5 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup> y (b)  $1.5 \times 10^{19}$  iones/cm<sup>2</sup>. El ángulo de incidencia es de 45°. El tamaño de las imágenes es de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ .

De acuerdo con nuestros resultados experimentales, la altura de la pirámide varía de cientos de nanómetros a micrómetros cuando la energía de iones subió de 1 keV a 2 keV. El análisis de rugosidad para InSb se complica debido a la formación de un patrón secundario para la energía de los iones de 2 keV. Allmers [66] encontró que las impurezas actuaron como centros de nucleación para la formación de diferentes nano-estructuras, tales como pirámides y conos. Mac Laren et al.[24] reportó que las estructuras cónicas formadas en InP surgieron después del bombardeo con iones de argón. Los autores atribuyen la formación de clústeres en la superficie de InP al sputtering preferencial. Este efecto conduce a un enriquecimiento de indio de la superficie, luego en la aglomeración de los átomos por la difusión superficial. Debido a la diferencia de cuatro veces en las tasas de erosión de In y InP, se presenta el efecto de sputtering selectivo lo que origina la formación de estructuras cónicas en la superficie de cono.

Se realizó una simulación de Monte-Carlo usando el programa TRIM-2010 para InSb con los parámetros experimentales utilizados en este estudio: el oxígeno haz de iones de oxígeno con energía de, 1 keV y 45° de ángulo de incidencia. El cálculo del coeficiente de sputtering nos permite sugerir que no hay sputtering selectivo en la superficie de InSb o formación de clústeres metálicos. Por lo tanto, el mecanismo de formación de clúster superficiales debido a sputtering selectivo de un componente no puede ser utilizado para explicar la formación de las estructuras piramidales en el caso de InSb. Se estimó el coeficiente de sputtering ( $\gamma$ ) del InSb y de los componentes del semiconductor:

$$\gamma_{In} = 2.25 \text{ particles/ion}, \quad \gamma_{Sb} = 1.60 \text{ particles/ion}, \quad \gamma_{InSb} = 1.58 \text{ particles/ion}$$

Los coeficientes de sputtering para InSb, In y Sb tienen valores cercanos por lo que no se puede considerar el efecto de sputtering selectivo. Además, no existe confirmación experimental acerca de cualquier relación entre estructuras piramidales (o cónicas) con la presencia de defectos o dislocaciones en el material [23]. La morfología observada experimentalmente de InSb se asocia con la presencia de impurezas depositadas en la superficie mientras el proceso de sputtering se lleva a cabo, o bien, con impurezas intrínsecas a este material o adsorbidas de la atmósfera residual.

En la tabla 3.4 se muestran los valores de rugosidad medida en un área de 5x5 micras y los valores de energía transferida máxima.

<i>Ion incidente</i>	<i>Blanco</i>	<i>Energía [keV]</i>	<i>Dosis de iones [iones/cm<sup>2</sup>]</i>	<i>Rugosidad RMS antes del bombardeo [nm]</i>	<i>Rugosidad RMS después del bombardeo [nm]</i>	<i>Energía transferida max. [keV]</i>
<b>O<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	<b>InSb</b>	0.5	4.2E+17	4.724	5.2	0.1
			6.3E+17		5.1	
			1.5E+18		0.7	
			2.6E+18		8.4	
		1	1.0E+18		6.1	0.2
			3.1E+18		9.7	
			6.3E+18		7.1	
			2.5E+18		8.6	
		2	3.8E+18		5.5	0.41
			7.5E+18		<b>1.8</b>	
			1.5E+19		<b>1.3</b>	

Tabla 3.4.- Condiciones experimentales (dosis de iones y energía del haz) para un blanco de InSb bombardeado con iones de O<sub>2</sub><sup>+</sup>.

### 3.5 ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE PATRONES NANO-ESTRUCTURADOS SOBRE SUPERFICIES DE GERMANIO

Se realizó este estudio con el objetivo de determinar el efecto del régimen de sputtering de picos termales en la dinámica de formación de patrones superficiales. Un pico termal está caracterizado por ser un área pequeña donde la densidad de energía es muy grande [126]. Esto ocurre cuando la densidad del blanco es muy grande, o para muy alta energía del haz de iones incidente, o bien, cuando la temperatura del blanco está elevada.

Para alcanzar el régimen de picos termales, se establecieron dos condiciones: temperatura del blanco elevada y un haz poliatómico de iones pesados. El haz de iones utilizado es un haz con estas características de Bi<sub>n</sub><sup>+</sup> (Bi<sub>1</sub><sup>+</sup>, Bi<sub>2</sub><sup>+</sup>, Bi<sub>3</sub><sup>+</sup> and Bi<sub>3</sub><sup>++</sup>), la intensidad relativa de los iones en el haz es 100:29.3:24.7:24. 4. Se utilizó este elemento debido a que existe una gran diferencia entre los

pesos atómicos del blanco y del ion incidente, el de Ge es 72.63 y el de bismuto es 208.98, por lo que se inducen las condiciones para alcanzar el régimen de sputtering de picos termales.

### **3.5.1 BOMBARDEO DE SUPERFICIES DE GE: ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA DEL BLANCO**

El estudio se realizó en el intervalo de 123 K a 773 K, este rango fue seleccionado desde la temperatura a la que el blanco se enfría con nitrógeno líquido hasta ser suficientemente alta para alcanzar la condición establecida de la cascada de picos termales. Los valores de rugosidad RMS fueron medidos en un área de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ . La superficie de Ge antes del bombardeo es lisa y con algunos defectos estructurales, la rugosidad RMS es de 1.42 nm (ver Fig. 3.16 (a)).

En la Fig. 3.16 se muestra la evolución de la morfología de la superficie de Ge con temperatura variable bombardeada con un haz poliatómico de iones  $\text{Bi}_m^+$ . (a) corresponde a la micrografía de AFM tomada antes del bombardeo iónico, la superficie es lisa, pero con algunos defectos en forma de aglomeraciones. En (b) podemos apreciar la topografía de una superficie bombardeada utilizando una dosis de  $1.3 \times 10^{18}$  iones/ $\text{cm}^2$  cuando la temperatura del blanco se encontraba a 123 K. Los subsecuentes incrementos de temperatura del blanco se realizaron gradualmente, la superficie fue bombardeada con una dosis de iones de  $3.8 \times 10^{17}$  iones/ $\text{cm}^2$  y temperatura de: (c) 300 K, (d) 373 K, (e) 573 K y (f) 773 K. En la tabla 3.4 se resumen las condiciones experimentales del bombardeo iónico.

Debido a que el haz de iones es poliatómico, podemos aproximar la energía transferida máxima como 23 keV. La aproximación se realizó considerando que el componente más abundante del haz de iones es  $\text{Bi}^+$ .

#### **3.5.1.1 BOMBARDEO DE IONES A TEMPERATURA DE BLANCO DE 123 K**

La superficie resultante es lisa, tiene una rugosidad de 0.44 nm, este valor es menor que la rugosidad antes del bombardeo iónico (1.42 nm). Las superficies lisas se observaron exclusivamente cuando la temperatura del blanco se encontraba 123 K (Fig. 3.16 (b)). La superficie lisa se origina debido a que el bombardeo constante genera la amorfización de una capa cercana a la superficie, en este proceso se generan vacancias, intersticiales y adátomos. La disminución en la temperatura disminuye la velocidad de difusión de los defectos por lo que no hay ninguna orientación preferencial. La longitud de difusión es tan pequeña que no es posible generar estructuras nanométricas en la superficie. La amorfización de la superficie se confirma mediante la señal Raman de  $\alpha$ -Ge (Germanio amorfo), como se verá más adelante.

Este tipo de superficies lisas son preferibles cuando se realizan perfiles en profundidad con erosión iónica. El uso de espectroscopías como SIMS, AES, XPS y ISS son ejemplos, ya que el surgimiento de rugosidad en las zonas analizadas provoca la degradación del perfil en profundidad. La obtención de superficies lisas durante el bombardeo de semiconductores del grupo III-V fue obtenida para temperaturas criogénicas del blanco. Lo que resultó un factor determinante para obtener una alta resolución en los perfiles en profundidad obtenidos mediante SIMS.



### 3.5.1.2 BOMBARDEO DE IONES A TEMPERATURA DE BLANCO DE 300 K

El bombardeo a temperatura ambiente genera sobre la superficie de germanio la formación de “islas de nano-puntos” que se distribuyen de manera irregular en la zona irradiada (Fig. 3.16 (c)). La distribución de los nano-puntos es aleatoria y no tienen una orientación preferencial, la evolución de la morfología con respecto la dosis de iones será estudiado en detalle más adelante

Blanco	Ion Incidente	Temperatura [K]	Dosis de iones [iones/cm <sup>2</sup> ]	Rugosidad RMS [nm]	Tamaño promedio de nano-puntos [nm]
Ge	Bismuto	123	1.30E+18	0.44	N/A
			3.80E+18	0.67	N/A
		300	1.25E+16	0.37	N/A
			6.25E+16	0.85	N/A
			1.25E+17	0.56	N/A
			2.5E+17	3.53	<b>44.9</b>
			3.75E+17	4.7	<b>49.8</b>
			3.75E+17	4.7	<b>49.8</b>
		373	1.25E+16	0.41	N/A
			6.25E+16	0.41	N/A
			3.75E+17	4.42	<b>55.9</b>
		573	1.25E+16	3.413	N/A
			6.25E+16	4.68	N/A
			2.5E+17	2.464	<b>76.6</b>
			3.75E+17	2.857	<b>68</b>
		773	1.25E+16	0.74	N/A
			6.25E+16	2.07	N/A
			1.25E+17	3.06	N/A
			2.5E+17	3.91	N/A

Tabla 3.5.- Condiciones experimentales (dosis de iones y energía del haz) para un blanco de Ge bombardeado con iones de Bi<sub>n</sub><sup>+</sup> a diferente temperatura. La tabla muestra la modificación de los valores de rugosidad.

En esta etapa -con respecto a la temperatura del blanco-, las estructuras resultantes tienen una distribución aleatoria y se aglomeran para formar las islas de nano-puntos. No se observaron patrones simétricos ni organizados. Por otro lado, la gran mayoría de los patrones de nano-puntos han sido observados cuando se suprime la anisotropía del haz de iones que se consigue cuando el haz incide normal a la superficie, o bien, con la rotación simultánea del blanco. Las únicas excepciones conocidas de esta condición son: (1) el trabajo de B. Ziberi et al. [61], donde los autores reportan la formación de patrones de nano-puntos con arreglo hexagonal después del bombardeo de Ge a temperatura ambiente utilizando un haz de iones de Xe<sup>+</sup> con energía de 2 keV e incidencia del haz de 20° y (2), este trabajo [127].

La formación de las islas de nano-puntos se encuentra asociada a un régimen intermedio entre cascadas de colisiones lineales y de picos termales. La dinámica de formación de los patrones de nano-puntos será explicada en detalle más adelante.

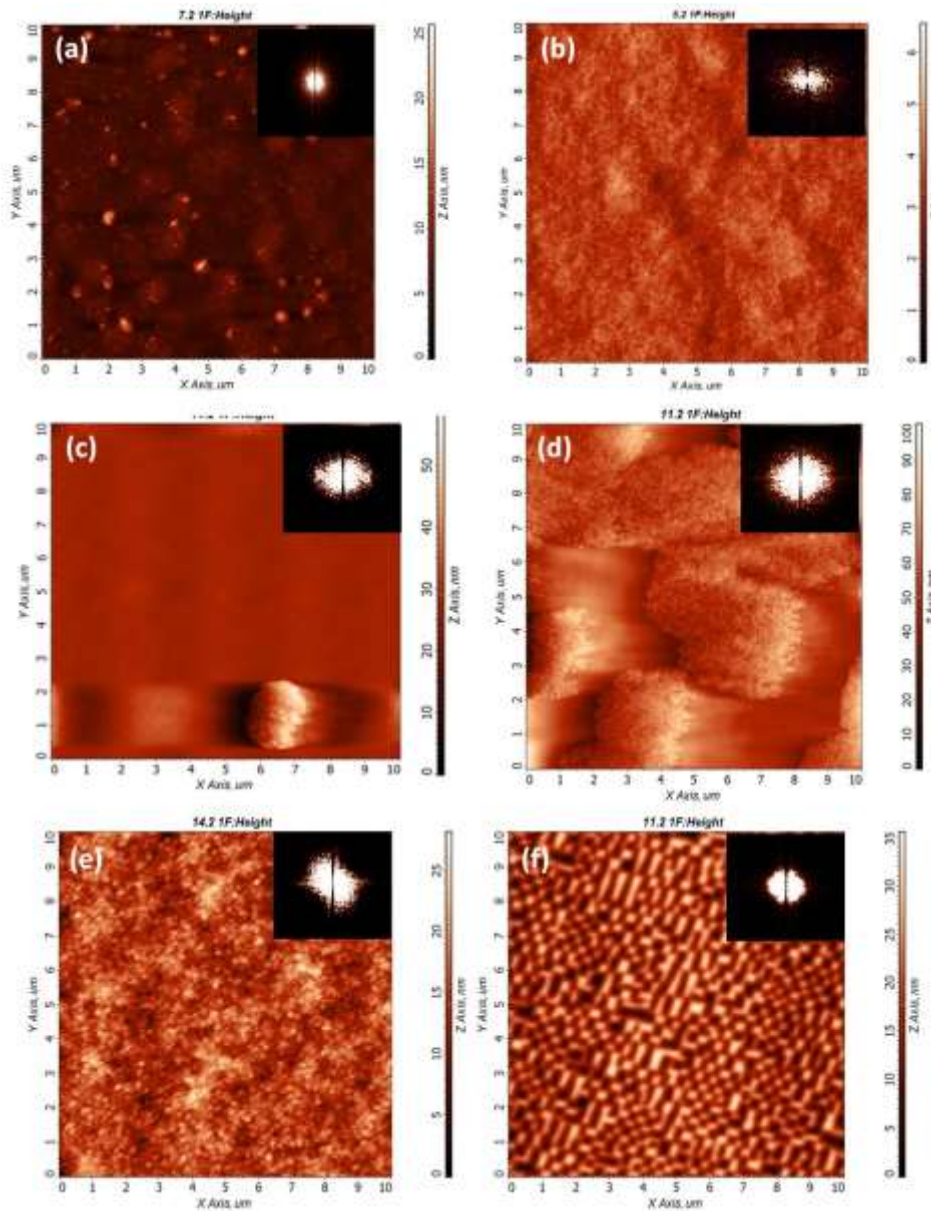


Fig. 3.16.- Imágenes de la superficie de Gae bombardeada con un haz de iones de  $\text{Bi}_m^+$  con energía de 30 keV. En (a) se muestra la superficie antes del bombardeo, (b) 123 K, (c) 300 K, (d) 373 K, (e) 573 K y (f) 773 K. El ángulo de incidencia es de  $45^\circ$ .

### 3.5.1.3 BOMBARDEO DE IONES A TEMPERATURA DE BLANCO DE 373 K

En la Fig. 3.16 (d) se distingue claramente el aumento en la densidad de las islas de nano-puntos al aumentar la temperatura del blanco a 373 K. En este estado, una gran parte de la superficie bombardeada se encuentra cubierta por las islas de nano-puntos, en comparación con el bombardeo realizado a temperatura ambiente.

### **3.5.1.4 BOMBARDEO DE IONES A TEMPERATURA DE BLANCO DE 573 K**

A medida que incrementa la temperatura del blanco, la densidad de las islas de nano-puntos se vuelve mucho mayor hasta que eventualmente la superficie alcanza un punto donde se encuentra totalmente cubierta por los nano-puntos (Fig. 3.16 (e)). La formación de los nano-puntos sobre toda la superficie se asocia con el incremento de temperatura y la ocurrencia de cascadas de picos termales. Esto provoca un aumento en las zonas locales de fusión, las cuales dan lugar a la formación del patrón de nano-puntos, como se verá más adelante. El arreglo desordenado de los nano-puntos surge debido a la solidificación repentina de las zonas locales de fusión asociadas a los procesos que se llevan a cabo en el régimen de cascadas de picos termales. En estas condiciones la morfología resultante es un claro indicador de que las cascadas de picos termales prevalecen. En este caso se espera que las zonas locales de fusión alcancen una temperatura mayor a la temperatura de fusión del Ge es de 1211 K., que es la temperatura de fusión del Ge.

### **3.5.1.5 BOMBARDEO DE IONES A TEMPERATURA DE BLANCO DE 773 K**

La morfología obtenida cuando la temperatura del blanco alcanza los 773 K difiere significativamente de la obtenida a temperaturas inferiores. En la Fig. 3.16 (f) se puede apreciar un patrón nano-estructurado con una morfología peculiar, a la cual se le denomina "tablero de ajedrez" por la similitud con el juego.

Las condiciones experimentales realizadas en este trabajo sugieren que el régimen de sputtering pertenece al régimen de picos termales [127]. Los resultados obtenidos nos permiten sugerir que este patrón tiene una estructura cristalina, generada por el predominio de las cascadas de picos termales sobre los procesos de amorfización generados por el continuo bombardeo de iones. Simultáneamente, surge la barrera de difusión Ehrlich-Schwoebel (ES) que junto con la anisotropía de la superficie del blanco genera la difusión de los defectos en una dirección preferencial, dando lugar a la formación del patrón de tablero de ajedrez [128]. Este comportamiento es consistente con la morfología de la Fig. 3.16 (f) que muestra una combinación de pozos (vacancias) y montículos (intersticiales).

La dinámica de formación del patrón de "tablero de ajedrez" fue discutida con anterioridad. Sin embargo, los resultados experimentales recientes son contradictorios con tales propuestas. Primeramente, las condiciones experimentales de esos estudios son muy diferentes con respecto a las utilizadas en la realización de este trabajo de tesis, ya que fue utilizado un haz de  $\text{Ar}^+$  con energía de 1 keV e incidencia normal. En el trabajo de Chowdhury et. al [128], la energía del haz se encuentra en el límite de sputtering e incide sobre un blanco de Ge con temperatura alta. El objetivo de usar iones con tan poca energía es únicamente generar defectos en la superficie. Por otro lado, en el trabajo de Ou et al. [129] la energía de los iones incidentes es de 1 keV, la cual se encuentra en el régimen de cascadas de colisiones lineales y de acuerdo con la teoría de sputtering se espera la amorfización de la capa superficial. Sin embargo, bajo tales condiciones surge el patrón cristalino de tablero de ajedrez. Los autores atribuyen la formación del patrón principalmente a las temperaturas elevadas del blanco (528, 548 y 623 K). De acuerdo con Ou et. al [129], existe una ventana de temperaturas del blanco necesaria para la formación del patrón de tablero de ajedrez: por

encima de la temperatura de recristalización y por debajo de un valor adecuado para que establezca la barrera ES. Los resultados presentados en este trabajo contradicen tales afirmaciones, ya que el patrón fue obtenido únicamente para una temperatura del blanco de 773 K, incluso para una baja dosis de iones de  $1.3 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>, que corresponde a 60 segundos de bombardeo iónico.

En la Fig. 3.17 se muestran los patrones de tablero de ajedrez formados por bombardeo iónico de Ge. Las superficies fueron bombardeadas con (a) haz de iones de Ar<sup>+</sup> con energía de 1 keV y temperatura del blanco de 528 K [129] y en (b) fue utilizado un haz de iones poliatómico de Bi<sub>n</sub><sup>+</sup> con energía de 30 keV y la temperatura del blanco de 773 K (este trabajo). Es evidente que tienen características topográficas muy similares, aunque las condiciones experimentales resultan diferentes. Estos resultados sugieren que las cascadas de picos termales también se presentan cuando la energía de los iones incidentes está en el rango de sub-keV, este argumento será discutido más adelante en detalle.

Cabe mencionar que la formación del patrón de tablero de ajedrez no es exclusivo de la ventana de temperatura como lo establece Ou [129] ni tampoco de la difusión de los defectos en direcciones preferenciales como afirma Chowdhury [128] ya que esto contradice los resultados experimentales obtenidos no sólo en este trabajo de tesis, sino también por Bischoff et al. [130], en donde superficies de Ge fueron bombardeadas con un haz de iones de Bi<sub>1</sub><sup>+</sup> con energía de 30 keV, la temperatura del blanco fue variada desde 573 hasta 773 K. Para la temperatura de 573 K se observó una estructura con forma de esponja, mientras que para una temperatura de 673 K surgió un patrón de nano-puntos después del bombardeo. En cambio, cuando la temperatura del blanco fue situada a 773 K (a la cual se obtuvo el patrón de tablero de ajedrez en este trabajo), la superficie se suavizó y no se observó ningún patrón.

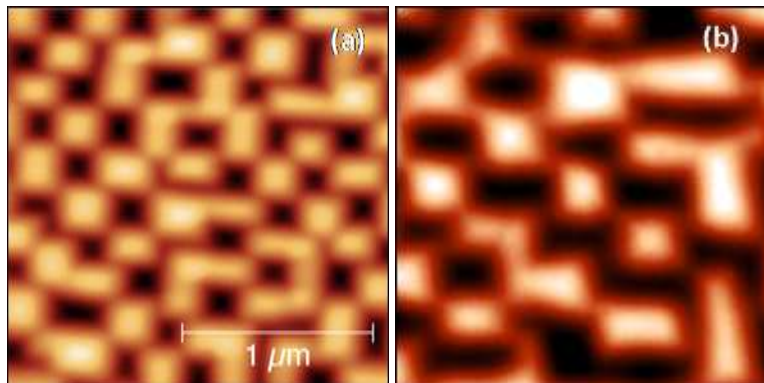


Fig. 3.17.- Patrón de tablero de ajedrez en superficies de Ge generado por el bombardeo de iones. (a) Resultados obtenidos por Ou et al., [13]. Donde se utilizó un haz de iones de Ar<sup>+</sup> con energía de 1 keV e incidencia normal. (b) Resultados obtenidos en este experimento en una micrografía de tamaño de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ . Se utilizó un haz de iones poliatómico de Bi<sub>m</sub><sup>+</sup> con energía de 30 keV y 45° de incidencia con respecto al plano normal a la superficie.

### 3.5.2 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN DE LOS PATRONES NANO-ESTRUCTURADOS SOBRE SUPERFICIES DE Ge

La espectroscopía Raman se utilizó para estudiar las propiedades estructurales de las superficies bombardeadas debido a que el área donde se realizaron los patrones nano-estructurados es demasiado pequeña (cráter de  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ ) para realizar difracción de rayos X. Mediante la espectroscopía Raman se realizó una comparación entre las fases cristalinas y amorfas de las superficies bombardeadas ya que los picos de cada fase difieren en forma y posición, lo que hace posible su identificación.

La Fig. 3.18 muestra los espectros respectivos de la oblea de Ge antes y después del bombardeo con el haz poli-atómico de iones de  $\text{Bi}_m^+$ . Los modos vibracionales del Ge amorfo ( $\alpha$ -Ge) se localizan en  $160.8$  y  $269.5 \text{ cm}^{-1}$  y están presentes en las muestras que fueron bombardeadas a  $123$  y  $300 \text{ K}$ . Consideramos que la formación de esta capa superficial amorfa se origina por el bombardeo de iones, tal como lo predice el modelo de sputtering de cascada de colisiones lineales.

Por otro lado, resulta interesante notar que el espectro Raman de la muestra con temperatura del blanco de  $773 \text{ K}$  (patrón de tablero de ajedrez) no sólo muestra el pico de Ge cristalino (c-Ge) localizado a  $300 \text{ cm}^{-1}$  sin ninguna contribución amorfa y es idéntico al espectro de la superficie antes del bombardeo. Esto sugiere que el patrón de tablero de ajedrez es completamente cristalino. La recrystalización de la superficie bombardeada se atribuye al predominio del régimen de sputtering de picos termales, que generan zonas locales de fusión que subsecuentemente recrystalizan, siendo la temperatura de recrystalización de Ge de  $250^\circ\text{C}$ . Esta teoría se refuerza al no observar contribuciones de fases amorfas, lo que significaría que la aportación de las cascadas de colisiones lineales es despreciable.

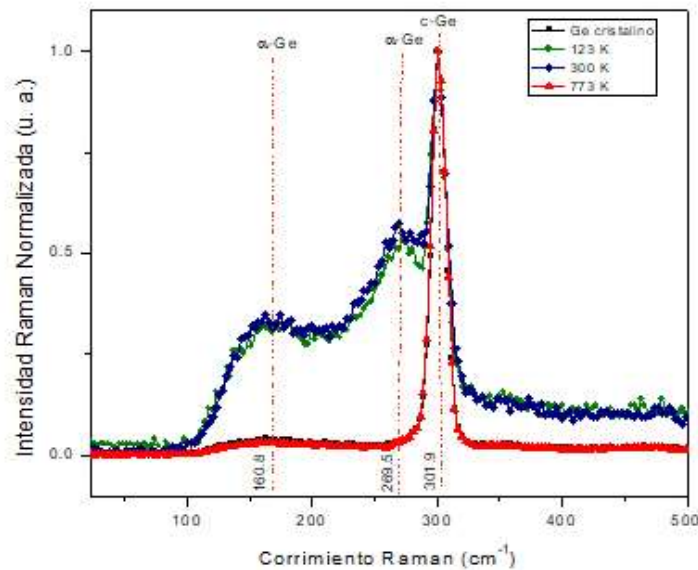


Fig. 3.18.- Espectroscopía Raman de las superficies antes y después del bombardeo de iones de las superficies de Ge con temperatura variable:  $123 \text{ K}$ ,  $300 \text{ K}$  y  $773 \text{ K}$ . El espectro fue adquirido en la parte central de la base del cráter, correspondientemente.

### **3.5.3 MODELO DE LA DINÁMICA DE FORMACIÓN DE NANO-PUNTOS CONSIDERANDO LAS CASCADAS DE COLISIONES DE PICOS TERMALES**

La dinámica de formación de patrones nano-estructurados a temperaturas elevadas, generalmente considera dos regímenes de sputtering: cascadas de colisiones lineales y picos termales. Los resultados experimentales de este trabajo nos permiten sugerir que los dos mecanismos pueden ocurrir simultáneamente bajo condiciones experimentales específicas.

Por ejemplo, cuando la temperatura del blanco se encuentra por debajo de cero grados centígrados, lo que podemos considerar como baja temperatura, la incidencia de iones de  $\text{Bi}_n^+$  genera un efecto de suavizado. En estas condiciones consideramos un predominio de la cascada de colisiones lineales, la cual genera amorfización de una capa cercana a la superficie. Esto se confirma con la señal  $\alpha\text{-Ge}$  del espectro Raman. En cambio, cuando el bombardeo se realiza a temperatura ambiente, sobre la superficie surgen islas de nano-puntos. Estas islas incrementan en número y tamaño a medida que aumenta tanto la dosis de iones y la temperatura del blanco, hasta que eventualmente toda la superficie irradiada se encuentra cubierta por lo nano-puntos. Este comportamiento de la superficie se puede explicar si consideramos un régimen intermedio de sputtering entre cascadas de colisiones lineales y de picos termales.

Entonces, para explicar la dinámica de formación del patrón de nano-puntos, proponemos un modelo que considera el régimen intermedio de sputtering mencionado arriba. La cascada de picos termales se caracteriza por ser un área pequeña que contiene una densidad de energía muy grande, para disipar el exceso de energía se producen zonas locales de fusión. La subsecuente re-solidificación de estas zonas, resulta en la formación de nano-puntos en una zona cercana a la superficie. Este proceso también se utiliza para explicar la formación del crecimiento de granos en metales y semiconductores que ocurre debido a la incidencia de iones con energía de MeV, donde sin duda alguna el régimen de sputtering corresponde a la cascada de picos termales [131].

La irradiación de iones es un proceso estadístico, además los resultados experimentales nos permiten sugerir que el bombardeo entre 300 K y 373 K ocasiona un régimen intermedio de sputtering que puede ser considerado como una combinación de cascadas de colisiones lineales y picos termales. Durante el proceso surge una competencia entre la amorfización de la capa superficial (colisiones lineales) y el proceso de formación de nano-cristales en las zonas locales de fusión (picos termales), lo que resulta en la formación de los nano-puntos.

La Fig. 3.19 describe el proceso de formación del patrón de nano-puntos, en el tiempo  $t_0$  el bombardeo de la superficie genera la amorfización de una capa superficial y también, se generan zonas locales de fusión dentro de la capa amorfizada. En el tiempo  $t_1$  (algunos pico-segundos después de la formación de los picos termales) las zonas locales de fusión (zonas donde se alcanza la temperatura de fusión del material) se solidifican y recristalizan, mientras tanto el proceso de erosión continúa y nuevos átomos continúan llegando a la superficie erosionándola, por lo que eventualmente, las zonas de re-cristalización surgen sobre la superficie.

El relieve superficial que se demuestra esquemáticamente para el tiempo  $t_2$  es el resultado de "sputtering selectivo" de la capa superficial "compuesta" y consiste en nanopartículas cristalinas incrustadas en una matriz amorfa. Un aumento de temperatura conduce a un incremento en el número de picos termales y, como consecuencia, el área se cubre con islas de nano-puntos. Cuando la mayor parte de las cascadas generadas son picos termales, se forma una fina película cuasi-

liquida sobre la superficie irradiada y se produce una recristalización "completa" de la capa superficial. La estructura del tablero de ajedrez de las Figs. 3.16 y 3.17 es el resultado de la interacción del haz de iones con la superficie recristalizada donde la barrera Ehrlich-Schwoebel debe tenerse en cuenta para que ocurra la difusión de átomos adsorbidos y vacancias, defectos que se generan por la irradiación de iones continua.

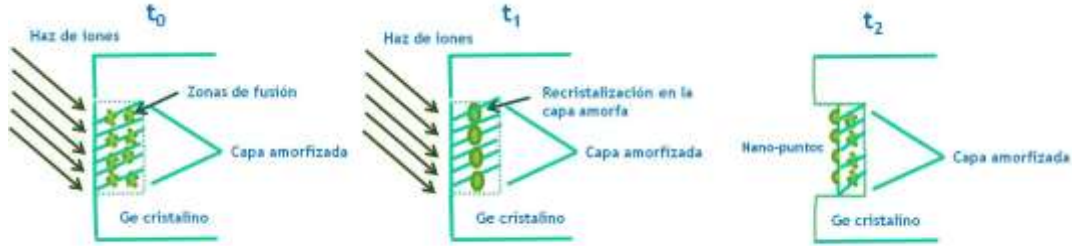


Fig. 3.19. Diagrama esquemático de la modificación de la morfología superficial bajo irradiación iónica en presencia de una mezcla de cascadas lineales y picos térmicos.

Se han desarrollado algunos modelos teóricos para explicar la dinámica de formación de los patrones de nano-puntos. Algunos son modelos teóricos que se basan en la ecuación Kuramoto-Sivashinsky [94] como el modelo desarrollado por Bradley-Shipman [124] que asume que las diferencias en la curvatura de la superficie provocados por sputtering selectivo de blancos compuestos son los principales mecanismos de formación de los nano-puntos. Sin embargo, otros autores han desarrollado modelos a partir de resultados experimentales como el de Bischoff et al. [132]. En su modelo, los autores atribuyen la formación de los nano-puntos a la re-solidificación de zonas de fusión provocadas por la energía depositada en un volumen definido por iones pesados.

En cambio, en nuestro modelo no limitamos la formación de nano-puntos mediante el enfriamiento de las zonas de fusión formadas por clusters de iones pesados con una energía relativamente alta (sólo 25keV). Pensamos que una parte de los iones pueden formar picos térmicos debido al carácter estadístico del proceso de interacción ion-sólido, y (o) bajo condiciones favorables como una temperatura elevada del blanco. Además, extendemos el modelo a la irradiación de iones realizada en el rango de energía ultra baja (0.5-5keV).

La similitud entre los relieves obtenidos bajo condiciones experimentales muy diferentes (véase la Fig. 3.16) conduce a algunas conclusiones importantes. En el caso del bombardeo de iones realizado con iones  $\text{Bi}_n^+$ , los espectros Raman de la Fig. 3.18 no muestran un modo de vibración asociado con el bismuto o la aleación  $\text{Bi}_x\text{Ge}_{1-x}$ , y tampoco existe un cambio crítico en la composición superficial el sputtering cuando se utilizan iones de  $\text{Ar}^+$ . Por lo tanto, cualquier efecto de sputtering del blanco binario puede ser excluido en la dinámica de formación del patrón de tablero de ajedrez. Una fuerte diferencia en los ángulos de incidencia de los iones primarios ( $45^\circ$  para el haz de iones  $\text{Bi}_n^+$  e incidencia normal para los iones  $\text{Ar}^+$  [129]) y en la energía del ion primario (30 keV para iones  $\text{Bi}_n^+$  y 1 keV para iones  $\text{Ar}^+$ ) nos permiten excluir ambos parámetros como posibles responsables de la formación de este tipo de patrón. Por lo tanto, podemos concluir que la amorfización de la capa superficial, su posterior recristalización parcial y finalmente completa a temperaturas elevadas y bajo el régimen de sputtering de picos térmicos, son los principales y, probablemente, únicos mecanismos responsables de la formación de patrones

superficiales a partir de la superficie lisa y suave. Bajo estas consideraciones la topografía de la superficie evoluciona del patrón de nano-puntos hasta finalmente formar el patrón de tablero de ajedrez. Esto significa, entre otras cosas, que para la incidencia de un haz de iones de  $\text{Ar}^+$  con energía de 1keV sobre un blanco de Ge a 528 K corresponde al régimen de picos termales, mientras que hay una mezcla de cascadas lineales y picos termales para el bombardeo a temperatura ambiente.

En nuestro trabajo anterior [133] presentamos otra hipótesis sobre el proceso de bombardeo iónico de baja energía ( $< 3\text{keV}$ ). Consideramos la liberación de la energía de los iones primarios en un volumen de la cascada y concluimos que una disminución en la energía de 5.0 keV a 0.5 keV, por ejemplo, dio como resultado un aumento radical de la densidad de energía liberada por unidad de volumen. De hecho, podríamos estimar el volumen en cascada,  $V$ , en primera aproximación usando el rango proyectado  $R_p$ , de iones primarios que se estima a su vez, para una baja energía de iones primarios  $E_0$  como [134]:

$$R_p = C_l(\mu)M_2 \left[ \left( \frac{Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}}}{Z_1 Z_2} \right) E_0 \right]^{\frac{2}{3}} \quad [\text{Ec.3.1}]$$

Donde  $M_2$  es la masa del átomo del blanco y  $Z_i$  es el número atómico de los átomos del blanco (2) y del ion primario (1), respectivamente.

La densidad de la energía dispersada en la cascada por unidad de volumen (o por átomo) es proporcional a la energía del ión primario e inversamente proporcional al volumen en cascada

(V):  $\delta E \sim \frac{E_0}{V} \sim \frac{E_0}{(R_p)^3}$ . Entonces obtenemos de la Ec. (3.1) que la densidad de potencia  $\delta E$  en la cascada es proporcional a  $\sim \frac{1}{E_0}$  para el régimen de sputtering de baja energía.

Por lo tanto, podemos concluir que los efectos no lineales (re-depósito del material y reflexión de los iones en la superficie) pueden surgir a medida que la energía del haz de iones incidente se vuelve inferior a aproximadamente 5.0 keV. Por supuesto, aquí consideramos un haz incidente de iones pesados en blancos de alta densidad.

Se observa en las simulaciones computacionales que la temperatura local en una cascada puede superar la temperatura de fusión del blanco en el caso de la irradiación por iones primarios con energía de 0.5 a 5.0keV [134–139].

Según la visión general, los átomos en una cascada de colisiones pueden dejar el sólido si están cerca de la superficie (dentro de las primeras dos capas monoatómicas) y tienen una energía mayor que la energía de unión a la superficie (SBE) por sus siglas en inglés. El valor de SBE varía entre 2.0 y 5.0 eV, por lo que las partículas secundarias de alta energía ( $E > 20\text{eV}$ ) representan la distribución de energía de desplazamiento en la cascada de colisión. Esta es la razón por la cual la distribución de la energía de partículas secundarias se utiliza para separar los regímenes de la cascada lineal y de picos termales en la práctica [140].



En [141] los autores demostraron la distribución de energía de los iones  $\text{Ag}^+$  secundarios generados desde un blanco de plata por la incidencia de iones con energía de 6 keV de  $\text{Xe}^+$  y concluyeron que las cascadas generadas pertenecían al régimen de picos termales para ese experimento. En la Fig. 3.20 se muestra la distribución de energía de los átomos secundarios de Cu que abandonan la superficie por la incidencia de iones  $\text{Ar}^+$  con diferentes energías [142]. Es evidente que la conocida distribución de Sigmund-Thompson, que es típica para el régimen de sputtering de cascadas lineales, se puede utilizar para describir la distribución de energía de los átomos de Cu observada para el bombardeo de iones de 1030 eV. Cuando se bombardeó la superficie con iones de energía por debajo de 1keV se observa la distribución de decaimiento exponencial, lo cual es típico para el régimen de picos termales. Por lo tanto, tenemos la confirmación experimental del régimen de picos termales para el bombardeo de iones con energía ultra baja.

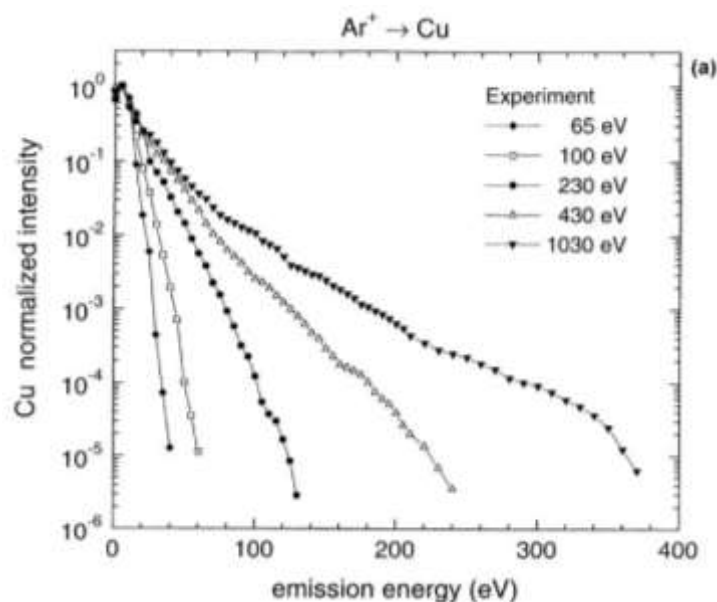


Fig. 3.20.- Distribución de la energía de los átomos secundarios de Cu generados por la incidencia normal de un haz de iones de  $\text{Ar}^+$  con diferentes energías [142].

De acuerdo con el modelo planteado en [128], la formación de nano-puntos debido al bombardeo con iones  $\text{Ar}^+$  y  $\text{Xe}^+$  con baja energía e incidencia normal, que ha sido reportada en una serie de artículos [24,61,68,143–145] puede ser explicada por el mecanismo arriba indicado (véase Fig. 3.19). En estos experimentos se forma una mezcla de cascadas "lineales" y "no lineales"; las cascadas no lineales (picos termales) dan lugar a la formación de nano-cristales debido a la recristalización de las zonas locales de fusión y debido a las cascadas lineales se erosiona el material de la superficie dejando al descubierto los nano-cristales, es decir, los nano-puntos. En las superficies irradiadas de GaSb [24] e InP [146], Ge [129], etc., se observa la formación de nano-puntos, donde pensamos que el mecanismo descrito arriba es el responsable de dicha morfología.

Recientemente, El-Atwani et al [147] aplicaron con éxito el modelo de Bischof et al. [132], que describe la re-solidificación de las zonas de fusión causadas por la incidencia de iones primarios, para la explicación de la formación de patrones de nano-puntos en los semiconductores III-V irradiados con un haz de iones de gases nobles con energía de 0.5 keV. Desafortunadamente, los autores no han mostrado en detalle el curso de razonamiento utilizado para justificar el uso del

modelo de zonas locales de fundición para el bombardeo con iones de energía ultra baja, pero es evidente que consideraron el concepto de sputtering en su especulación de la descripción de la dinámica de formación del patrón de nano-puntos.

Las dimensiones de los nano-puntos tienen una relación directa con la temperatura del blanco. Una observación similar fue establecida previamente por Frost et. al [148] para los nano-puntos obtenidos mediante el bombardeo con un haz de iones de  $\text{Ar}^+$  sobre superficies de InP. En la Fig. 3.21 se grafica el tamaño promedio de los nano-puntos vs la temperatura del blanco para una dosis fija de  $3.75 \times 10^{17}$  iones/ $\text{cm}^2$  con los datos obtenidos de este trabajo.

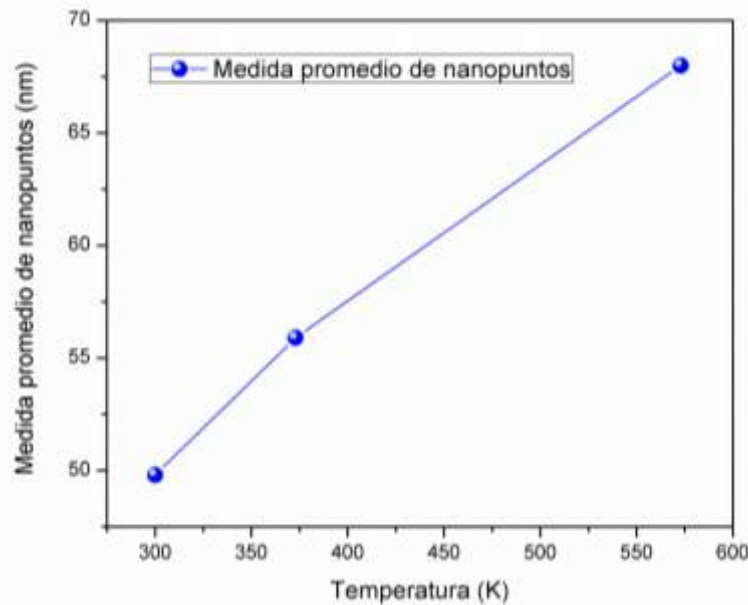


Fig. 3.21.- Gráfica de las dimensiones promedio de los nano-puntos vs temperatura del blanco.

### 3.5.4 BOMBARDEO DE SUPERFICIES DE GE: ESTUDIO DEL EFECTO LA DOSIS DE IONES Y LA TEMPERATURA DEL BLANCO

En la Fig. 3.22 se muestran las superficies que fueron irradiadas con  $\text{Bi}_n^+$  a una temperatura de blanco de 123 K, encontrándose un efecto de suavizado acompañado por una disminución de la rugosidad (RMS medida en un área de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ). De manera que la rugosidad de las superficies bombardeadas a baja temperatura es menor que la rugosidad del cristal antes de ser bombardeado.

La rugosidad del cristal de germanio antes del bombardeo iónico es de 1.42 nm, el cual es un valor alto para ser una oblea comercial. En el caso de las superficies bombardeadas con una temperatura del blanco de 123 K, cuando la dosis de iones es de  $1.3 \times 10^{18}$  iones/ $\text{cm}^2$ , la rugosidad disminuye 0.44 nm. A medida que se incrementa la dosis de iones a  $3.8 \times 10^{18}$  iones/ $\text{cm}^2$  la rugosidad incrementa ligeramente a un valor de 0.67 nm. Sin embargo, las superficies bombardeadas permanecen lisas en comparación con las no irradiadas.

Anteriormente Teichmann et al. [64] observó superficies Ge lisas después de la irradiación iónica cuando la masa del ion incidente fue menor que la masa blanco independientemente del ángulo de incidencia y también para un haz de iones  $\text{Kr}^+$  con una energía de 1.2 keV en incidencia normal,  $20^\circ$  y  $60^\circ$  [64]. En nuestro estudio se observó el efecto de suavizado en las superficies de Ge independientemente de la fluencia iónica.

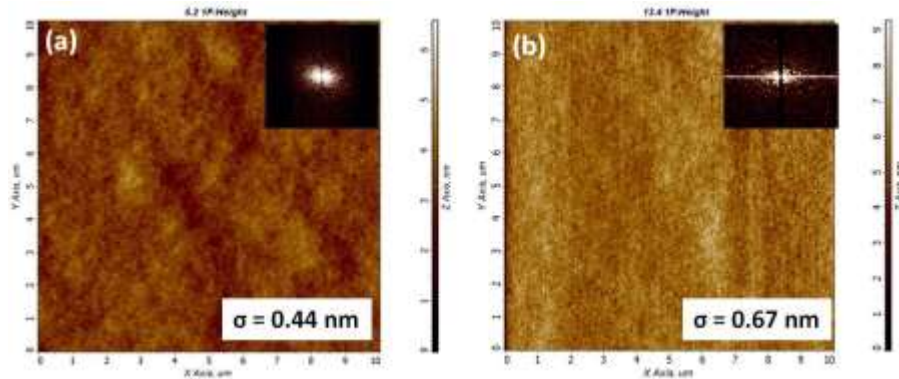


Fig. 3.22.- Imágenes AFM de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  de Ge después de la irradiación de bismuto a la temperatura del sustrato de 123 K,  $E_{\text{ion}} = 30 \text{ keV}$  and  $\theta_{\text{inc}} = 45^\circ$ . La dosis de iones es diferente para cada caso: (a)  $1.3 \times 10^{18}$  iones/ $\text{cm}^2$  y (b)  $3.3 \times 10^{18}$  iones/ $\text{cm}^2$ . La rugosidad media cuadrática (RMS) se midió en un área de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ .

La evolución del patrón de nano-puntos en la superficie con respecto a la dosis de iones para las superficies bombardeadas a temperatura ambiente se muestra en la Fig. 3.23. Por debajo de una dosis de  $6.3 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$  sólo se muestran superficies lisas sin ninguna formación de relieve superficial (Fig. 3.23 (a) y (b)). La formación de los nano-puntos se encontró cuando la dosis de iones es de  $2.5 \times 10^{17}$  iones/ $\text{cm}^2$ .

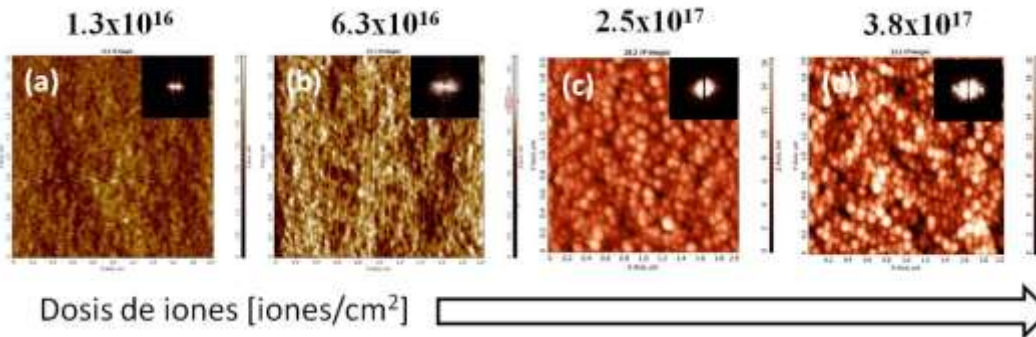


Fig. 3.23.- Imágenes AFM de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  de Ge después de la irradiación de bismuto a temperatura del sustrato de 300 K,  $E_{\text{ion}} = 30 \text{ keV}$  and  $\theta_{\text{inc}} = 45^\circ$ . La dosis de iones es diferente para cada caso: (a)  $1.3 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$ , (b)  $6.3 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$ , (c)  $2.5 \times 10^{17}$  iones/ $\text{cm}^2$  y (d)  $3.8 \times 10^{17}$  iones/ $\text{cm}^2$ .

Los nano-puntos presentan una distribución espacial aleatoria, El tamaño promedio de los puntos para una dosis de  $2.5 \times 10^{17}$  iones/ $\text{cm}^2$  es de 44.9 nm. Al aumentar la dosis de iones a  $3.8 \times 10^{17}$  iones/ $\text{cm}^2$  (Fig. 3.23 (d)), el tamaño medio de los nano-puntos aumenta a 49.8 nm. Este comportamiento es consistente con los resultados anteriormente reportados [62] en los trabajos de otros autores.

Se establece que el bombardeo de iones a temperatura ambiente provoca la aglomeración del material para formar nano-puntos con tendencia a una orientación preferencial en lugar de un patrón bien definido y el tamaño promedio aumenta de acuerdo con la dosis de iones.

Para una temperatura de blanco de 373 K (Fig. 3.24) la aglomeración del material en un área muy pequeña (aprox. 1  $\mu\text{m}$ ) comienza a partir de utilizar una dosis de iones de  $6.3 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$ , aunque aún no se definen los nano-puntos.

Por otro lado, cuando la dosis de iones aumenta a  $3.8 \times 10^{17}$  iones/ $\text{cm}^2$  se forma el patrón de nano-puntos (Fig. 3.24 (c)), con un tamaño promedio de 55.9 nm, aún no se tiene alguna orientación particular bajo esas condiciones. Nuevamente, se confirma la relación directa entre la temperatura del blanco y el tamaño de los nano-puntos. El aumento en la densidad de las islas de nano-puntos está relacionado con la dosis de iones ya que las cascadas de picos termales también aumentan directamente con esta variable.

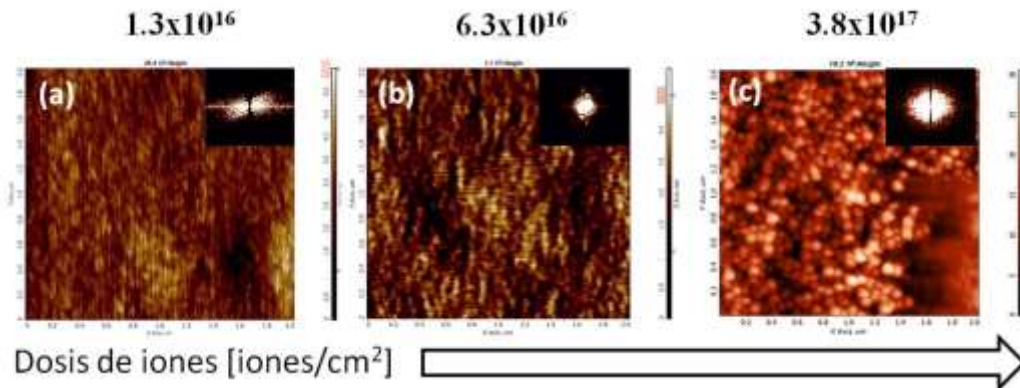


Fig. 3.24.- Imágenes AFM de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  de Ge después de la irradiación de bismuto a temperatura del sustrato de 373 K,  $E_{\text{ion}} = 30$  keV and  $\theta_{\text{inc}} = 45^\circ$ . La dosis de iones es diferente para cada caso: (a)  $1.3 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$ , (b)  $6.3 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$  y (c)  $3.8 \times 10^{17}$  iones/ $\text{cm}^2$ .

En la Fig. 3.25 se muestra la evolución de la superficie de Ge irradiada a 573 K utilizando diferentes dosis de iones, debido a la configuración experimental, no fue posible elaborar la caracterización in-situ, por lo que el bombardeo se realizó en cuatro lugares diferentes utilizando diferente dosis. En (a) se observa la etapa temprana del patrón de nano-onas, sin embargo al aumentar la dosis de iones, en (b) se observa la transición hacia la etapa temprana de formación de los nano-puntos. A medida que aumenta la dosis de iones se define claramente la morfología de los nano-puntos, en (c) el tamaño promedio es 76.6 nm y en (d) es de 68 nm. Como se puede ver a partir de la imagen 3.21 hay una correlación entre la temperatura del blanco y el tamaño del punto. Una relación similar entre el tamaño de punto y la temperatura objetivo fue reportada por Frost et al. [148] en superficies de InP bombardeadas por iones de  $\text{Ar}^+$ .



Fig. 3.25.- Imágenes AFM de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  de Ge después de la irradiación de bismuto a temperatura del sustrato de 573 K,  $E_{\text{ion}} = 30$  keV and  $\theta_{\text{inc}} = 45^\circ$ . La dosis de iones es diferente para cada caso: (a)  $1.3 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>, (b)  $6.3 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>, (c)  $2.5 \times 10^{17}$  iones/cm<sup>2</sup> y (d)  $3.8 \times 10^{17}$  iones/cm<sup>2</sup>.

La Fig. 3.26 muestra los patrones de tablero de ajedrez en las superficies de Ge obtenidos mediante el bombardeo del blanco a 773 K con diferente dosis de iones: (a)  $1.3 \times 10^{17}$ , (b)  $2.5 \times 10^{17}$  y (c)  $3.8 \times 10^{17}$  iones/cm<sup>2</sup>. A medida que la dosis de iones aumenta se presenta un agrandamiento en las dimensiones del patrón, esto se puede ver claramente en la tabla 3.6, donde se encuentran resumidos los tamaños promedio para cada uno de las dosis.

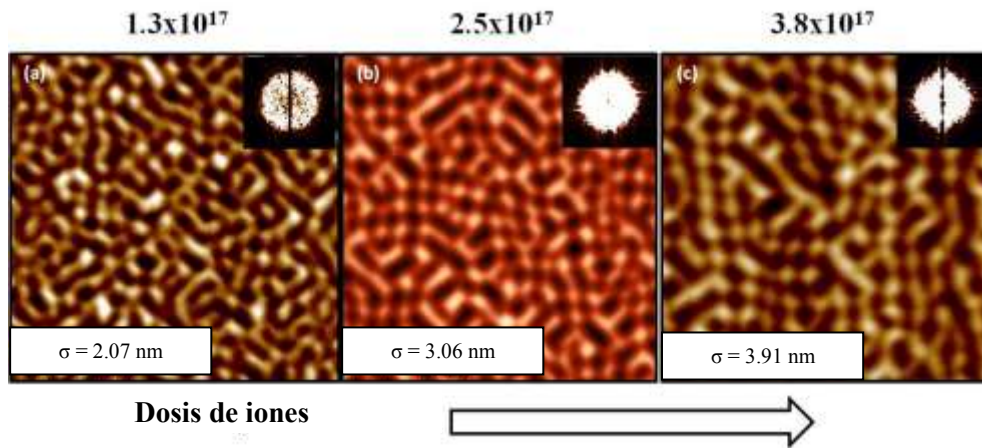


Fig. 3.26.- Imágenes AFM de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  de Ge después de la irradiación de bismuto a temperatura del sustrato de 773 K,  $E_{\text{ion}} = 30$  keV and  $\theta_{\text{inc}} = 45^\circ$ . La dosis de iones es diferente para cada caso: (a)  $1.3 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>, (b)  $2.5 \times 10^{17}$  iones/cm<sup>2</sup> y (c)  $3.8 \times 10^{17}$  iones/cm<sup>2</sup>.

Dimensiones promedio del patrón de "tablero de ajedrez"				
Temperatura del blanco [K]	Dosis [iones/cm <sup>2</sup> ]	Largo [nm]	Ancho [nm]	Distancia entre vecinos [nm]
773	1.3E+17	174	60.2	404.6
	2.5E+17	208	68.6	412.5
	3.8E+17	227	72.7	454.8

Tabla 3.6.- Dimensiones promedio de los patrones de tablero de ajedrez relacionados con la dosis de iones.

### 3.5.5 BOMBARDEO DE SUPERFICIES DE GE: ESTUDIO DEL TIPO DE ION INCIDENTE

La Fig. 3.27 muestra la superficie de Ge después del bombardeo con un haz de iones de  $\text{Bi}_1^+$  con energía de 30 keV para una dosis de iones de (a)  $1.3 \times 10^{17}$  iones/cm<sup>2</sup> y (b)  $6.3 \times 10^{17}$  iones/cm<sup>2</sup>. En (a) se observa la formación de estructuras con forma de triángulo que están orientadas en una determinada dirección. Sin embargo, al aumentar la dosis de iones este tipo de estructuras se agrandan y tienen pequeñas ondulaciones. La disminución del tamaño de las nano-estructuras en (a) genera un aumento del área superficial y por lo tanto un aumento de la rugosidad.

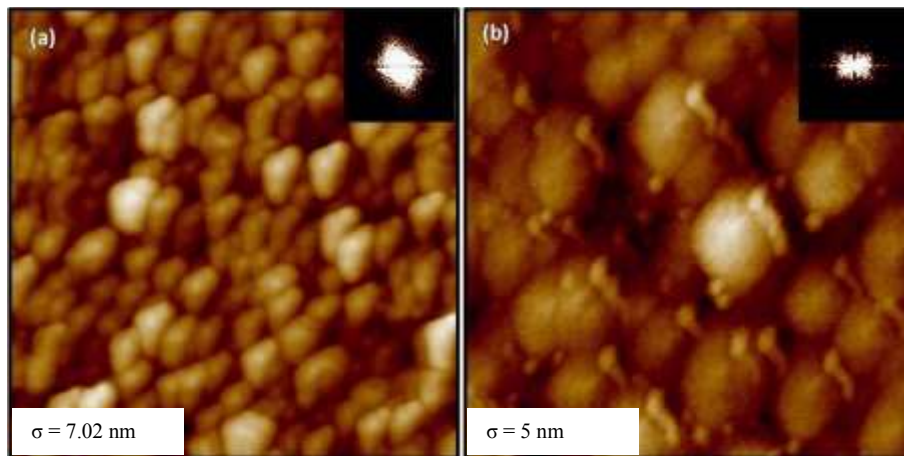


Fig. 3.27.- Imágenes AFM de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  de Ge después del bombardeo con un haz de  $\text{Bi}^+$  a temperatura ambiente,  $E_{\text{ion}} = 30 \text{ keV}$  and  $\theta_{\text{inc}} = 45^\circ$ . La dosis de iones es diferente para cada caso: (a)  $1.3 \times 10^{17}$  iones/cm<sup>2</sup> y (b)  $6.3 \times 10^{17}$  iones/cm<sup>2</sup>.

La morfología que ocasiona la incidencia del haz de iones de  $\text{Bi}^+$  difiere de las morfologías obtenidas con el haz de iones poliatómico  $\text{Bi}_n^+$  y de  $\text{Xe}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ . De esto podemos deducir que a temperatura ambiente en el régimen de sputtering considerado como cascada de colisiones lineales, la morfología de la superficie bombardeada depende fuertemente del tipo de ion incidente.

## 3.6 FORMACIÓN DE SEMICONDUCTORES NANO-ESTRUCTURADOS MEDIANTE IMPLANTACIÓN IÓNICA

Cristales de germanio fueron implantados con iones de silicio utilizando una alta dosis de implantación en el rango de baja energía (25 keV). Los materiales de banda indirecta tales como el silicio y el germanio en su forma volumétrica no emiten luz. Sin embargo, como nanoestructuras tienen propiedades optoelectrónicas, por este motivo se estudiará este sistema. La implantación causó la amorfización de una capa cerca de la superficie, en el proceso se generaron diversos átomos adsorbidos y vacancias. El Ge es un material interesante, ya que los átomos adsorbidos pueden ser absorbidos por el material en la matriz amorfa más rápido que las vacancias. El exceso de vacancias y de su capacidad de agruparse, dan como resultado la formación de una estructura porosa por debajo de la superficie [149].

Una oblea cristalina comercial de Ge fue implantada con iones  $\text{Si}^+$ . La energía de implantación fue 25 keV, y la dosis de  $2 \times 10^{16}$  átomos/cm<sup>2</sup>. Después de la implantación, se realizó un recocido térmico rápido (RTA) a temperatura de 973 K durante 5 minutos en atmósfera de nitrógeno cromatográfico ( $\text{N}_2$ ). La pureza del nitrógeno cromatográfico es de 99.998 %, además presenta un contenido de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (ver capítulo 2.). Lo cual constituye una cantidad significativa de este elemento en la atmósfera de recocido. El recocido dio como resultado, entre otras cosas, la oxidación de los poros. Una interesante propiedad de este material es la luminiscencia en el rango visible cuando la muestra es excitada con un láser UV (325nm).

Adicionalmente, sobre la muestra recocida se realizó un dekapado iónico con  $\text{Ar}^+$  (3.0 keV) de las muestras recién implantadas y recocidas para remover material de la superficie, dejando al descubierto una estructura porosa. En las siguientes páginas se analizarán las propiedades de este semiconductor nano-estructurado utilizando técnicas de caracterización químicas, estructurales y ópticas

### 3.6.1 ANÁLISIS MEDIANTE SIMS

La Fig. 3.28 muestra los perfiles de profundidad SIMS del Ge (a) antes de la implantación y (b) después del recocido térmico. Se encontró que la concentración máxima de Si se encuentra a 32 nm y es de  $3.94 \times 10^{21}$  átomos/cm<sup>2</sup>. La energía y la dosis de implantación (25 keV) sugieren, de acuerdo con la teoría de sputtering que en una capa cercana a la superficie se lleva a cabo amorfización completa. El espesor de la capa amorfa se estima como la profundidad a la cual el número de vacancias calculado con TRIM alcanza el 30% de la concentración atómica de Ge.

Después del recocido el perfil muestra una ligera redistribución de Si y también una difusión de oxígeno hacia el Ge volumétrico: una concentración de oxígeno más alta (aproximadamente  $2 \times 10^{20}$  átomos/cm<sup>3</sup>) se observó en la capa de Ge identificada como amorfa, pero la "cola" de la señal de oxígeno con una concentración de  $3 \times 10^{18}$  átomos/cm<sup>3</sup> se observó hasta una profundidad de 375 nm (flecha negra de la Fig.3.28 (b)). Esta forma específica de la cola de la señal de oxígeno excluye cualquier mecanismo de difusión y en cambio, sugiere la presencia de un efecto estructural especial, en este caso, se sugiere que se lleva a cabo la acumulación de oxígeno en defectos estructurales o en los límites de los cristalitos, esto siempre y cuando se asuma que una

capa policristalina o nano-estructurada se forma durante el proceso de recristalización. Se atribuye la incorporación de oxígeno a las condiciones del recocido térmico, donde se utilizó como atmósfera nitrógeno cromatográfico, el cual contiene parcialmente oxígeno (ver sección 2.4) [95].

En el apéndice B.1 se muestran las simulaciones Montecarlo del perfil en profundidad. La capa implantada puede ser una capa superficial con una composición alterada. Por otra parte, la concentración bastante alta de Si cercana a la superficie sugiere la formación del compuesto SiGe en la forma de una capa o de clústeres embebidos. Para analizar la estructura y la composición química de la capa de composición alterada se utilizó la espectroscopía Raman.

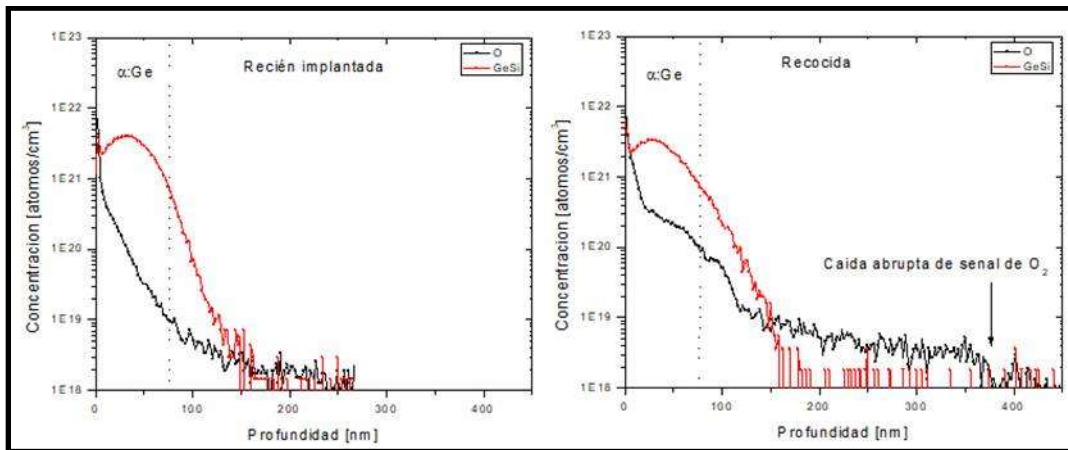


Fig. 3.28.- Perfil en profundidad SIMS de Ge con implantación de silicio: (a) antes y (b) después del recocido térmico a 973K durante 5 min.

### 3.6.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Los espectros Raman (Fig. 3.29) muestran los picos de las muestras recién implantadas (curva azul) y recocidas (curva negra). El germanio amorfo ( $\alpha$ -Ge) domina en el espectro de la muestra recién implantada. Los espectros muestran una amplia banda Raman centrada a  $266,9 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a  $\alpha$ -Ge [150]. Los modos vibracionales de Si-Ge y Si-Si están en  $367,1 \text{ cm}^{-1}$  y en  $480,82 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [151–153]. La posición de Si-Si en el espectro sugiere que se encuentra en fase amorfa ya que no se observó el modo de silicio cristalino (c-Si) localizado en  $521 \text{ cm}^{-1}$ .

Después del tratamiento térmico, el espectro está dominado por el pico de germanio cristalino (c-Ge) situado a  $298,4 \text{ cm}^{-1}$ . Normalmente el fonón óptico de primer orden Ge-Ge del cristal de Ge presenta un pico Raman intenso situado en  $300 \text{ cm}^{-1}$  [154]. Sin embargo, en nuestro caso, este desplazamiento al rojo (número de onda inferior) de c-Ge se atribuye al confinamiento de los fonones y a los esfuerzos de tensión en la red cristalina inducida por los iones de silicio [155–157]. El pico también exhibe un ensanchamiento no homogéneo con una cola en el lado de bajas frecuencias debido a la policristalinidad de Ge [148,158–160]. Por otra parte, el espectro muestra un pico de Si-Ge a  $387 \text{ cm}^{-1}$  con un significativo desplazamiento hacia la derecha con respecto al pico de la muestra recién implantada, lo que sugiere que el estrés de compresión del grupo Si-Ge ha aumentado [153]. Esta es la consecuencia de la reorganización de los átomos de Ge desde la fase



amorfa a la cristalina. Además, el enlace Si-Si a  $480.02 \text{ cm}^{-1}$  muestra un ligero desplazamiento hacia abajo, que puede interpretarse como un efecto de tensión de tracción del grano Ge sobre los átomos de Si [151].

Los espectros de la Fig. 3.29 están dominados por las señales c-Ge y  $\alpha$ -Ge y su alta intensidad hace que los pequeños picos pasen desapercibidos. Sin embargo, un análisis minucioso de los espectros de la muestra recocida revela dos picos Raman con una intensidad baja que se muestran en la inserción de la Fig. 3.29. La banda Raman relacionada con el modo de vibración de la fase trigonal  $\text{GeO}_2$  está centrada alrededor de  $479.2 \text{ cm}^{-1}$ , que también coincide con el modo vibracional de Si-Si [155] y el centrado en  $568.3 \text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir a la fase de  $\text{GeO}_2$  tetragonal con un alto estrés de tensión [155]. La formación de óxido de germanio ocurre debido a la presencia de oxígeno en la atmósfera de recocido, siendo esta cantidad favorable para formar una capa delgada del compuesto. La oxidación de Ge domina sobre la oxidación de Si debido a la temperatura de recocido, esto se discutirá en detalle más adelante.

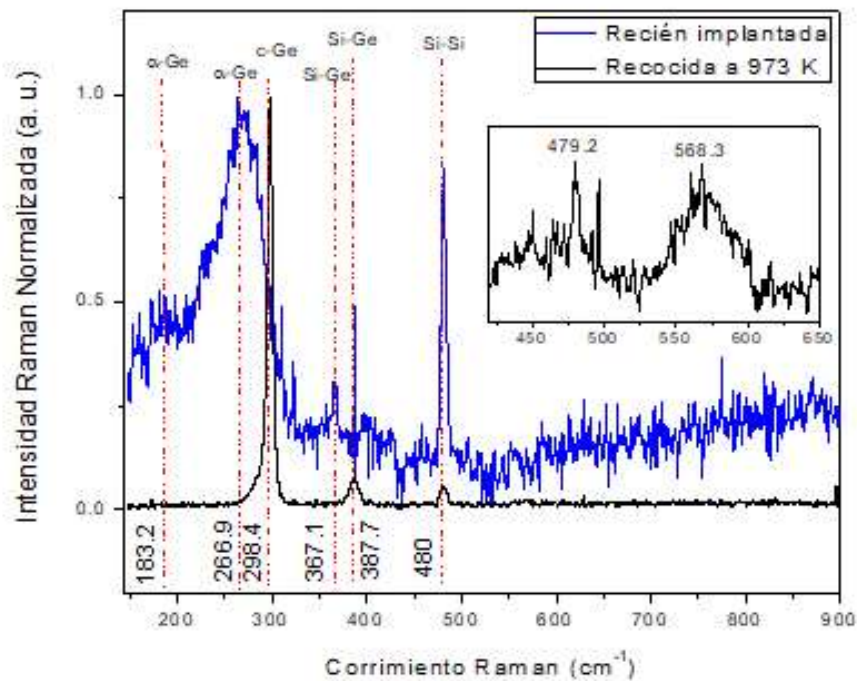


Fig. 3.29.- Espectros Raman de Ge implantado con iones Si antes (azul) y después del recocido (negro). Los espectros muestran los modos vibracionales de Ge ( $\alpha$ -Ge) amorfo, Ge (c-Ge) cristalino, Si-Ge y Si-Si.

Los datos obtenidos por el análisis de Raman llevan a la conclusión de que la implantación iónica dio lugar a la formación de una capa superficial con la composición alterada. Esta capa alterada contenía grupos Si-Ge y Si-Si y algunos defectos estructurales, como se observa en el perfil de profundidad SIMS. El recocido realizado a 973 K durante 5 minutos indujo una recristalización casi completa de la capa amorfa. Además, los espectros de la muestra recocida presentan modos de vibración de las fases tetragonal y trigonal de  $\text{GeO}_2$ .

### 3.6.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Las curvas rocking curve centradas en la reflexión simétrica (004) del germanio (66.02°) de las muestras recién implantada (rojo) y recocida (azul), se muestran en la Fig. 3.30. La curva de la muestra recién implantada se asemeja a la curva del germanio monocristalino ya que la capa amorfa formada por la implantación es muy delgada para ser detectada. Después del recocido, la rockingcurve correspondiente muestra una estructura al lado derecho del pico principal de difracción, el cual se atribuye a la contribución de la aleación Si-Ge cristalina, confirmando la recristalización de la muestra.

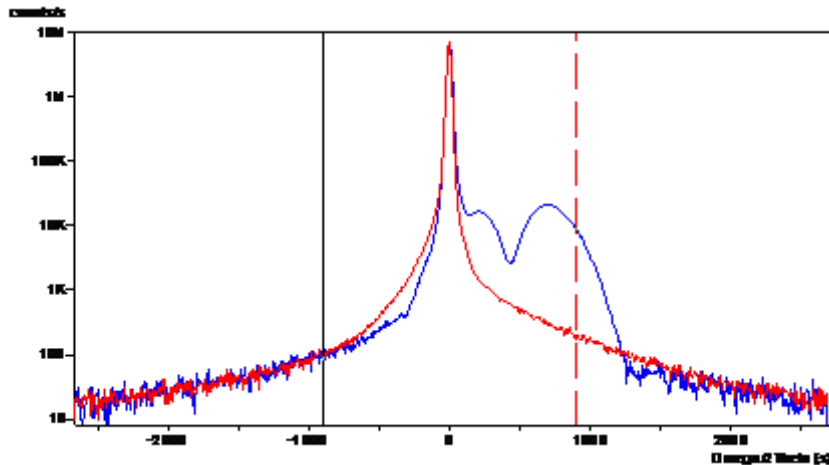


Fig. 3.30.- (100) Rocking curve de la muestra recién implantada (negro), recocida (rojo) y el cristal de Ge antes de la implantación (azul).

La Fig. 3.31 muestra la rocking curve de la muestra recocida, (línea continua azul) y la correspondiente curva simulada (línea punteada negra), la cual fue obtenida utilizando la teoría dinámica de difracción con el software Panalytical Epitaxy and Smooth Fit. Para ajustar el perfil se simuló una estructura diamante con cuatro capas de composición gradual; los parámetros iniciales se tomaron de los perfiles de SIMS y se muestran en la tabla 3.7. El ajuste posterior se realizó para refinar los resultados, variando ligeramente los valores iniciales. La concentración de silicio en el máximo implantado fue de 8.5% atómico, esto es congruente con el 8,3% medido por SIMS, Las diferencias pueden atribuirse a los procesos físicos, es decir, la difusión durante el recocido, o bien, a la incertidumbre de los datos experimentales y a los errores debidos a la aproximación del perfil.

Capa	Concentración inicial de Si [%]	Concentración final de Si [%]	Espesor [nm]	Estrés [%]
1 - cóncava	0	4.2	16	100
2 - convexa	4.2	8.5	16	100
3 - convexa	8.5	4.2	16	100
4 - cóncava	4.2	0	16	100

Tabla 3.7.- Concentraciones propuestas para simular capas de composición gradual.

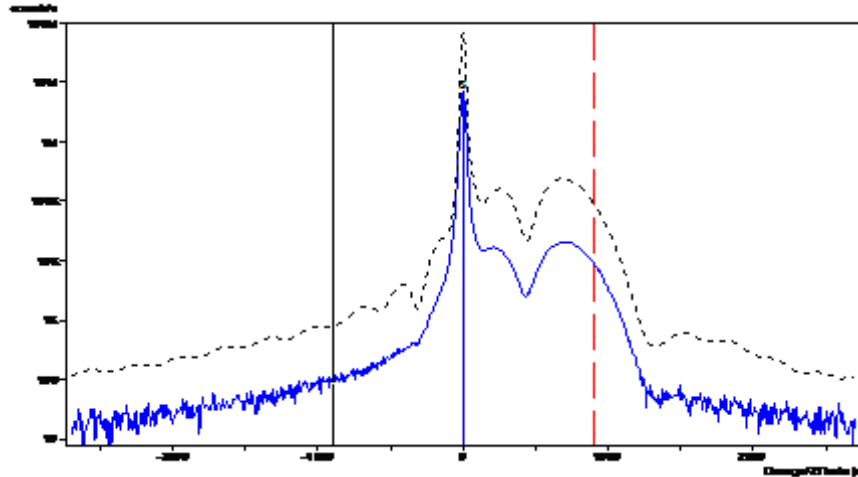


Fig. 3.31.- Rocking curve experimental (azul) y simulada (negro) de la muestra recocida, la cual demuestra la formación de una capa superficial de Si-Ge con composición gradual.

### 3.6.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS-X (XPS)

Las superficies de las muestras recién implantada y recocida se analizaron mediante XPS con el fin de estudiar los estados de oxidación del Ge. En la Fig. 3.32 se muestran los espectros correspondientes del Ge3d (a) recién implantado y (b) también después del recocido. Es notable que los picos se componen de varias contribuciones debido a los diferentes estados químicos. Por lo tanto, los espectros fueron deconvolucionados con el fin de estudiar la energía de unión de los diferentes niveles del núcleo.

En la Fig. 3.32 (a) se muestran los picos del Ge3d<sub>5/2</sub> elemental y de Ge mono óxido [161]. Después del recocido en Fig. 3.32 (b), la señal de Ge3d muestra que los estados de oxidación causados por el recocido están conformados por los picos de GeO y GeO<sub>2</sub>. Los espectros también muestran los picos elementales Ge3d<sub>5/2</sub> y Ge3d<sub>3/2</sub> [162–164]. El análisis de XPS revela que el Ge se encuentra completamente oxidado formando GeO<sub>2</sub> debido al recocido térmico.

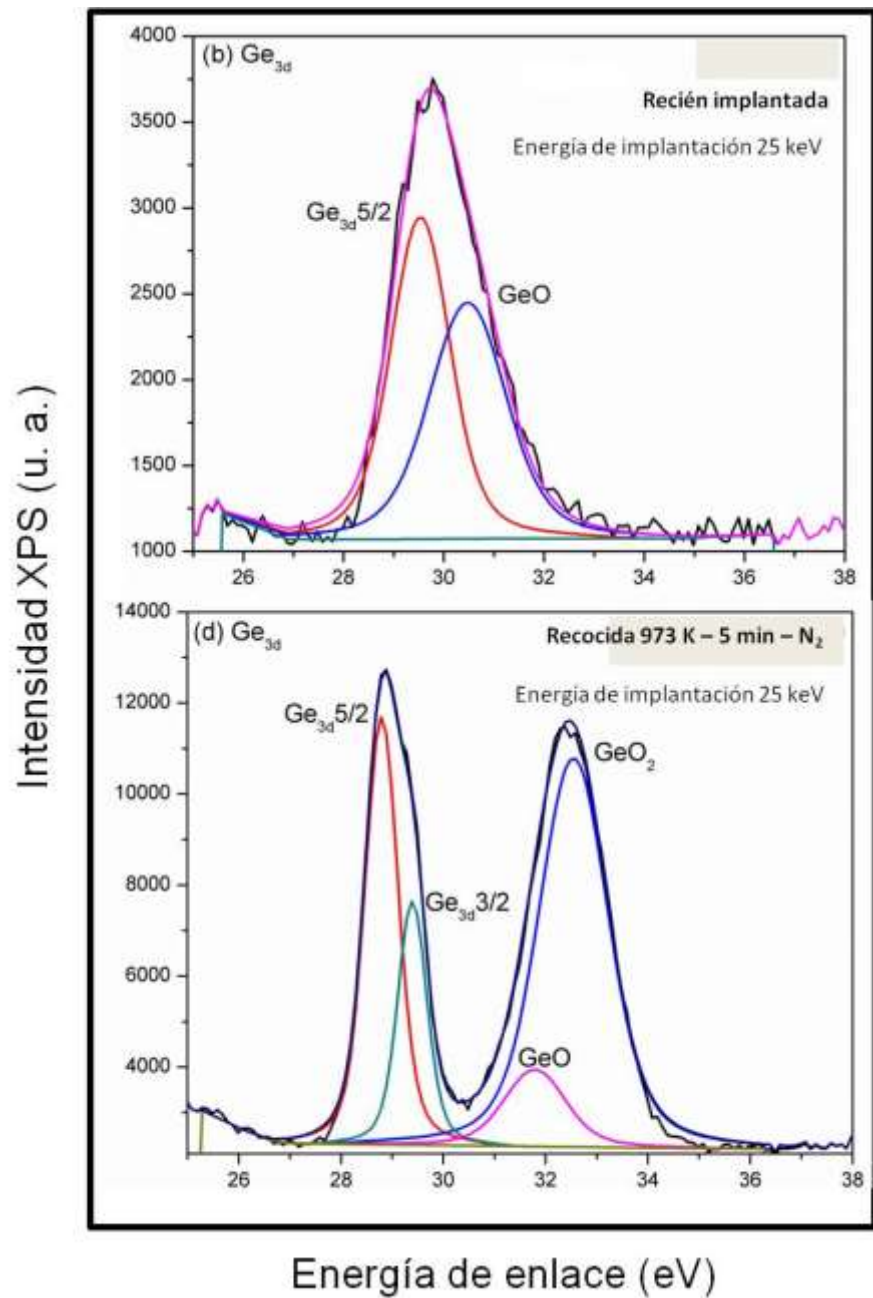


Fig. 3.32.- Espectros XPS de  $Ge_{3d}$  de las muestras (a) recién implantada y (b) recocida. La deconvolución del espectro muestra los estados de oxidación.

### 3.6.5 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

Es bien conocido que la porosidad puede ser inducida en el Ge cuando éste es implantado con iones pesados [130,143–145,165,166], por lo general esos experimentos utilizan como ion primario  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Bi}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Ge}^+$ . Sin embargo, existen pocos resultados acerca de la porosidad inducida en Ge utilizando iones de  $\text{Si}^+$  en el rango de baja energía. Utilizando AFM se estudiaron las muestras decapadas con iones de  $\text{Ar}^+$ . El decapado se realizó en un área delimitada con el objetivo de remover el material cercano hacer emerger sobre la superficie la región subyacente a ésta.

Se piensa que la estructura porosa surge como resultado del siguiente proceso: la irradiación continua de iones en el proceso de implantación genera defectos, tales como átomos adsorbidos, intersticiales y vacancias, los átomos adsorbidos se re-absorben en el Ge amorfo más rápido que las vacancias, por lo que se genera un exceso de vacancias, éstas se unen para formar grupos y, a continuación, este proceso conduce a la formación de poros por debajo de la superficie [149].

En la Fig. 3.33 se muestra de manera esquemática el proceso de erosión iónica y se señala la zona estudiada mediante AFM que está representada por el cuadro rojo punteado. (a) corresponde al cristal de Ge antes de la implantación, (b) es la muestra implantada y (c) después del recocido térmico. De la muestra recién implantada se retiraron 135 nm de la superficie y se observaron los poros, mientras que en la recocida fueron retirados 346 nm para observar las estructuras porosas. Para identificar las muestras, de aquí en adelante nos referiremos a la muestra con superficie porosa como "decapada", ya que fue erosionada con iones.

La Fig. 3.34 muestra las imágenes obtenidas por AFM en (a) 2D y (b) 3D de la muestra recocida y posteriormente decapada. El área presenta un gran número de poros con diferentes anchuras y profundidades. Se pueden dividir en tres grandes grupos por sus dimensiones medias y están marcados por círculos rojos y señalados por los números 1, 2 y 3. La anchura media y la profundidad de los poros del grupo 1 son 786.4 nm y 47.7 nm, respectivamente. El grupo 2 tiene una anchura media de poros de 648.2 nm y profundidad media de 23.3 nm. El tamaño medio del grupo 3 es de una anchura de 513 nm y la profundidad de 11.1 nm. La temperatura de recocido (973K) y el tiempo (5 min) utilizados en este experimento no fueron suficientes para promover la formación de  $\text{SiO}_2$ , que normalmente es sintetizado a 1273 K [167]. Sin embargo, la oxidación de germanio comienza a 873 K [168] por lo que es más probable su ocurrencia, sobre todo en los poros, ya que actúan como trampas para los átomos de oxígeno, dando lugar a la formación del  $\text{GeO}$  y  $\text{GeO}_2$  [143].

La estructura porosa observada por AFM y los enlaces  $\text{GeO}_2$  (fases trigonal y tetragonal) detectados por espectroscopía Raman explica la distribución de oxígeno en el perfil: los poros están cubiertos con una película delgada de óxido de germanio. Considerando la distribución de vacancias causada por la implantación iónica, suponemos una distribución de poros ampliamente extendida en la capa superficial con el máximo en la interface Ge amorfo-cristalino (Fig. 3.34). Los poros observados a una profundidad de 346 nm están en buen acuerdo con el perfil de profundidad SIMS de la muestra recocida, donde la cola de oxígeno relacionada con los efectos

estructurales se observa hasta una profundidad de 375 nm. Es bien sabido que materiales de bandas indirectas como Ge y Si cristalinos no pueden emitir luz. Sin embargo, Si, Ge y GeO<sub>2</sub> nanoestructurados emiten luz en el espectro visible. Por lo tanto, para confirmar las conclusiones anteriores hemos examinado nuestras muestras por la técnica PL.

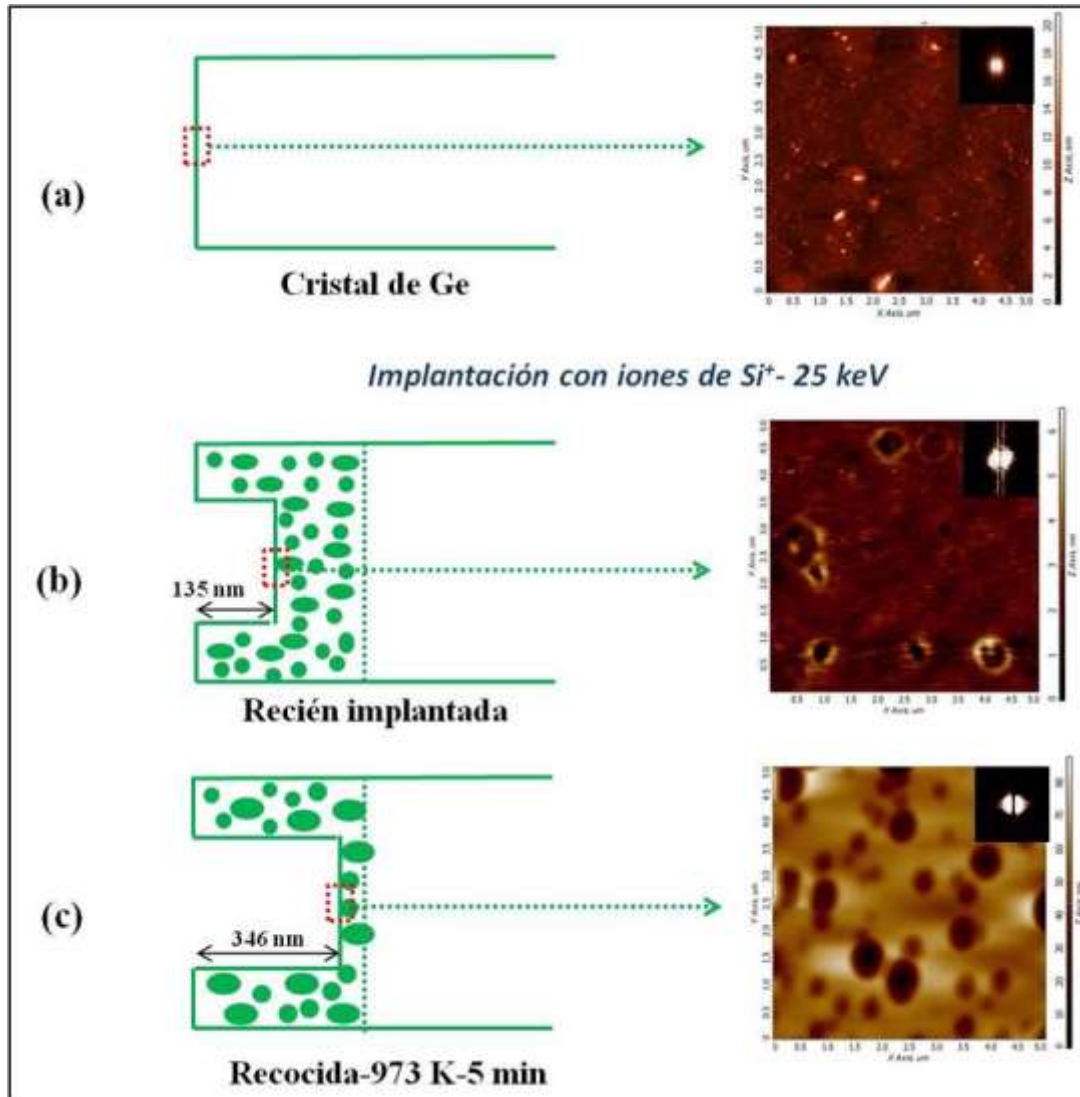


Fig. 3.33.- Diagrama esquemático del proceso de erosión de la superficie junto con el correspondiente análisis AFM. Se revela la formación de poros por debajo de la superficie. (a) cristal de Ge, (b) muestra recién implantada y (c) recocido térmico a 973 K.

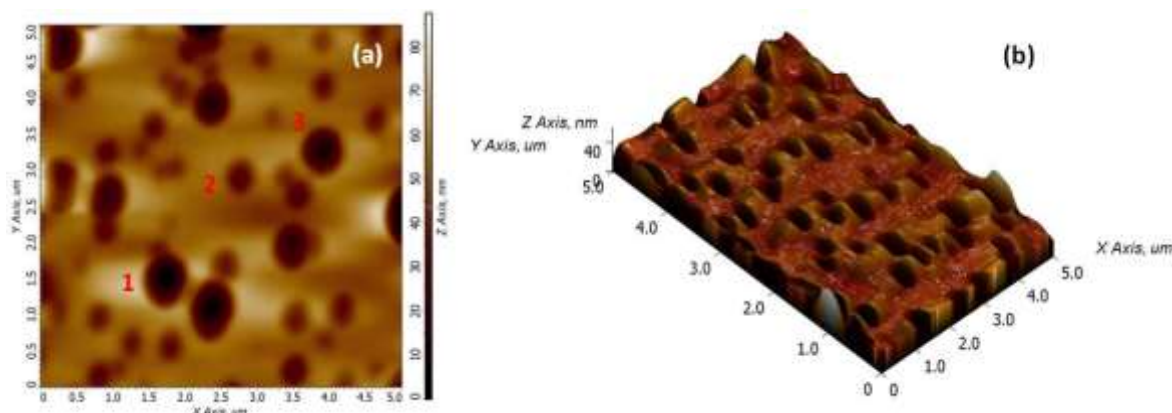


Fig. 3.34.- Micrografía AFM 5x5  $\mu\text{m}^2$  en (a) 2D y (b) 3D de la superficie de Ge implantado con Si después y erosionada con iones.

### 3.6.6 FOTOLUMINISCENCIA

Las muestras investigadas emiten una intensa fotoluminiscencia blanca a simple vista bajo la excitación del láser UV. La Fig. 3.35 muestra los espectros de FL de las muestras (a) recién implantadas, (b) recocidas y (c) erosionadas con  $\text{Ar}^+$ , que confirman el efecto visual mencionado anteriormente, es decir, la emisión de luz en la región del espectro visible, desde 400 nm a 800 nm.

Todos los espectros presentados en la Fig. 3.35 están dominados por el pico centrado entre 518 y 525 nm. Este pico se relaciona con la fase trigonal de  $\text{GeO}_2$ , específicamente con los defectos en la interfaz  $\text{Ge}/\text{GeO}_2$  [169]. Aunque el  $\text{GeO}_2$  trigonal es un material de banda indirecta, la luminiscencia se puede generar debido a los diversos centros de emisión y recombinación radiativa [168]. Los "hombros" del espectro centrados entre 408 y 413 nm están relacionados con la fase tetragonal de  $\text{GeO}_2$  [167,170,171] y son atribuibles a defectos y centros de deficiencia de oxígeno [153]. Atribuimos el pico de 815 nm de baja intensidad en el espectro de la muestra recién implantada (flecha negra en la Fig. 3.35 (a)) al Si implantado en forma de nanopartículas embebidas [58]. Este pico se hace imperceptible en la muestra erosionada con  $\text{Ar}^+$ , (véase la Fig. 3.33 (c)) donde, aproximadamente se removieron  $\sim 346$  nm de material, lo que implica que la capa cercana a la superficie donde se encuentra el silicio fue removida. La intensidad del espectro de FL aumenta después del tratamiento térmico (Fig. 3.35 (b)). Relacionamos este incremento con el aumento en la cantidad de óxido de Ge.

Por otro lado, se observa un incremento drástico, de casi un orden de magnitud en la intensidad de la FL proveniente de la muestra erosionada con  $\text{Ar}^+$  (Fig. 3.35 (c)). Estos incrementos pueden explicarse si suponemos que la emisión de luz ocurre predominantemente a partir de los poros. El objetivo de erosionar la muestra y remover material de la superficie, es hacer emerger la región porosa que se encuentra por debajo de la superficie (Fig. 3.34). Además, relacionamos la luminiscencia con los defectos, por lo que la erosión iónica contribuye a formar más defectos. En el caso de las muestras recién implantadas y recocidas, la intensidad de la FL se reduce por absorción de fotones en la capa superficial superior de Ge.

La emisión de luminiscencia blanca es el resultado de la emisión simultánea de tres bandas que cubren el espectro visible [172], la cual tiene lugar en la película delgada de óxido de germanio que cubre los poros en Ge y, en menor medida, a la formación de cristales de Si-Ge y nano-cristales de Ge. La formación de los cristales hexagonales de  $\text{GeO}_2$  se correlaciona con una reconstrucción del ángulo y la longitud del enlace de O-Ge-O dentro de los cristales y con defectos de oxígeno en las superficies lo que resulta en la emisión de luz visible [171]. Se puede explicar la formación de  $\text{GeO}_2$  policristalino (fases tetragonal y trigonal) si consideramos que la implantación genera defectos en la estructura del Ge. El espectro Raman nos indica la presencia de policristalinidad en la muestra recocida, como ya mencionamos anteriormente en la sección 3.6.2.

Asumiendo que la fotoluminiscencia es producida por los defectos en la interfaz Ge/ $\text{GeO}_2$ , el recocido térmico explica el aumento en la intensidad del espectro.

Recientemente, la síntesis de nano estructuras con propiedades optoelectrónicas ha atraído un creciente interés en la investigación de las ciencias de los materiales [173,174]. Con este enfoque, se han hecho muchos esfuerzos para mejorar las propiedades de luminiscencia mediante el control de la morfología [175] y las propiedades estructurales [176].

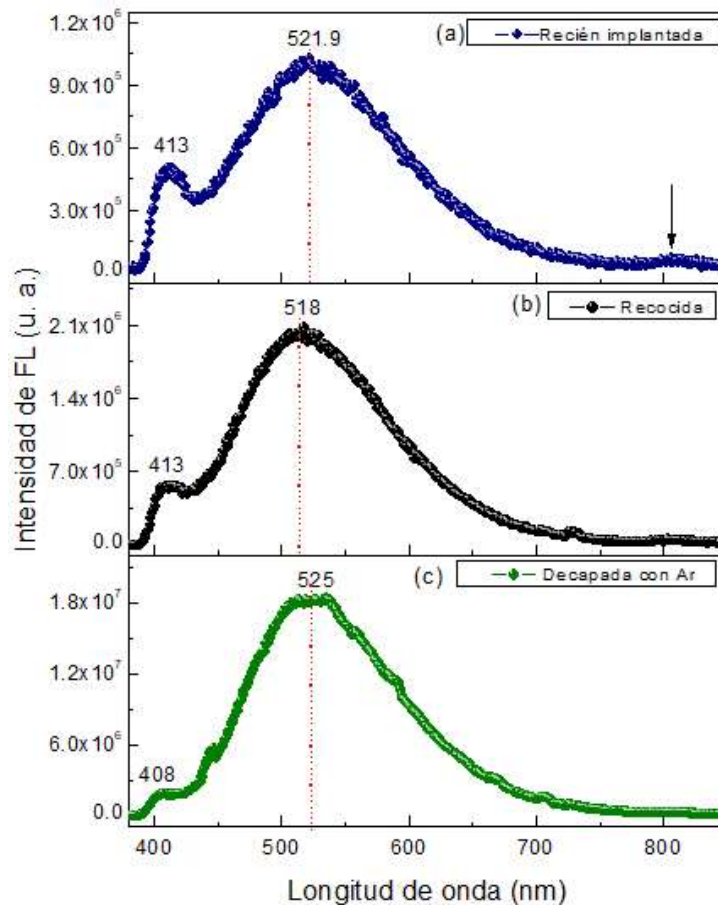


Fig. 3.35.- Espectro PL de las muestras: (a) recién implantada, (b) recocida y (c) erosionada con Ar.. La intensidad PL aumenta en un orden de magnitud en (c).



De la Fig. 3.35 podemos observar que los espectros PL de las muestras presentan un perfil de emisión similar, con una banda azul centrada alrededor de 410 nm y una banda principal de emisión entre 500 y 700 nm (región espectral rojo-verde), que es notablemente más intensa que la banda azul y está centrada en el color verde. Esto es una indicación de que la luz verde es predominante en la emisión de luz blanca. En la Fig. 3.36 se muestra el diagrama de cromaticidad CIE -por sus siglas en francés- (Comisión Internacional de Iluminación). Las coordenadas de color de las muestras implantadas y recocidas a 700°C son (0,31, 0,41) y (0,30, 0,42), respectivamente. Mientras tanto, para la muestra porosa, es decir, la que fue erosionada con Ar<sup>+</sup> dejando emerger las estructuras porosas, se observa un ligero desplazamiento de las coordenadas de cromaticidad hacia el rojo (0,32, 0,46), lo cual coincide con los respectivos espectros PL de la Fig. 3.35 (c), que muestra una disminución de la intensidad de la banda azul.

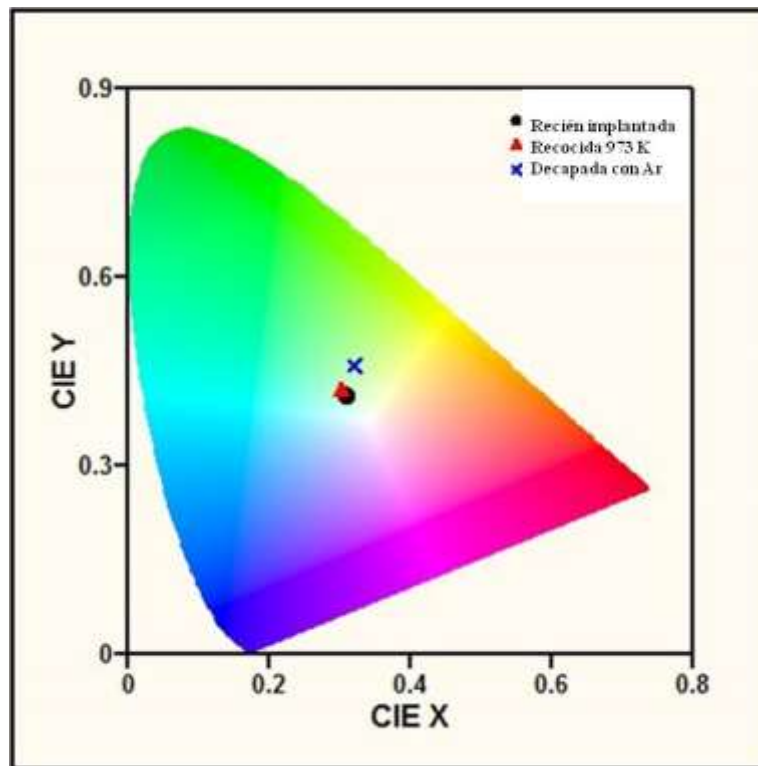


Fig. 3.36.- Diagrama de cromaticidad CIE (Comisión Internacional de Iluminación) de las muestras recién implantada (círculo negro), recocida a 700°C (triángulo rojo) y erosionada con Ar<sup>+</sup> (cruz azul) al ser excitadas con un láser UV (325 nm).

### 3.6.7 ANÁLISIS RAMAN-AFM

La combinación de estas dos técnicas constituye una herramienta poderosa para estudiar localmente la superficie y determinar su composición química y sus características topográficas. En la Fig. 3.37 se encuentran los resultados del estudio combinado Raman-AFM de la superficie de Ge poroso que fue obtenida como resultado de decapar con iones de  $\text{Ar}^+$  la muestra recocida a 973 K. El objetivo fue hacer emerger sobre la superficie las estructuras porosas que se forman por debajo de ésta por el bombardeo con iones de  $\text{Si}^+$  en el rango de baja energía. En (a) se tiene una imagen AFM en 2D de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  de la topografía, (b) análisis del perfil de altura señalado con una línea blanca en (a). Por otra parte, (c) muestra el mapa Raman 2D de la superficie de Ge porosa y en (d) el espectro Raman de los poros de mayor tamaño marcados en (c) como P1, P2 y P3.

La obtención de imágenes Raman de alta resolución es un proceso tardado que resulta de multiplicar el número de líneas al cuadrado por el tiempo de adquisición del espectro. Por este motivo, la resolución de las imágenes se ve comprometida, ya que una imagen de calidad media puede llevarse hasta 24 horas. Supongamos, por ejemplo, una imagen con resolución de  $256 \times 256$  píxeles y un tiempo de adquisición de 15 segundos tardaría 11.3 días en ser construida.

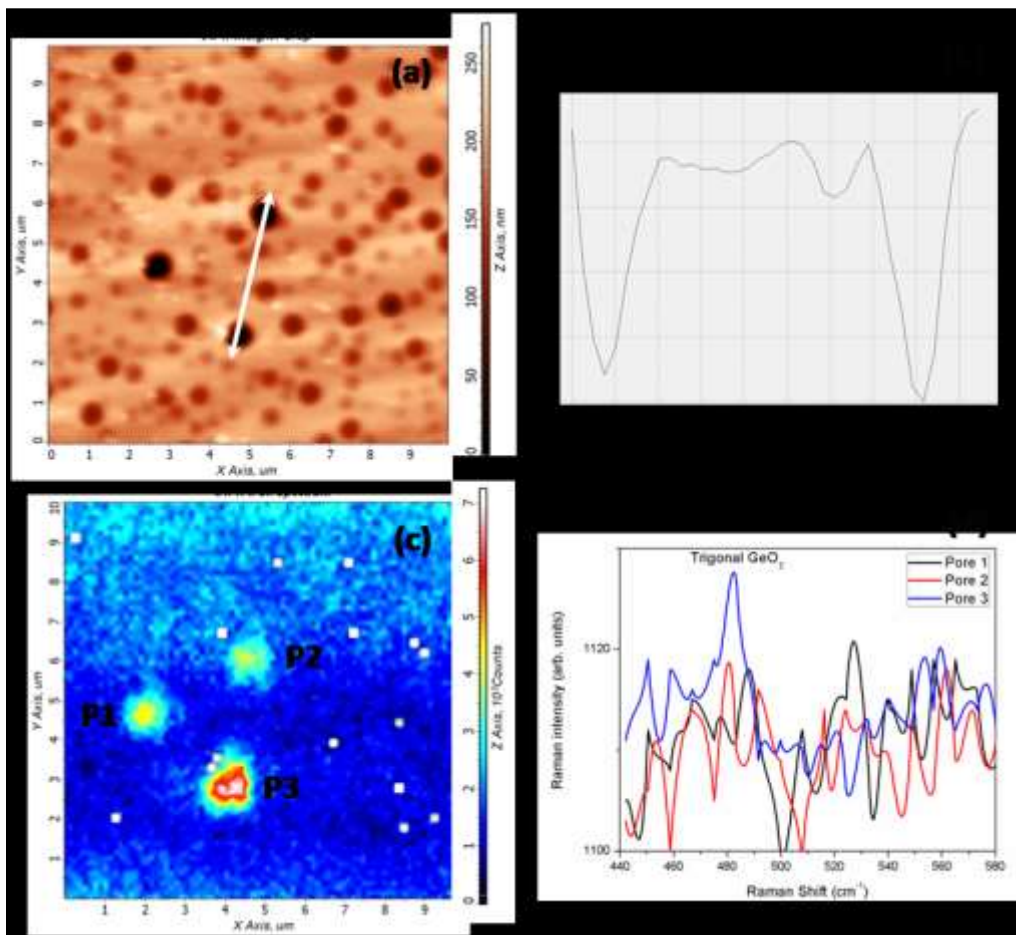


Fig. 3.37.- Análisis Raman-AFM: (a) Topografía AFM, (b) análisis de la sección transversal marcada en (a) con una línea blanca, (c) Mapa Raman en 2D y (d) espectro Raman medido en los poros marcados en (c).

Debido a esto la resolución de la Fig. 3.37 (c) sólo permite el estudio de los poros de mayor tamaño que imaginariamente pueden formar un triángulo y están señalados como P1, P2 y P3. Esto no resulta para nada un problema, ya que en las secciones 3.2.2 y 3.2.4 las propiedades de la muestra fueron estudiadas más extensamente con cada una de las técnicas de manera individual.

Lo relevante de estudiar la muestra con la técnica combinada, es realizar un intento de identificar la composición química local de la superficie. En este caso en particular, la composición en los poros. En la Fig. 3.37 (c), el mapa Raman indica, por los contrastes de color, que los poros tienen una composición química diferente del resto de la superficie y al mismo tiempo entre cada uno de ellos. Esto es consistente con los espectros Raman, ya que en P3 se observa una composición química totalmente diferente de P1 y P2 y al observar los espectros correspondientes, resulta que el pico de  $\text{GeO}_2$  trigonal se define en P3. Esto confirma la anterior proposición de que en los poros se forma una capa delgada de óxido de germanio.

Para tener una visión más amplia acerca de la composición química de los poros se realizó un mapa Raman 3D de la superficie, que se muestra en la Fig. 3.38. La profundidad es de 246 nm y permite visualizar la profundidad de los poros, así como la diferente composición química de éstos.

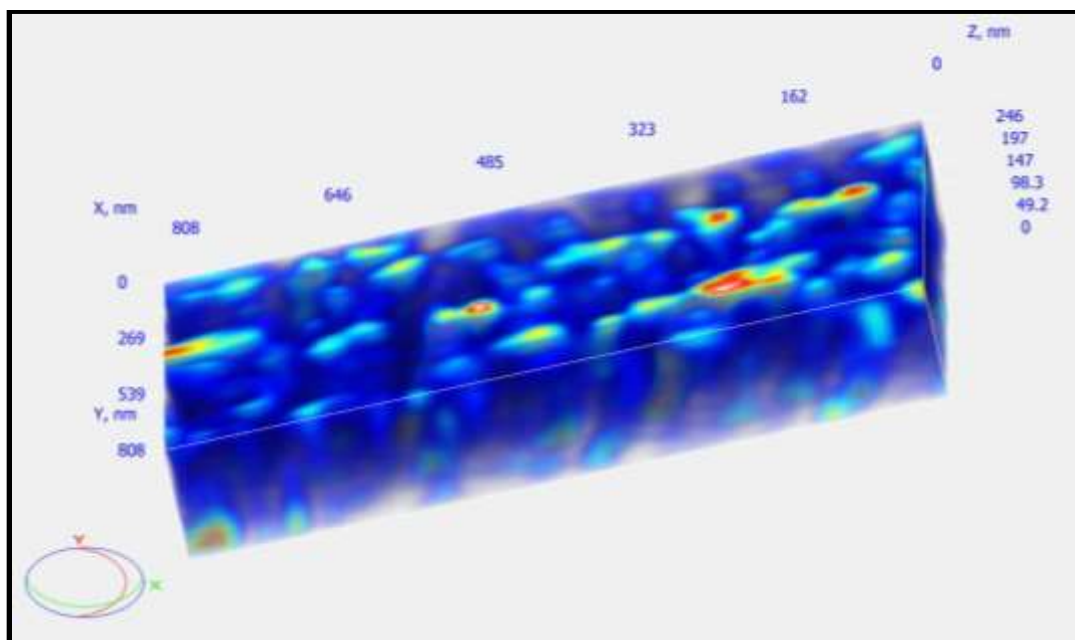


Fig. 3.38.- Mapa Raman confocal en 3D de la muestra recocida a 973 K y erosionada con  $\text{Ar}^+$ .



---

# DISCUSIÓN DE RESULTADOS

---

Capítulo 4



## CAPÍTULO 4.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se lleva a cabo una discusión detallada de los resultados obtenidos y su relevancia, ubicándolos en el contexto general. De manera resumida se explican los factores que intervienen en la formación de nano-patrones y su función específica. Son explicadas de manera gráfica las diferentes etapas por las que atraviesa la superficie de un blanco que se encuentra bajo el bombardeo constante de iones y como se relacionan con los diferentes tipos de morfologías.

En esta tesis se presentan los resultados obtenidos del estudio de la interacción “ion-estado sólido”, los cuales fueron enfocados en dos aspectos importantes: 1) formación de patrones nano-estructurados y 2) implantación iónica de baja energía (25 keV).

Respecto a la formación de los nano-patrones, se llevó a cabo el estudio detallado de la dinámica de formación. De este estudio, fueron identificados cinco parámetros experimentales que ejercen gran influencia sobre las características topográficas de la superficie del blanco irradiada:

- 1.- Tipo de blanco
- 2.- Temperatura del blanco
- 3.- Tipo de ion incidente
- 4.- Energía de los iones
- 5.- Dosis de iones

Los estudios realizados se centraron en estudiar los efectos del tipo de blanco y su temperatura, el tipo de ion incidente, la energía del ion primario y la dosis de iones. No fue posible analizar dos de los aspectos relevantes a la formación de nano-patrones, los cuales fueron mencionados en el capítulo uno: el ángulo de incidencia y la orientación cristalina del blanco, debido principalmente a que la fuente de iones tiene una posición fija. Respecto a la orientación cristalina del blanco, en investigaciones realizadas previamente por otros grupos inicialmente se sugiere que este factor no afecta considerablemente en la dinámica de formación de patrones [81, 91]. Sin embargo, recientemente han sido realizados estudios que establecen que la formación de los nano-patrones puede ser altamente influenciada por la orientación cristalina del blanco [177]. Estos factores pueden estudiarse como trabajo a futuro.

Se llevaron a cabo estudios completos de la dinámica de formación de patrones nano-estructurados para GaAs, GaSb y Ge, en los cuales fueron analizados cuidadosamente los efectos de los parámetros experimentales. Respecto al blanco de InSb, sólo fueron estudiados los efectos de la energía y la dosis de los iones [125,127,178].

Los resultados muestran que al enfriar el blanco a la temperatura de nitrógeno líquido (aprox. 123 K), se forma una superficie lisa de baja rugosidad. Este resultado se presentó tanto para Ge como para GaAs, en donde las condiciones experimentales del bombardeo resultaron muy diferentes entre sí. Para bombardear el Ge se utilizó un haz de iones poliatómico  $\text{Bi}_n^+$  con energía de 30.0 keV, en cambio la superficie de GaAs fue bombardeada con un haz de iones de  $\text{Cs}^+$  con energía de 0.5 keV. Entonces, podemos sugerir que la obtención de una superficie lisa y con baja rugosidad depende únicamente de la baja temperatura del blanco. Atribuimos este efecto a la baja movilidad de los defectos generados por el bombardeo.

La razón principal de variar la temperatura del blanco fue encontrar el régimen de sputtering de picos termales. Debido a que los modelos actuales describen la dinámica de formación de los nano-patrones utilizando un enfoque que considera únicamente a las cascadas de colisiones lineales, es importante identificar las contribuciones de las cascadas de picos termales. No debemos olvidar que una cascada de picos termales se caracteriza por ser un área pequeña en el sólido que tiene una densidad de energía muy grande. Esto ocurre cuando la temperatura del blanco es muy alta, o bien, cuando los iones incidentes son muy densos, como ocurre para haces de iones poliatómicos y/o de elementos pesados.

En este trabajo fue alcanzado el régimen de picos termales únicamente para el blanco de Ge, para ello se utilizó de manera conjunta una temperatura elevada del blanco y un haz incidente poliatómico de iones pesados de  $\text{Bi}_n^+$ .

Los incrementos graduales de temperatura permitieron identificar las diferentes etapas relacionadas al régimen de picos termales. El bombardeo a temperatura ambiente y por debajo de 573 K, genera una mezcla de cascadas lineales y de picos termales que resulta en la aparición de islas de nano-puntos. Con los aumentos de la temperatura del blanco por encima de 573 K en conjunto con el bombardeo se observa el predominio de las cascadas de picos termales, lo que se corrobora al observar la superficie cubierta en su totalidad por los nano-puntos.

Estos resultados nos permitieron elaborar un modelo para explicar la dinámica de formación de los nano-puntos desde el enfoque de la cascada de picos termales. En nuestro modelo, proponemos que los nano-puntos surgen como resultado del proceso de recristalización de zonas locales de fusión. Es decir, consideramos que las cascadas de picos termales al ser tan densas generan en una zona localizada incrementos de temperatura que inducen la fusión del material. El tiempo de vida de la cascada es del orden de  $10^{-12}$  segundos, al disiparse el exceso de energía en la red cristalina se produce la formación de zonas de recristalización que se encuentran embebidas en una matriz amorfa. Esta amorfización se debe al considerar una incidencia continua de los iones sobre la superficie [127].

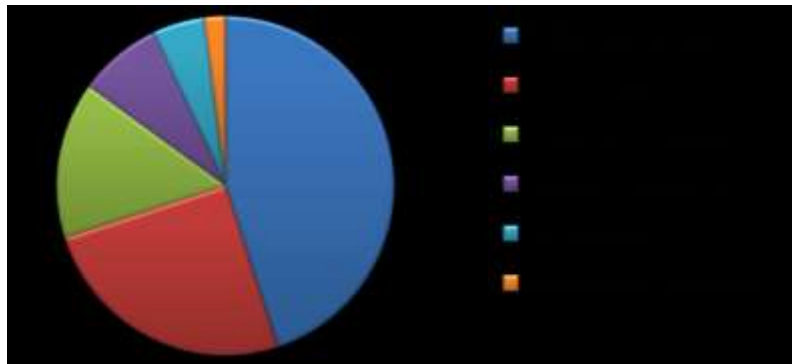
En nuestro modelo (ver Fig. 3.19) no limitamos la aparición de los nano-puntos únicamente a cuando la energía de los iones incidentes es alta, sino que también proponemos que se pueden generar cuando inciden iones de baja energía en el rango de sub-keV. Esto se debe a que se pueden presentar cascadas de picos termales bajo estas condiciones. Por lo tanto, nuestro modelo se puede utilizar para explicar la formación de nano-puntos obtenidos previamente por otros grupos de investigación, en donde fueron utilizados iones con baja energía, en el rango de 0.5 a 2 keV [68–70]. La relevancia de este modelo es que permite llevar a cabo la formación de los nano puntos

prácticamente sobre cualquier tipo de superficie: semiconductores, polímeros, metales, vidrios, etc., siempre y cuando se cumpla la condición del régimen de sputtering de picos termales.

Otro de los factores estudiados fue el tipo de ion incidente. Esto se ejemplifica claramente con la superficie de GaAs que fue bombardeada con iones de  $O_2^+$  y  $Cs^+$ , los resultados muestran que fue formado un patrón de nano-ondas únicamente cuando el ion incidente fue de oxígeno. Por lo tanto, podemos concluir que el tipo de ion incidente es un factor que determina el tipo de morfología.

Respecto a la energía de los iones incidentes, se encontró que también es un factor determinante en la dinámica de formación de los nano patrones. Las nano estructuras presentan un agrandamiento que depende de manera directa de la energía del haz incidente. Este comportamiento se observó en las pirámides sobre InSb, las estructuras incrementaron su tamaño tanto en altura como en el ancho de la base de la pirámide. El comportamiento resulta consistente con los mecanismos de rugosidad originados por erosión iónica [62]. Cabe mencionar que en este trabajo se estudió la dosis de iones de manera conjunta con los otros parámetros. Se encontró que al igual que la energía de los iones, resulta un factor que determina el tamaño promedio de las estructuras. Existe una relación directa entre el agrandamiento del patrón y el aumento la dosis [62].

El análisis de todos los resultados obtenidos nos permitió establecer una relación cualitativa de la influencia de cada parámetro experimental en la dinámica de formación de los nano-patrones, la cual se muestra en la Fig. 4.1, la cual se realizó con base en los datos colectados por AFM, tales como rugosidad, morfología y transformada FFT. La temperatura del blanco es un parámetro que determina en gran medida las características topográficas de la zona bombardeada, el ejemplo más ilustrativo es el del germanio, sobre el cual fue posible encontrar diversos relieves superficiales únicamente al variar la temperatura del blanco.



**Fig. 4.1.- Descripción cualitativa de la influencia que ejercen los parámetros experimentales en la morfología de los patrones nano-estructurados.**

Por otra parte, la formación de nano-ondas se encuentra correctamente modelada mediante el modelo HB, el cual ha sido reafirmado mediante los diversos experimentos que se han realizado por otros grupos y el nuestro también. En nuestros resultados, observamos la formación de nano-ondas sobre GaAs y GaSb que se comportan adecuadamente con el modelo HB. Se observó un aumento en la longitud de onda del patrón cuando se incrementa la dosis de iones y la temperatura del blanco, respectivamente.

No debemos olvidar otro tipo de morfología importante, que además tiene buenas aplicaciones en el campo de fabricación de los dispositivos: las nano-pirámides. Al respecto, los trabajos publicados por otros grupos sostienen que este tipo de nano-estructuras surgen en blancos compuestos como resultado de la diferencia en los coeficientes de sputtering individuales de cada uno de los elementos que componen el blanco, siendo esta diferencia un mínimo de tres en el caso de InP [24]. El mecanismo propuesto, indica que la incidencia continua de los iones provoca el efecto de sputtering selectivo y después preferencial. Analizando nuestros resultados, las pirámides surgieron en blancos de InSb bombardeados con un haz de iones de oxígeno. Sin embargo, el mecanismo descrito arriba no es aplicable para describir la evolución de la superficie bajo la incidencia de iones, ya que la diferencia en los coeficientes es muy baja para generar los efectos descritos. En nuestro caso, se sugiere que la formación de las nano-pirámides en InSb debe ser consecuencia de algún otro mecanismo que está por estudiarse.

La formación de nano-patrones mediante erosión iónica, resulta ser un tema complicado ya que son muchos los factores que se deben analizar. Una de las conclusiones más sobresalientes de este trabajo, es la aportación realizada al entendimiento de la dinámica de formación de nano-patrones al identificar la influencia de los parámetros experimentales en las características morfológicas.

En la primera etapa del bombardeo se representa la creación de defectos: vacancias e intersticiales con generación de iones secundarios (sputtering). Cuando no hay difusión de los defectos se generan superficies lisas. Al aumentar la movilidad de los defectos, éstos se pueden recombinar o bien, actúan como centros de nucleación y atraen a más defectos, lo que resulta en la formación de rugosidad superficial.

Cuando los defectos se difunden en conjunto con la inestabilidad de la superficie, pueden surgir los patrones de ondas ya que la energía del ion primario se transfiere al sólido de manera inhomogénea, provocando la erosión acelerada de los valles y una erosión lenta en las crestas, dando lugar a la formación de patrones de nano-ondas [90]. Al seguir aumentando la energía de los iones incidentes y alcanzar zonas con alta densidad de energía, se forman en el sólido zonas locales de fusión y su posterior y casi inmediata recrystalización da lugar a los patrones de nano-puntos [127].

Si los defectos creados por el bombardeo iónico se difunden con orientación preferencial y aparecen las barreras de difusión Ehrlich-Schwoebel, se forma el patrón de tablero de ajedrez [129]. Finalmente, la porosidad inducida por el bombardeo con iones se puede explicar en términos de una acumulación de vacancias [179].



En nuestro análisis de la interacción ion- sólido, también estudiamos la implantación iónica con baja energía. Realizamos ese estudio ya que, aunque la implantación iónica ha sido ampliamente estudiada para la fabricación de semiconductores se ha centrado en el rango de alta energía. La implantación iónica a baja energía también tiene sus ventajas, ya que permite localizar las especies implantadas cerca de la superficie.

Se realizó implantación en el rango de baja energía de iones de silicio en un cristal de germanio, encontrándose que la implantación de silicio induce porosidad en el germanio lo que ya anteriormente había sido observado únicamente para iones pesados y energías muy altas en el rango de MeV. Por esta razón, resulta destacado que el efecto también se presente cuando la energía de implantación es baja. El efecto de formación de los poros se puede explicar como sigue: el bombardeo iónico genera la formación de vacancias e intersticiales. Debido a su movilidad, los intersticiales son absorbidos por la red cristalina más rápido que las vacancias, lo que genera un exceso de vacancias que se unen formando clústeres de vacancias que resultan en la formación de estructuras porosas [180].

Los poros fueron observados al realizar una erosión iónica de la superficie en un área localizada y la formación de poros de mayor tamaño se observó después del recocido térmico, lo que es lógico si consideramos que las vacancias se unen para formar poros. Además, el recocido en una atmósfera de bajo contenido de oxígeno resulta en la formación de óxido de germanio que recubre los poros. Así mismo, se encontró que estas estructuras porosas recubiertas con óxido de germanio tienen propiedades como emisores de luz.

La fotoluminiscencia proveniente de las muestras consiste en luz blanca y se puede apreciar a simple vista. Al calcular las coordenadas de cromaticidad fue encontrado que el espectro tiene una componente predominante del color verde

Resulta interesante que la fotoluminiscencia aumenta en un orden de magnitud en el caso de la muestra porosa, lo que nos permite concluir que se origina directamente desde los poros. Esta luz blanca es el resultado de una combinación de mecanismos de emisión relacionados con el óxido de Ge, especialmente a las vacancias de oxígeno en la interfaz Ge-GeO<sub>2</sub> [181].

De manera cualitativa, utilizando la técnica de combinada Raman-AFM, nos fue posible identificar la acumulación de GeO<sub>2</sub> en los poros, lo que concuerda con el aumento de la intensidad de fotoluminiscencia en el caso de la muestra decapada, ya que la emisión proviene directamente de los poros.



---

# CONCLUSIONES

---



## CONCLUSIÓN GENERAL

Utilizando haces de iones en el rango de baja energía se prepararon superficies nanoestructuradas con patrones simétricos de diversas morfologías con dimensiones nano y micrométricas: puntos, ondas, pirámides y tablero de ajedrez. Así mismo, también fueron obtenidas superficies lisas de baja rugosidad. Se determinó que las características morfológicas de los patrones (altura, tamaño promedio y longitud de onda) pueden ser controlados mediante los parámetros experimentales. Al estudiar la implantación iónica en el rango de baja energía, se encontró que es posible provocar la formación de una capa porosa superficial en el germanio, lo que anteriormente había sido reportado únicamente para energías en el rango de MeV y iones pesados.

## CONCLUSIONES ESPECÍFICAS

- 1.- La temperatura del blanco es el factor predominante en la dinámica de formación de nano-patrones. Diferentes tipos de morfología que van desde una superficie lisa, nano-puntos y tablero de ajedrez fueron generados en el germanio únicamente al variar la temperatura del blanco.
- 2.- Se encontró que a través de la dosis de iones y su energía, es posible provocar el agrandamiento de los patrones. Existe una relación proporcional entre la dosis de iones y el tamaño promedio, amplitud y longitud de onda de los patrones. La energía del ion primario determina el tipo de morfología que se puede producir sobre la superficie bombardeada.
- 3.- Se llevó a cabo el bombardeo de un blanco de Ge en el régimen de sputtering de picos termales. Los resultados obtenidos nos permitieron elaborar un modelo de la dinámica de formación del patrón de nano-puntos, el cual relaciona la morfología con la formación de zonas locales de fusión provocadas por la presencia de picos termales.
- 4.- El modelo propuesto considera que es posible inducir la formación de nano-puntos prácticamente sobre cualquier tipo de superficie: metales, semiconductores, polímeros, vidrios, etc. Siempre y cuando se genere la condición de picos termales en el material respectivo.
- 5.- Utilizando implantación iónica en el rango de baja energía (25 keV) y subsecuente recocido térmico es posible inducir la formación de una capa superficial con composición alterada. En este trabajo, se indujo en Ge la formación de una capa porosa en una región cercana a la superficie. El recocido térmico en una atmósfera que contiene parcialmente oxígeno, provocó la formación óxido de Ge en los poros.



---

# APÉNDICES

---



## APÉNDICE A. TRABAJO A FUTURO

- ✓ Estudiar el efecto de la orientación cristalina del blanco en la dinámica de formación de patrones nano-métricos fabricados por bombardeo de iones.
- ✓ El modelo propuesto en este trabajo de tesis sugiere la posibilidad de formación de patrones nano-estructurados, específicamente nano-puntos, si el bombardeo de iones se lleva a cabo bajo el régimen de sputtering de picos termales. Se llevarán a cabo estudios en superficies metálicas para comprobar nuestras estimaciones.
- ✓ Se realizará el bombardeo de iones utilizando un haz de baja energía en el rango de sub keV ( $< 0.5$  keV) para comprobar la formación de cascadas de picos termales en este régimen de bombardeo.
- ✓ Profundizar en el estudio de los mecanismos de emisión de luz desde el Ge poroso. Realizar fotoluminiscencia resuelta en tiempo para estudiar la posición de los niveles de recombinación inducidos por defectos en el ancho de banda.
- ✓ Estudiar la formación de superficies porosas mediante implantación iónica en el rango de baja energía en semiconductores del grupo III-V y su posible aplicación como emisores de luz en el rango visible.
- ✓ Estudiar la formación de óxido de Ge mediante la auto- implantación en conjunto con implantación de oxígeno.

## APÉNDICE B. SIMULACIONES COMPUTACIONALES MEDIANTE TRIM

Desde el desarrollo de la computación, las simulaciones en la teoría de la interacción ion-sólido, así como en otros campos de la ciencia, se han vuelto imprescindibles en este campo de estudio. Actualmente, las simulaciones se realizan con extrema precisión y concuerdan con los resultados experimentales.

En este trabajo, las simulaciones se realizaron utilizando el programa TRIM (versión 2008) [184] que utiliza códigos computacionales Montecarlo (MC). Mediante las simulaciones con TRIM se estimaron perfiles de implantación: concentración máxima y profundidad de penetración; así como también, los coeficientes de sputtering y la distribución de defectos ocasionados por el bombardeo de iones en el modo "Detailed Calculation with full Damage Cascades". En la Fig. A1 se puede apreciar la ventana de inicio del programa. Es aquí donde se especificará la información de los iones incidentes: número atómico, energía y ángulo de incidencia. Del blanco, es necesario proporcionar la densidad y el tipo de elemento. En el caso de blancos compuestos se requiere especificar los diferentes elementos y la estequiometría.

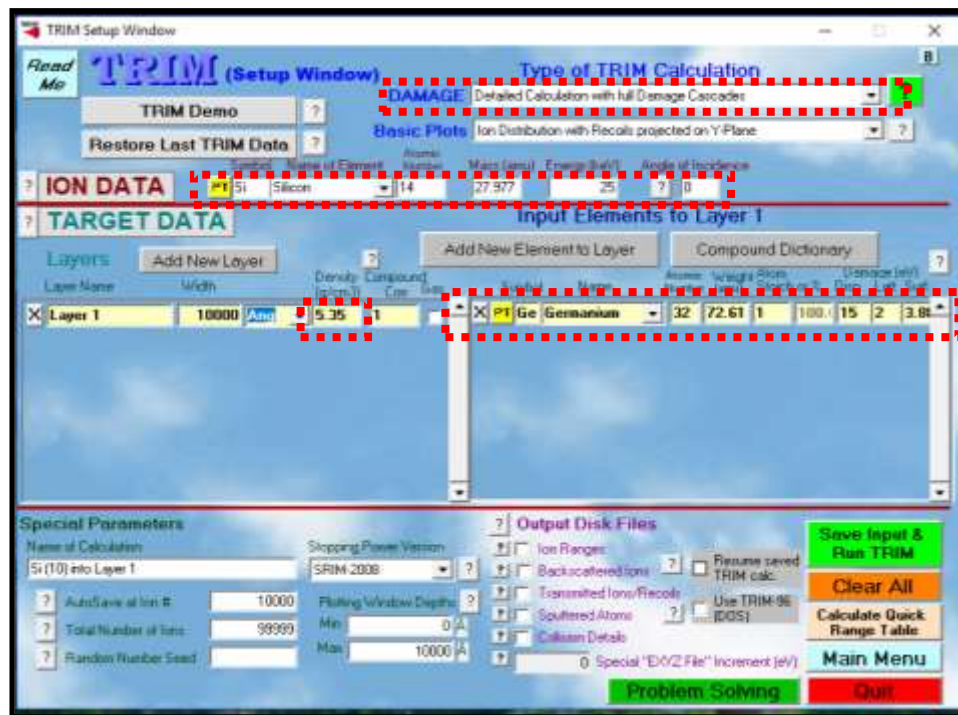


Fig. B1.- Ventana de inicio del programa TRIM, se debe especificar la información de la combinación ion-blanco que se desea simular: energía de implantación, ángulo de incidencia, densidad del blanco, etc.

## APÉNDICE B.1 SIMULACIONES DEL PERFIL DE IMPLANTACIÓN DE Si<sup>+</sup> en Ge

La distribución y la profundidad cercana a la superficie de los iones implantados fue calculada con simulaciones Monte Carlo utilizando el programa TRIM. Las figuras B2 y B3 muestran el perfil en profundidad de iones implantados y la distribución de vacancias en un blanco de Ge. Los iones implantados fueron Si<sup>+</sup> con energía de 25 keV y dosis de implantación de  $2 \times 10^{16}$  átomos/cm<sup>2</sup>

La máxima concentración calculada de Si es  $4.7 \times 10^{21}$  átomos/cm<sup>3</sup> y el máximo de implantación calculado es,  $R_p = 28$  nm.

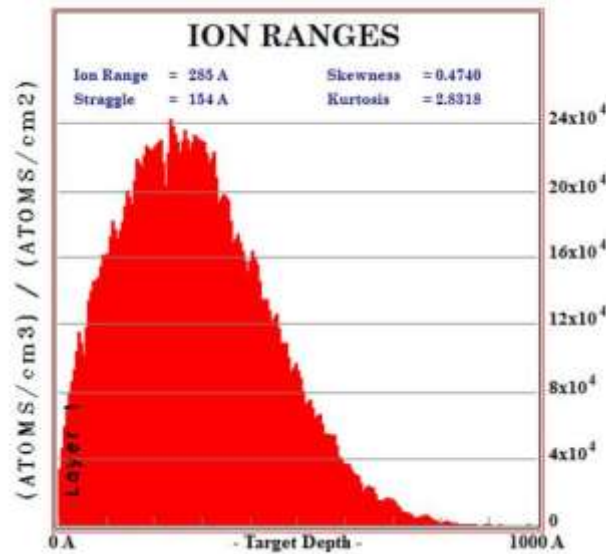


Fig. B2.- Distribución de los iones de Si<sup>+</sup> implantados de Ge. Los perfiles fueron obtenidos mediante simulación Montecarlo.

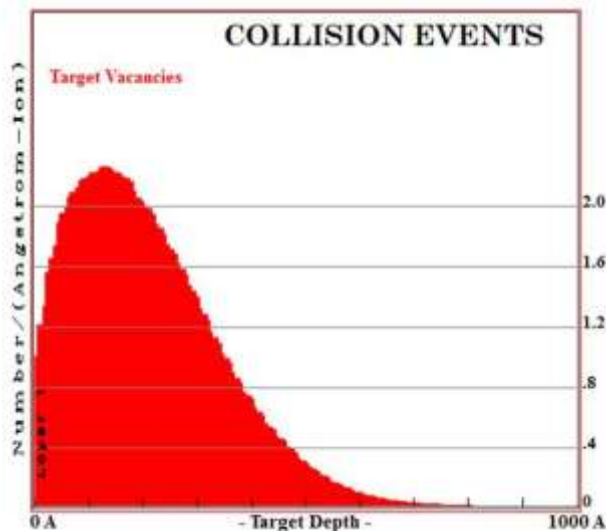


Fig. B3.- Distribución de las vacancias en un blanco de Ge originadas por la implantación de iones de Si<sup>+</sup>. Los perfiles fueron obtenidos mediante simulación Montecarlo.

## APÉNDICE C. DECONVOLUCIÓN DE LOS ESPECTROS DE FOTOLUMINISCENCIA

Se muestran los espectros de fotoluminiscencia deconvolucionados. Los espectros corresponden a las muestras de Ge implantadas con iones de  $\text{Si}^+$ . La discusión correspondiente fue llevada a cabo en el capítulo 3.

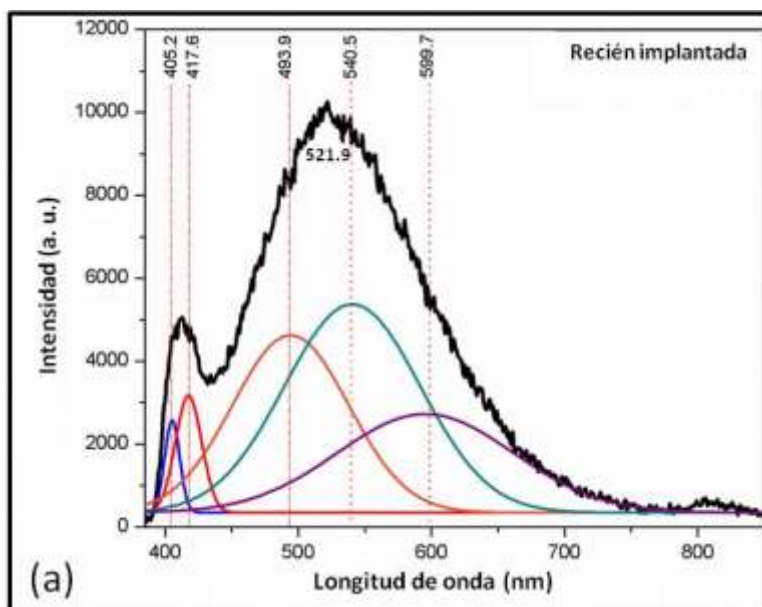


Fig. C1.- Deconvolución del espectro de fotoluminiscencia de la muestra recién implantada. El ajuste se realizó con el programa Origin.

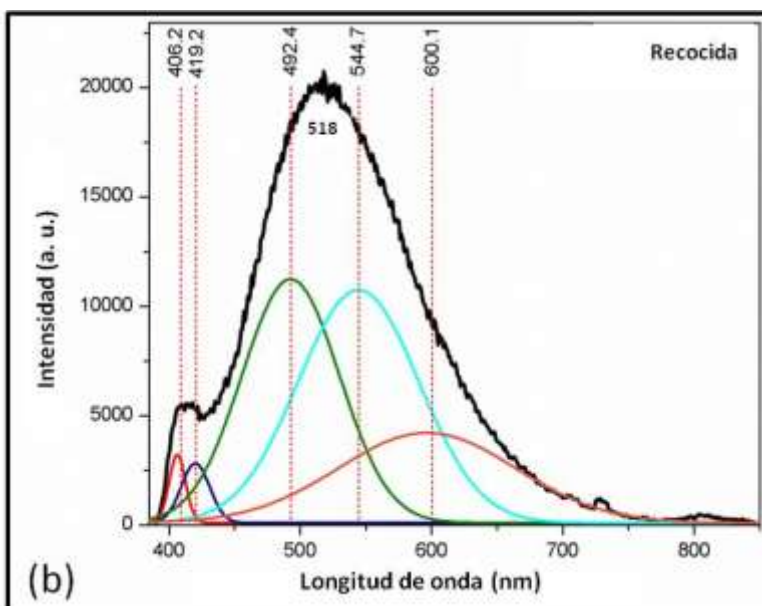


Fig. C2.- Deconvolución del espectro de fotoluminiscencia de la muestra recocida durante 5 minutos a 973 K en atmósfera de  $\text{N}_2$ . El ajuste se realizó con el programa Origin.



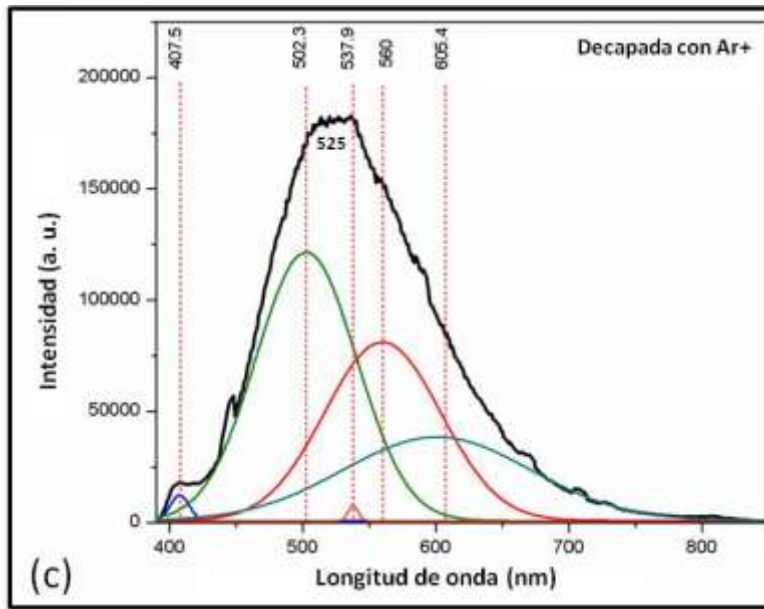


Fig. C3.- Deconvolución del espectro de fotoluminiscencia de la muestra recocida y posteriormente decapada con iones de  $\text{Ar}^+$ . El espectro fue tomado directamente desde la superficie porosa. El ajuste se realizó con el programa Origin.

## APÉNDICE D. PUBLICACIONES

### APÉNDICE D.1. ARTÍCULOS PUBLICADOS EN REVISTAS INDEXADAS

- 1.- **A. G. Hernández**, Yu. Kudriavtsev, S. Gallardo, M. Avendaño and R. Asomoza. "Formation of self-organized nano-surfaces on III-V semiconductors by low energy oxygen ion bombardment". *Material Science in Semiconductor Processing*, Vol. 37(2015) 190.
- 2.- **A. G. Hernández** and Yu. Kudriavtsev. "Bim<sup>+</sup> ion beam patterning of germanium surfaces at different temperatures and ion fluence". *Journal of Vacuum Science and Technology B*. Vol. 34 (2016) 061805.
- 3.- C. A. Hernández-Gutierrez, Yu. Kudriavtsev, Esteban Mota, **A.G. Hernandez**, A. Escobosa-Echavarría, V. Sanchez-Resendiz, Y.L. Casallas-Moreno and M. Lopez-Lopez. "A new method of making ohmic contacts to p-GaN". *Nuclear Inst. And Methods in Physics Research*, B. Vol. 388, (2016) 35.
- 4.- Y. Kudriavtsev, **A. Hernandez**, R. Asomoza, S. Gallardo, M. Lopez and K. Moiseev. "SIMS depth profiling of 'frozen' samples: in search of ultimate depth resolution regime". *Surface and Interface Analysis*. Vol. 49, Issue 2, (2017) 145.
- 5.- Yu. Kudriavtsev, **A. G. Hernandez**, R. Asomoza and V. M. Korol. "Time-of-flight mass spectrometry depth profiling of sodium-implanted polyethyleneterephthalate". *Surface and Interface Analysis*. Vol. 49, Issue 10, (2017) 1049.
- 6.- **A. G. Hernandez**, A. Escobosa-Echavarría and Yu. Kudriavtsev. "White Luminescence Emission from Silicon Implanted Germanium". *Appl. Surf. Sci.* Vol. 428, (2018) 1098.

## APÉNDICE D.2. PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS INTERNACIONALES

2014

- ✓ Participación en el XXIII International Materials Research Congress con una presentación oral titulada "Study of Roughness Evolution and Ripple Formation on ZnSe Surfaces after Bi<sup>+</sup> ion irradiation".
- ✓ Participación en el XXIII International Materials Research Congress con un póster titulado "Self-Organized nano-surfaces on III-V Semiconductors by Low Energy Oxygen Ion Bombardment".

2015

- ✓ Participación en el XXIV International Materials Research Congress con un póster titulado "Combined Raman Confocal and AFM Microscopy Studies of Silicon Implanted on Germanium Crystals".
- ✓ Participación en "AVS 62<sup>ND</sup> International Symposium & Exhibition" con una presentación oral titulada "Pattern Formation by Ion Beam Sputtering on Thermally Treated Ge Surfaces Implanted with Si Ions".

2016

- ✓ Participación en el XXV International Materials Research Congress con un póster titulado "Fabrication of light diffraction gratings by using a finely focused ion beam".
- ✓ Participación en "The International Conference of Young Researchers on Advanced Materials" con una presentación oral titulada "Pattern Formation and nanostructured surfaces on GaSb by Bismuth Ion Irradiation".

2017

- ✓ Participación en "2017 MRS Spring Meeting" con un póster titulado "Visible Light Emission from Implanted III-V semiconductors".
- ✓ Participación en el "2017 MRS Spring Meeting" con un póster titulado "Optical Properties of Nano-Structured Semiconductors Fabricated by Ion Implantation".
- ✓ Participación en el XXVI International Materials Research Congress con un póster titulado "A general overview of self assembled nanostructures on semiconductors by ion irradiation".

## **APÉNDICE E. CURSOS Y SEMINARIOS**

1.- “Introducción a la Física de Superficies e Interfaces”. Impartió: Dr. Ramón Peña Sierra. Mayo-Agosto 2014 en la SEES.

2.- “Físico-química de semiconductores I”. Impartió Dr. Elyukhin Vyacheslav. Enero-Abril 2015 en la SEES.

## **APÉNDICE F. OTRAS DISTINCIONES**

1.- Certificado de "usuario calificado" del uso y manejo del microscopio de fuerza atómica "NtegraSpectra". Certificado otorgado por la compañía NT-MD con fecha del 23 de enero de 2015.

2.- Reconocimiento por haber impartido la conferencia "Superficies nano-estructuradas en celdas solares" durante el Foro de Sustentabilidad Energética y Biotecnología 2016. Evento llevado a cabo del 15 al 26 de agosto del 2016 en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH).

3.- Primer lugar en el concurso de fotografía científica y artística "AVS 62 Art ZoneContest". Llevado a cabo en San José California durante la conferencia " AVS 62<sup>ND</sup> International Symposium & Exhibition".

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Le Roy, E. Barthel, N. Brun, A. Lelarge, E. Søndergrd, Self-sustained etch masking: A general concept to initiate the formation of nanopatterns during ion erosion, *J. Appl. Phys.* 106 (2009). doi:10.1063/1.3243333.
- [2] B. Kasemo, Biological surface science, *Surf. Sci.* 500 (2002) 656–677. doi:10.1016/S0039-6028(01)01809-X.
- [3] C.-H. Sun, P. Jiang, B. Jiang, Broadband moth-eye antireflection coatings on silicon, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 61112. doi:10.1063/1.2870080.
- [4] E. Trynkiewicz, B.R. Jany, D. Wrana, F. Krok, Thermally controlled growth of surface nanostructures on ion-modified AlIII-BV semiconductor crystals, *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 349–356. doi:10.1016/j.apsusc.2017.08.240.
- [5] C.S. Madi, E. Anzenberg, K.F. Ludwig, M.J. Aziz, Mass redistribution causes the structural richness of ion-irradiated surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.106.066101.
- [6] J. Shen, J. Kirschner, Tailoring magnetism in artificially structured materials: the new frontier, *Surf. Sci.* 500 (2002) 300–322. doi:10.1016/S0039-6028(01)01557-6.
- [7] C.-H. Sun, P. Jiang, B. Jiang, Broadband moth-eye antireflection coatings on silicon, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 61112. doi:10.1063/1.2870080.
- [8] B. Kasemo, Biological surface science, *Surf. Sci.* 500 (2002) 656–677. doi:10.1016/S0039-6028(01)01809-X.
- [9] A. Wellner, R.E. Palmer, J.G. Zheng, C.J. Kiely, K.W. Kolasinski, Mechanisms of visible photoluminescence from nanoscale silicon cones, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 3294–3298. doi:10.1063/1.1448394.
- [10] Evolution of surface morphology of ion sputtered GaAs(1 0 0), *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 193 (2002) 596–602. doi:10.1016/S0168-583X(02)00860-1.
- [11] Sputtering By Particle Bombardment: Experiments And Computer Calculations From Threshold To MeV Energies (Topics In Applied Physics), (n.d.). <http://www.clayton-usedcars.com/sputtering-by-particle-bombardment-experiments-and-computer-calculations-from-threshold.pdf> (accessed June 11, 2017).
- [12] Dr. Stefan Facsko, <https://www.hzdr.de/db/Cms?pNid=2707>. - Google Search, (n.d.). [https://www.google.com.mx/search?biw=1366&bih=638&tbm=isch&sa=1&q=https%3A%2F%2Fwww.hzdr.de%2Fdb%2FCms%3FpNid%3D2707.&oq=https%3A%2F%2Fwww.hzdr.de%2Fdb%2FCms%3FpNid%3D2707.&gs\\_l=psy-ab.3...267.267.0.1091.1.1.0.0.0.409.409.4-1.1.0...0...1.1.64.psy-ab.0](https://www.google.com.mx/search?biw=1366&bih=638&tbm=isch&sa=1&q=https%3A%2F%2Fwww.hzdr.de%2Fdb%2FCms%3FpNid%3D2707.&oq=https%3A%2F%2Fwww.hzdr.de%2Fdb%2FCms%3FpNid%3D2707.&gs_l=psy-ab.3...267.267.0.1091.1.1.0.0.0.409.409.4-1.1.0...0...1.1.64.psy-ab.0) (accessed September 20, 2017).
- [13] J. Erlebacher, M.J. Aziz, E. Chason, M.B. Sinclair, J.A. Floro, Spontaneous Pattern Formation on Ion Bombarded Si(001), *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2330–2333. doi:10.1103/PhysRevLett.82.2330.
- [14] Facsko, Dekorsy, Koerd, Trappe, Kurz, Vogt, Hartnagel, Formation of Ordered Nanoscale Semiconductor Dots by Ion Sputtering., *Science.* 285 (1999) 1551–1553. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10477516> (accessed June 11, 2017).
- [15] M. Teichmann, J. Lorbeer, B. Ziberi, F. Frost, B. Rauschenbach, Pattern formation on Ge by low energy ion beam erosion, *New J. Phys.* 15 (2013) 103029. doi:10.1088/1367-2630/15/10/103029.
- [16] J.J. Vajo, R.E. Doty, E. Cirlin, Influence of O<sup>+</sup> energy, flux, and fluence on the formation and growth of sputtering-induced ripple topography on silicon, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 14 (1996) 2709–2720. doi:10.1116/1.580192.
- [17] Y. Kudriavtsev, A. Hernandez, R. Asomoza, S. Gallardo, M. Lopez, K. Moiseev, SIMS depth profiling of “frozen” samples: in search of ultimate depth resolution regime, *Surf. Interface Anal.* 49 (2017) 145–148. doi:10.1002/sia.6067.
- [18] R.M. Bradley, J.M.E. Harper, Theory of ripple topography induced by ion bombardment, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 6 (1988) 2390–2395. doi:10.1116/1.575561.
- [19] S.A. Mollick, D. Ghose, P.D. Shipman, R. Mark Bradley, Anomalous patterns and nearly defect-free ripples produced by bombarding silicon and germanium with a beam of gold ions, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 43103. doi:10.1063/1.4863342.
- [20] B. Ziberi, M. Cornejo, F. Frost, B. Rauschenbach, Highly ordered nanopatterns on Ge and Si surfaces by ion beam sputtering, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 224003. doi:10.1088/0953-8984/21/22/224003.
- [21] J. Muñoz-García, L. Vázquez, R. Cuerno, J.A. Sánchez-García, M. Castro, R. Gago, Self-organized surface nanopatterning by ion beam sputtering, (2007). <http://arxiv.org/abs/0706.2625> (accessed June 11, 2017).

- [22] P. Karmakar, B. Satpati, Large area buried nanopatterning by broad ion implantation without any mask or direct writing, (n.d.). <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1311/1311.6646.pdf> (accessed June 17, 2017).
- [23] A.G. Hernández, Y. Kudriavtsev, S. Gallardo, M. Avendaño, R. Asomoza, Formation of self-organized nano-surfaces on III–V semiconductors by low energy oxygen ion bombardment, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 37 (2015) 190–198. doi:10.1016/j.mssp.2015.02.074.
- [24] S.W. MacLaren, J.E. Baker, N.L. Finnegan, C.M. Loxton, Surface roughness development during sputtering of GaAs and InP: Evidence for the role of surface diffusion in ripple formation and sputter cone development, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 10 (1992) 468–476. doi:10.1116/1.578173.
- [25] M.A. Makeev, R. Cuerno, A.-L. A Aszl O O Barab, Morphology of ion-sputtered surfaces, (n.d.). <http://barabasi.com/f/115.pdf> (accessed June 11, 2017).
- [26] C.C. Umbach, R.L. Headrick, K.-C. Chang, Spontaneous Nanoscale Corrugation of Ion-Eroded  $\text{SiO}_2$ : The Role of Ion-Irradiation-Enhanced Viscous Flow, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 246104. doi:10.1103/PhysRevLett.87.246104.
- [27] A.-D. Brown, J. Erlebacher, Temperature and fluence effects on the evolution of regular surface morphologies on ion-sputtered Si(111), *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 75350. doi:10.1103/PhysRevB.72.075350.
- [28] W. Fan, W. Li, L. Qi, H. Sun, J. Luo, Y. Zhao, M. Lu, On the role of ion flux in nanostructuring by ion sputter erosion, *Nanotechnology.* 16 (2005) 1526–1529. doi:10.1088/0957-4484/16/9/020.
- [29] U. Valbusa, C. Boragno, F.B. de Mongeot, Nanostructuring surfaces by ion sputtering, *J. Phys. Condens. Matter.* 14 (2002) 8153–8175. doi:10.1088/0953-8984/14/35/301.
- [30] S. Facsko, T. Bobek, H. Kurz, T. Dekorsy, S. Kyrsta, R. Cremer, Ion-induced formation of regular nanostructures on amorphous GaSb surfaces, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 130–132. doi:10.1063/1.1429750.
- [31] P. Sigmund, Elements of Sputtering Theory, in: *Nanofabrication by Ion-Beam Sputtering*, 2012: pp. 1–40. doi:10.1201/b13726-2.
- [32] P. Sigmund, Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets, *Phys. Rev.* 184 (1969) 383–416. doi:10.1103/PhysRev.184.383.
- [33] T. Som, D. Kanjilal, *Nanofabrication by ion-beam sputtering : fundamentals and applications*, CRC Press, 2013.
- [34] E.S. Mashkova, V.A. Molchanov, Medium-energy ion scattering by solid surfaces. Part I, *Radiat. Eff.* 16 (1972) 143–187. doi:10.1080/00337577208231218.
- [35] E.S. Mashkova, V.A. Molchanov, Medium-energy ion scattering by solid surfaces part II, *Radiat. Eff.* 23 (1974) 215–270. doi:10.1080/00337577408244188.
- [36] M.V.R. Murty, Sputtering: the material erosion tool, *Surf. Sci.* 500 (2002) 523–544. doi:10.1016/S0039-6028(01)01586-2.
- [37] P. Sigmund, Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets, *Phys. Rev.* 184 (1969) 383–416. doi:10.1103/PhysRev.184.383.
- [38] C. Hofer, C. Teichert, M. Oehme, J. Werner, K. Lyutovich, E. Kasper, Ion-bombardment induced morphology change of device related SiGe multilayer heterostructures, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2009) 267–273. doi:10.1016/j.apsusc.2009.08.013.
- [39] G.M. McCracken, The behaviour of surfaces under ion bombardment, *Reports Prog. Phys.* 38 (1975) 241–327. doi:10.1088/0034-4885/38/2/002.
- [40] E. Taglauer, W. Heiland, Ion impact desorption cross sections of hydrogen and oxygen from metals by light ion bombardment, *J. Nucl. Mater.* 76–77 (1978) 328–331. doi:10.1016/0022-3115(78)90165-4.
- [41] J.D. Femi-Oyetero, O.E. Oyewande, Projected Range, Straggling and Sputtering Yield of the Ion-Impingement of Inert Gases in Group IV, InP and GaAs Semiconductors, 77 (2015) 1002–1002. [http://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2015/1/articles/jnep\\_2015\\_V7\\_01002.pdf](http://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2015/1/articles/jnep_2015_V7_01002.pdf) (accessed June 11, 2017).
- [42] N.R. Goodman, Statistical Analysis Based on a Certain Multivariate Complex Gaussian Distribution (An Introduction), *Ann. Math. Stat.* 34 (1963) 152–177. doi:10.1214/aoms/1177704250.
- [43] R.S. AVERBACK, T.D. DE LA RUBIA, Displacement Damage in Irradiated Metals and Semiconductors, in: *Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.*, Academic Press Inc., 1998: pp. 281–402. doi:10.1016/S0081-1947(08)60193-9.

- [44] B. Schmidt, K. Wetzig, Ion Beam Technology, in: Ion Beams Mater. Process. Anal., Springer Vienna, Vienna, 2012: pp. 33–116. doi:10.1007/978-3-211-99356-9\_3.
- [45] Y. Kudriavtsev, S. Gallardo, a. Villegas, G. Ramirez, R. Asomoza, Depth-profile analysis of nanostructures by SIMS: Depth resolution function, Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 72 (2008) 895–898. doi:10.3103/S1062873808070058.
- [46] V.V. Yudin, No Title, Dokl. Akad. Nauk SSSR. 206 (1973) 325.
- [47] E. Dissipation, Energy Dissipation, 8853 (1954) 23–34.
- [48] Interaction of low-energy ions with solids, in: Low-Energy Ion Irradiat. Solid Surfaces, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, n.d.: pp. 7–82. doi:10.1007/BFb0110695.
- [49] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010), Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 268 (2010) 1818–1823. doi:10.1016/j.nimb.2010.02.091.
- [50] J.F. (James F. Ziegler, Ion implantation : science and technology, Academic Press, 1988.
- [51] J.S. (James S. Williams, J.M. Poate, Ion implantation and beam processing, Academic Press, 1984.
- [52] I. (Isao) Yamada, Materials processing by cluster ion beams : history, technology, and applications, n.d.
- [53] P.L. Grande, F.C. Zawislak, D. Fink, M. Behar, Range parameters study of medium-heavy ions implanted into light substrates, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 61 (1991) 282–290. doi:10.1016/0168-583X(91)95631-M.
- [54] D.N. Jamieson, C. Yang, T. Hopf, S.M. Hearne, C.I. Pakes, S. Praver, M. Mitic, E. Gauja, S.E. Andresen, F.E. Hudson, A.S. Dzurak, R.G. Clark, Controlled shallow single-ion implantation in silicon using an active substrate for sub-20- keV ions, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 202101. doi:10.1063/1.1925320.
- [55] U.B. Singh, D.C. Agarwal, S.A. Khan, S. Mohapatra, H. Amekura, D.P. Datta, A. Kumar, R.K. Choudhury, T.K. Chan, T. Osipowicz, D.K. Avasthi, Synthesis of embedded Au nanostructures by ion irradiation: influence of ion induced viscous flow and sputtering, Beilstein J. Nanotechnol. 5 (2014) 105–110. doi:10.3762/bjnano.5.10.
- [56] T. Lu, S. Dun, Q. Hu, S. Zhang, Z. An, Y. Duan, S. Zhu, Q. Wei, L. Wang, Ge nano-layer fabricated by high-fluence low-energy ion implantation, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 250 (2006) 183–187. doi:10.1016/j.nimb.2006.04.105.
- [57] T. Oku, T. Nakayama, M. Kuno, Y. Nozue, L.R. Wallenberg, K. Niihara, K. Suganuma, Materials science and engineering. B. Solid-state materials for advanced technology., Elsevier Science, n.d. [http://www.academia.edu/16196279/Formation\\_and\\_photoluminescence\\_of\\_Ge\\_and\\_Si\\_nanoparticles\\_encapsulated\\_in\\_oxide\\_layers](http://www.academia.edu/16196279/Formation_and_photoluminescence_of_Ge_and_Si_nanoparticles_encapsulated_in_oxide_layers) (accessed August 4, 2017).
- [58] O.B. Gusev, A.N. Poddubny, A.A. Prokofiev, I.N. Yassievich, Light emission from silicon nanocrystals, Semiconductors. 47 (2013) 183–202. doi:10.1134/S1063782613020103.
- [59] Z.J. Tang, R. Li, X.W. Zhang, D. Hu, Y.G. Zhao, Improved memory characteristics of charge trap memory by employing double layered ZrO<sub>2</sub> nanocrystals and inserted Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, J. Appl. Phys. 120 (2016) 44502. doi:10.1063/1.4959606.
- [60] F. Chen, Y. Tan, L. Wang, Q.-M. Lu, H.-J. Ma, Oxygen ion-implanted optical channel waveguides in Nd : MgO : LiNbO<sub>3</sub> : fabrication, characterization and simulation, J. Phys. D. Appl. Phys. 40 (2007) 5824–5827. doi:10.1088/0022-3727/40/19/004.
- [61] B. Ziberi, F. Frost, B. Rauschenbach, Pattern transitions on Ge surfaces during low-energy ion beam erosion, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 173115. doi:10.1063/1.2199488.
- [62] J. Muñoz-García, L. Vázquez, R. Cuerno, J.A. Sánchez-García, M. Castro, R. Gago, Self-Organized Surface Nanopatterning by Ion Beam Sputtering, in: Towar. Funct. Nanomater., Springer US, New York, NY, 2009: pp. 323–398. doi:10.1007/978-0-387-77717-7\_10.
- [63] J. Lian, W. Zhou, Q.M. Wei, L.M. Wang, L.A. Boatner, R.C. Ewing, Simultaneous formation of surface ripples and metallic nanodots induced by phase decomposition and focused ion beam patterning, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 93112. doi:10.1063/1.2181203.
- [64] M. Teichmann, J. Lorbeer, B. Ziberi, F. Frost, B. Rauschenbach, Pattern formation on Ge by low energy ion beam erosion, New J. Phys. 15 (2013) 103029. doi:10.1088/1367-2630/15/10/103029.
- [65] T. Miyasaka, T. Yamauchi, T. Nagatomi, T. Kono, Ar cluster ion beam sputtering of InSb investigated by ToF-SIMS, Surf. Interface Anal. 46 (2014) 261–263. doi:10.1002/sia.5648.

- [66] T. Allmers, M. Donath, G. Rangelov, Pattern formation by erosion sputtering on GaSb: Transition from dot to ripple formation and influence of impurities, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 24 (2006) 582. doi:10.1116/1.2170100.
- [67] S.A. Mollick, D. Ghose, P.D. Shipman, R. Mark Bradley, Anomalous patterns and nearly defect-free ripples produced by bombarding silicon and germanium with a beam of gold ions, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 43103. doi:10.1063/1.4863342.
- [68] S. Facsko, T. Dekorsy, C. Koerdts, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt, H.L. Hartnagel, Formation of Ordered Nanoscale Semiconductor Dots by Ion Sputtering, *Science* (80-. ). 285 (1999). <http://science.sciencemag.org/content/285/5433/1551/tab-article-info> (accessed August 4, 2017).
- [69] O. El-Atwani, S.A. Norris, K. Ludwig, S. Gonderman, J.P. Allain, Ion beam nanopatterning of III-V semiconductors: consistency of experimental and simulation trends within a chemistry-driven theory, *Sci. Rep.* 5 (2015) 18207. doi:10.1038/srep18207.
- [70] B. Ziberi, F. Frost, B. Rauschenbach, Pattern transitions on Ge surfaces during low-energy ion beam erosion, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 173115. doi:10.1063/1.2199488.
- [71] Pattern formation on Si surfaces by low-energy ion beam erosion, (2011). [http://www.iom-leipzig.de/fileadmin/redaktion/pdf/Dissertationen/phd\\_thesis\\_Marina\\_Cornejo\\_sicher.pdf](http://www.iom-leipzig.de/fileadmin/redaktion/pdf/Dissertationen/phd_thesis_Marina_Cornejo_sicher.pdf) (accessed August 4, 2017).
- [72] A.G. Hernández, Y. Kudriavtsev, Bi<sub>m</sub><sup>+</sup> ion beam patterning of germanium surfaces at different temperatures and ion fluence, *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* 34 (2016) 61805. doi:10.1116/1.4967697.
- [73] T.M. Mayer, E. Chason, A.J. Howard, Roughening instability and ion-induced viscous relaxation of SiO<sub>2</sub> surfaces, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 1633–1643. doi:10.1063/1.357748.
- [74] S.C. and C.D. Navez M, Etude de l'attaque du verre par bombardement ionique, *J. Phys. Acad. Sci.* 254 (1962) 240.
- [75] C. Dais, H.H. Solak, Y. Ekinici, E. Müller, H. Sigg, D. Grützmacher, Ge quantum dot molecules and crystals: Preparation and properties, *Surf. Sci.* 601 (2007) 2787–2791. doi:10.1016/j.susc.2006.12.053.
- [76] İ. Tanyeli, L. Marot, D. Mathys, M.C.M. van de Sanden, G. De Temmerman, Surface modifications induced by high fluxes of low energy helium ions., *Sci. Rep.* 5 (2015) 9779. doi:10.1038/srep09779.
- [77] A. Maekawa, F. Okuyama, Nano and microcrystallites of gold grown by argon-ion bombardment, *Surf. Sci.* 481 (2001) L427–L432. doi:10.1016/S0039-6028(01)01047-0.
- [78] S. Huang, G. Ran, P. Lei, S. Wu, N. Chen, N. Li, Effect of Crystal Orientation on Self-Assembly Nanocones Formed on Tungsten Surface Induced by Helium Ion Irradiation and Annealing, *Nanomaterials.* 6 (2016) 210. doi:10.3390/nano6110210.
- [79] A. Wellner, R.E. Palmer, J.G. Zheng, C.J. Kiely, K.W. Kolasinski, Mechanisms of visible photoluminescence from nanoscale silicon cones, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 3294–3298. doi:10.1063/1.1448394.
- [80] P. Repo, J. Benick, V. Vähänissi, J. Schön, G. Von Gastrow, B. Steinhauser, M.C. Schubert, M. Hermle, H. Savin, N-type black silicon solar cells, *Energy Procedia.* 38 (2013) 866–871. doi:10.1016/j.egypro.2013.07.358.
- [81] A.B. Roy, A. Dhar, M. Choudhuri, S. Das, S.M. Hossain, A. Kundu, Black silicon solar cell: analysis optimization and evolution towards a thinner and flexible future., *Nanotechnology.* 27 (2016) 305302. doi:10.1088/0957-4484/27/30/305302.
- [82] V.N. Opegunov, S.Y. Mikheev, V.E. Yurasova, Y.A. Ryzhov, A.A. Khaidarov, I.I. Shkarban, Stages of surface erosion under ion irradiation, *Vacuum.* 82 (2007) 352–358. doi:10.1016/j.vacuum.2007.05.003.
- [83] R. Fechner, D. Flamm, W. Frank, A. Schindler, F. Frost, B. Ziberi, Ion beam assisted smoothing of optical surfaces, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 78 (2004) 651–654. doi:10.1007/s00339-003-2274-6.
- [84] E. Chason, T.M. Mayer, B.K. Kellerman, D.T. McIlroy, A.J. Howard, Roughening instability and evolution of the Ge(001) surface during ion sputtering, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 3040–3043. doi:10.1103/PhysRevLett.72.3040.
- [85] E. Doktorgrades, Mechanisms and Manipulation of Ion Beam Pattern Formation on Si ( 001 ) Sven Macko aus Duisburg, (2011).
- [86] W.W. Mullins, P.G. Shewmon, The kinetics of grain boundary grooving in copper, *Acta Metall.* 7 (1959) 163–170. doi:10.1016/0001-6160(59)90069-0.
- [87] S. Vauth, S.G. Mayr, Relevance of surface viscous flow, surface diffusion, and ballistic effects in keV ion smoothing of amorphous surfaces, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 75 (2007) 1–5. doi:10.1103/PhysRevB.75.224107.
- [88] W.L. Chan, E. Chason, Making waves: Kinetic processes controlling surface evolution during low energy ion sputtering, *J.*



- Appl. Phys. 101 (2007) 121301. doi:10.1063/1.2749198.
- [89] G. Carter, V. Vishnyakov, Roughening and ripple instabilities on ion-bombarded Si, *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 17647–17653. doi:10.1103/PhysRevB.54.17647.
- [90] R. Cuerno, A.-L. Barabasi, Dynamic Scaling of Ion-Sputtered Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 4746–4749. doi:10.1103/PhysRevLett.74.4746.
- [91] R. Fechner, D. Flamm, W. Frank, A. Schindler, F. Frost, B. Ziberi, Ion beam assisted smoothing of optical surfaces, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 78 (2004) 651–654. doi:10.1007/s00339-003-2274-6.
- [92] G. Carter, The effects of surface ripples on sputtering erosion rates and secondary ion emission yields, [http://oasc12039.247realmedia.com/RealMedia/ads/click\\_ix.ads/www.aip.org/pt/adcenter/pdfcover\\_test/L-37/949446391/x01/AIP-PT/JAP\\_ArticleDL\\_050317/PTBG\\_instrument\\_1640x440.jpg/434f71374e315a556e61414141774c75?x](http://oasc12039.247realmedia.com/RealMedia/ads/click_ix.ads/www.aip.org/pt/adcenter/pdfcover_test/L-37/949446391/x01/AIP-PT/JAP_ArticleDL_050317/PTBG_instrument_1640x440.jpg/434f71374e315a556e61414141774c75?x). (1998). doi:10.1063/1.369408.
- [93] P. Sigmund, A mechanism of surface micro-roughening by ion bombardment, *J. Mater. Sci.* 8 (1973) 1545–1553. doi:10.1007/BF00754888.
- [94] M. Paniconi, K.R. Elder, Stationary, dynamical, and chaotic states of the two-dimensional damped Kuramoto-Sivashinsky equation, *Phys. Rev. E.* 56 (1997) 2713–2721. doi:10.1103/PhysRevE.56.2713.
- [95] INFRA, NITRÓGENO HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD (HDS), Mexico, 2016.
- [96] R. García, R. Pérez, Dynamic atomic force microscopy methods, *Surf. Sci. Rep.* 47 (2002) 197–301. doi:10.1016/S0167-5729(02)00077-8.
- [97] M. Nonnenmacher, M.P. O’Boyle, H.K. Wickramasinghe, Kelvin probe force microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 2921–2923. doi:10.1063/1.105227.
- [98] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A.M. Baro, WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) 13705. doi:10.1063/1.2432410.
- [99] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930–933. doi:10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [100] V.L. Mironov, *The Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*, (2004) 98. doi:10.1016/B0-12-227410-5/00675-X.
- [101] H. Xie, C. Onal, S. Régnier, M. Sitti, *Atomic Force Microscopy Based Nanorobotics*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012. doi:10.1007/978-3-642-20329-9.
- [102] N. Jalili, K. Laxminarayana, A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences, *Mechatronics.* 14 (2004) 907–945. doi:10.1016/j.mechatronics.2004.04.005.
- [103] W. Melitz, J. Shen, A.C. Kummel, S. Lee, Kelvin probe force microscopy and its application, *Surf. Sci. Rep.* 66 (2011) 1–27. doi:10.1016/j.surfrep.2010.10.001.
- [104] T.K. Chini, D.P. Datta, S.R. Bhattacharyya, Ripple formation on silicon by medium energy ion bombardment, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 224004. doi:10.1088/0953-8984/21/22/224004.
- [105] S. Zhang, D. Zhao, *Aerospace materials handbook*, Taylor & Francis, 2013.
- [106] R.E. Honig, The Growth of Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS): A Personal View of Its Development, in: 1986: pp. 2–15. doi:10.1007/978-3-642-82724-2\_1.
- [107] Introduction, in: *Low-Energy Ion Irradiat. Solid Surfaces*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, n.d.: pp. 1–6. doi:10.1007/BFb0110694.
- [108] A.M. Belu, D.J. Graham, D.G. Castner, Time-of-flight secondary ion mass spectrometry: techniques and applications for the characterization of biomaterial surfaces., *Biomaterials.* 24 (2003) 3635–53. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12818535> (accessed August 4, 2017).
- [109] J.F. Watts, X-ray photoelectron spectroscopy, *Vacuum.* 45 (1994) 653–671. doi:10.1016/0042-207X(94)90107-4.
- [110] C.C. Chusuei, D.W. Goodman, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, in: *Encycl. Phys. Sci. Technol.*, 2003: pp. 921–938. doi:10.1016/B0-12-227410-5/00830-9.

- [111] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman spectroscopy : a practical approach*, J. Wiley, 2005.
- [112] G. Turrell, J. Corset, *Raman microscopy : developments and applications*, Elsevier/Academic Press, 1996.
- [113] T. Dieing, O. Hollricher, J. Toporski, *Confocal raman microscopy*, Springer, 2011.
- [114] R.L. Mccerry, *Raman spectroscopy in chemical bioanalysis.*, 2000. doi:10.1002/0471721646.
- [115] G. Turrell, J. Corset, *Raman microscopy : developments and applications*, Academic Press, 1996.
- [116] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 5815–5875. doi:10.1063/1.1368156.
- [117] P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, 4th Edition, (n.d.). <http://sites.ifi.unicamp.br/brum/files/2014/01/Semiconductors-Yu-Cardona.pdf> (accessed August 4, 2017).
- [118] E.F. Schubert, *Light-Emitting Diodes*, 2006. doi:<http://dx.doi.org/10.1017/CBO9780511790546>.
- [119] S.S. Mitra, *Physics of structurally disordered solids : [proceedings of the NATO Advanced Study Institute on the Physics of Structurally Disordered Solids, held on July 29-August 9, 1974]*, Plenum Press, 1976.
- [120] A. Prout, P.D. Tall, J. Rabier, Microstructures associated with stress relaxation around indentations in Y and Nd based melt textured ceramic superconductors, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 2451–2459. doi:10.1023/A:1017930015321.
- [121] M. Eckert, Max von Laue and the discovery of X-ray diffraction in 1912, *Ann. Phys.* 524 (2012) A83–A85. doi:10.1002/andp.201200724.
- [122] H. Cole, IUCr, Bragg’s law and energy sensitive detectors, *J. Appl. Crystallogr.* 3 (1970) 405–406. doi:10.1107/S0021889870006532.
- [123] B.W. BATTERMAN, H. COLE, Dynamical Diffraction of X Rays by Perfect Crystals, *Rev. Mod. Phys.* 36 (1964) 681–717. doi:10.1103/RevModPhys.36.681.
- [124] R.M. Bradley, P.D. Shipman, A surface layer of altered composition can play a key role in nanoscale pattern formation induced by ion bombardment, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 4161–4170. doi:10.1016/J.APSUSC.2011.07.003.
- [125] Y. Kudriavtsev, A. Hernandez, R. Asomoza, S. Gallardo, M. Lopez, K. Moiseev, SIMS depth profiling of “frozen” samples: In search of ultimate depth resolution regime, *Surf. Interface Anal.* (2016). doi:10.1002/sia.6067.
- [126] A. Dib, M. Msimanga, S. Mammeri, S. Ouichaoui, H. Ammi, C.A. Pineda-Vargas, Thermal spike model interpretation of sputtering yield data for Bi thin films irradiated by MeV 84Kr15+ ions, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 354 (2015) 235–239. doi:10.1016/J.NIMB.2014.10.030.
- [127] A.G. Hernandez and Yu. Kudriavtsev, Bim+ ion beam patterning of germanium surfaces at different temperatures and ion fluence, *J. Vacuum Sci. Technol.* 34 (2016) 61805. doi:10.1116/1.4967697.
- [128] D. Chowdhury, D. Ghose, Homoepitaxy of germanium by hyperthermal ion irradiation, *Vacuum.* 107 (2014) 23–27. doi:10.1016/J.VACUUM.2014.03.022.
- [129] X. Ou and S. Facsko, Crystalline nanostructures on Ge surfaces induced by ion irradiation, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 341 (2014) 13–16. doi:10.1016/J.NIMB.2013.11.043.
- [130] L. Bischoff, W. Pilz, B. Schmidt, Amorphous solid foam structures on germanium by heavy ion irradiation, *Appl. Phys. A.* 104 (2011) 1153–1158. doi:10.1007/s00339-011-6396-y.
- [131] D. Kaoumi, A.T. Motta, R.C. Birtcher, A thermal spike model of grain growth under irradiation, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 73525. doi:10.1063/1.2988142.
- [132] L.BischoffK.-H.HeinigB.SchmidtS.FacskoW.Pilz, Self-organization of Ge nanopattern under erosion with heavy Bi monomer and cluster ions, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 272 (2012) 198–201. doi:10.1016/J.NIMB.2011.01.064.
- [133] Y. Kudriavtsev, R. Asomoza, 18th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, in: *Sub-keV Ion Sputtering Is It Really “knock-On” Regime?*, Riva del Garda, Trentino, Italy ., n.d.
- [134] G. Höhler, *Springer Tracts in Modern Physics, Volume 47.*, Springer Berlin / Heidelberg, 1968.
- [135] T. JColla, Mu. Herbert, Au sputtering by cluster bombardment: A molecular dynamics study, *Nucl. Instruments Methods Phys.*

- Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 164–165 (2000) 687–696. doi:10.1016/S0168-583X(99)01110-6.
- [136] Mu. Herbert, Molecular-dynamics simulation of sputtering, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 122 (1997) 427–441. doi:10.1016/S0168-583X(96)00681-7.
- [137] H. Hsieh, T. Diaz de la Rubia, R.S. Averback, R. Benedek, Effect of temperature on the dynamics of energetic displacement cascades: A molecular dynamics study, Phys. Rev. B. 40 (1989) 9986–9988. doi:10.1103/PhysRevB.40.9986.
- [138] T.D. de la Rubia, R.S. Averback, H. Hsieh, R. Benedek, Molecular dynamics simulation of displacement cascades in Cu and Ni: Thermal spike behavior, J. Mater. Res. 4 (1989) 579–586. doi:10.1557/JMR.1989.0579.
- [139] T.D. de la Rubia, R.S. Averback, R. Benedek, W.E. King, Role of thermal spikes in energetic displacement cascades, Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1930–1933. doi:10.1103/PhysRevLett.59.1930.
- [140] A. V. Samartsev, A. Duvenbeck, A. Wucher, Sputtering of indium using Au m<sup>+</sup> projectiles: Transition from linear cascade to spike regime, Phys. Rev. B. 72 (2005) 115417. doi:10.1103/PhysRevB.72.115417.
- [141] M. Szymoński, A.E.D. Vries, Spikes in low energy sputtering of silver and gold, Phys. Lett. A. 63 (1977) 359–360. doi:10.1016/0375-9601(77)90930-6.
- [142] T. Mousel, W. Eckstein, H. Gnaser, Energy spectra of sputtered species under sub-keV ion bombardment: experiments and computer simulations, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 152 (1999) 36–48. doi:10.1016/S0168-583X(98)00976-8.
- [143] R. Böttger, K.-H. Heinig, L. Bischoff, B. Liedke, R. Hübner, W. Pitz, Silicon nanodot formation and self-ordering under bombardment with heavy Bi<sup>3+</sup> ions, Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett. 7 (2013) 501–505. doi:10.1002/pssr.201307127.
- [144] R. Böttger, A. Keller, L. Bischoff, S. Facsko, Mapping the local elastic properties of nanostructured germanium surfaces: from nanoporous sponges to self-organized nanodots, Nanotechnology. 24 (2013) 115702. doi:10.1088/0957-4484/24/11/115702.
- [145] R. Böttger, L. Bischoff, K.-H. Heinig, W. Pitz, B. Schmidt, From sponge to dot arrays on (100) Ge by increasing the energy of ion impacts, J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom. 30 (2012) 06FF12. doi:10.1116/1.4767269.
- [146] A. Karen, K. Okuno, F. Soeda, A. Ishitani, A study of the secondary-ion yield change on the GaAs surface caused by the O<sup>+</sup><sub>2</sub> ion-beam-induced rippling, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 9 (1991) 2247–2252. doi:10.1116/1.577303.
- [147] O. El-Atwani, S.A. Norris, K. Ludwig, S. Gonderman, J.P. Allain, Ion beam nanopatterning of III-V semiconductors: consistency of experimental and simulation trends within a chemistry-driven theory, Sci. Rep. 5 (2016) 18207. doi:10.1038/srep18207.
- [148] F. Frost, B. Ziberi, T. Höche, B. Rauschenbach, The shape and ordering of self-organized nanostructures by ion sputtering, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 216 (2004) 9–19. doi:10.1016/J.NIMB.2003.11.014.
- [149] L. Romano, G. Impellizzeri, M. V. Tomasello, F. Giannazzo, C. Spinella, M.G. Grimaldi, Nanostructuring in Ge by self-ion implantation, J. Appl. Phys. 107 (2010) 84314. doi:10.1063/1.3372757.
- [150] Z.K. Tang, G.K.L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films, [http://oasc12039.247realmedia.com/RealMedia/ads/click\\_ix.ads/www.aip.org/pt/adcenter/pdfcover\\_test/L-37/1946161146/x01/AIP-PT/Trek\\_APLArticleDL\\_091317/BANNER\\_AD\\_2015\\_2\\_darker.jpg/434f71374e315a556e61414141774c75?x](http://oasc12039.247realmedia.com/RealMedia/ads/click_ix.ads/www.aip.org/pt/adcenter/pdfcover_test/L-37/1946161146/x01/AIP-PT/Trek_APLArticleDL_091317/BANNER_AD_2015_2_darker.jpg/434f71374e315a556e61414141774c75?x). (1998). doi:10.1063/1.121620.
- [151] O. Pagès, J. Souhabi, V.J.B. Torres, A. V. Postnikov, K.C. Rustagi, Re-examination of the SiGe Raman spectra: Percolation/one-dimensional-cluster scheme and *ab initio* calculations, Phys. Rev. B. 86 (2012) 45201. doi:10.1103/PhysRevB.86.045201.
- [152] T. V. Torchynska, A.V. Hernandez, A.D. Cano, S. Jiménez-Sandoval, S. Ostapenko, M. Mynbaeva, Raman-scattering and structure investigations on porous SiC layers, J. Appl. Phys. 97 (2005) 33507. doi:10.1063/1.1840095.
- [153] Z.W. Xu, A.H.W. Ngan, W.Y. Hua, X.K. Meng, Visible photoluminescence of co-sputtered Ge–Si duplex nanocrystals, Appl. Phys. A. 81 (2005) 459–463. doi:10.1007/s00339-005-3278-1.
- [154] G. Kartopu, A. V. Sapelkin, V.A. Karavanskii, U. Serincan, R. Turan, Structural and optical properties of porous nanocrystalline Ge, J. Appl. Phys. 103 (2008) 113518. doi:10.1063/1.2924417.

- [155] C. Jing, C. Zhang, X. Zang, W. Zhou, W. Bai, T. Lin, J. Chu, Fabrication and characteristics of porous germanium films, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10 (2009) 65001. doi:10.1088/1468-6996/10/6/065001.
- [156] Y. Heqing, Y. Ruili, W. Xiuqin, W. Wenliang, Structure and photoluminescence of Ge nanoparticles with different sizes embedded in SiO<sub>2</sub> glasses fabricated by a sol-gel method, *J. Cryst. Growth.* 261 (2004) 549–556. doi:10.1016/J.JCRYSGRO.2003.08.081.
- [157] M.A. Seo, D.S. Kim, H.S. Kim, D.S. Choi, S.C. Jeoung, Formation of Photoluminescent Germanium Nanostructures by Femtosecond Laser Processing on Bulk Germanium: Role of Ambient Gases, *Opt. Express.* 14 (2006) 4908. doi:10.1364/OE.14.004908.
- [158] S. Facsko, T. Dekorsy, C. Koerdt, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt, H.L. Hartnagel, Formation of Ordered Nanoscale Semiconductor Dots by Ion Sputtering., *Science.* 285 (1999) 1551–1553. doi:10.1126/SCIENCE.285.5433.1551.
- [159] M.A. Makeev, R. Cuerno, A.-L. A Aszl O O Barab, Morphology of ion-sputtered surfaces, (n.d.). <http://barabasi.com/f/115.pdf> (accessed November 6, 2017).
- [160] R. Cuerno, H.A. Makse, S. Tomassone, S.T. Harrington, H.E. Stanley, Stochastic Model for Surface Erosion via Ion Sputtering: Dynamical Evolution from Ripple Morphology to Rough Morphology, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 4464–4467. doi:10.1103/PhysRevLett.75.4464.
- [161] A. Mahmood, A. Shaha, F.F. Castillon, L. Cota Araizab, J. Heiras, M. Yasin Akhtar Raja, M. Khizar, Surface analysis of GeC prepared by reactive pulsed laser deposition technique, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 547–550. doi:10.1016/J.CAP.2010.09.011.
- [162] M. Masafumi, M. Hideki, F. Tomohiro, O. Akio, S. Higashi, M. Seiichi, Characterization of chemical bonding features at metal/GeO<sub>2</sub> Interfaces by X-ray photoelectron spectroscopy, *Microelectron. Eng.* 88 (2011) 1549–1552. doi:10.1016/J.MEE.2011.03.032.
- [163] H. Tsuji, N. Arai, N. Gotoh, T. Minotani, K. Kojima, K. Adachi, H. Kotaki, T. Ishibashi, Y. Gotoh, J. Ishikawa, Germanium nanoparticles formed in silicon dioxide layer by multi-energy implantation and oxidation state of Ge atoms, *J. Phys. Conf. Ser.* 61 (2007) 1196–1201. doi:10.1088/1742-6596/61/1/236.
- [164] P.W. Li, H.K. Liou, E.S. Yang, S.S. Iyer, T.P. Smith, Z. Lu, Formation of stoichiometric SiGe oxide by electron cyclotron resonance plasma, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 3265–3267. doi:10.1063/1.106714.
- [165] I.H. Wilson, The effects of self- ion bombardment (30–500 keV) on the surface topography of single- crystal germanium, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 1698–1705. doi:10.1063/1.331636.
- [166] B.R. Appleton, O.W. Holland, J. Narayan, O.E. Schow, J.S. Williams, K.T. Short, E. Lawson, Characterization of damage in ion implanted Ge, *Appl. Phys. Lett.* 41 (1982) 711–712. doi:10.1063/1.93643.
- [167] L. Tiecheng, D. Shaobo, H. Qiang, Z. Songbao, A. Zhu, D. Yanmin, Z. Sha, W. Qiangmin, W. Lumin, Ge nano-layer fabricated by high-fluence low-energy ion implantation, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 250 (2006) 183–187. doi:10.1016/J.NIMB.2006.04.105.
- [168] S.L. Shinde, K.K. Nanda, Thermal oxidation strategy for the synthesis of phase-controlled GeO<sub>2</sub> and photoluminescence characterization, *CrystEngComm.* 15 (2013) 1043–1046. doi:10.1039/C2CE26721G.
- [169] A. Trukhin, M.Kink, Y.Maksimov, J.Jansons, R.Kink, Luminescence of GeO<sub>2</sub> glass, rutile-like and  $\alpha$ -quartz-like crystals, *J. Non. Cryst. Solids.* 352 (2006) 160–166. doi:10.1016/J.JNONCRYSOL.2005.11.027.
- [170] Y. Maeda, Visible photoluminescence from nanocrystallite Ge embedded in a glassy SiO<sub>2</sub> matrix: Evidence in support of the quantum-confinement mechanism, *Phys. Rev. B.* 51 (1995) 1658–1670. doi:10.1103/PhysRevB.51.1658.
- [171] M.Zacharias, P.M.Fauchet, Light emission from Ge and GeO<sub>2</sub> nanocrystals, *J. Non. Cryst. Solids.* 227–230 (1998) 1058–1062. doi:10.1016/S0022-3093(98)00241-5.
- [172] A. Pérez-Rodríguez, O. González-Varona, B. Garrido, P. Pellegrino, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie, White luminescence from Si<sup>+</sup> and C<sup>+</sup> ion-implanted SiO<sub>2</sub> films, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 254–262. doi:10.1063/1.1578172.
- [173] M. Ding, S. Yin, D. Chen, J. Zhong, Y. Ni, C. Lu, Z. Xu, Z. Ji, Hexagonal NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> nano/micro-structures: Controlled hydrothermal synthesis and morphology-dependent upconversion luminescence, *Appl. Surf. Sci.* 333 (2015) 23–33. doi:10.1016/j.apsusc.2015.01.240.
- [174] M. Ding, Wei Wang, Yingjie Zhou, Chunhua Lu, Yaru Ni, Zhongzi Xu, Facile in situ synthesis of 2D porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/P25(N) heterojunction with enhanced quantum effect for efficient photocatalytic application, *J. Alloys Compd.* 635 (2015) 34–40. doi:10.1016/J.JALLCOM.2015.02.111.

- [175] M. Ding, D. Chen, S. Yin, Z. Ji, J. Zhong, Y. Ni, C. Lu, Z. Xu, Simultaneous morphology manipulation and upconversion luminescence enhancement of  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> microcrystals by simply tuning the KF dosage, *Sci. Rep.* 5 (2015) 12745. doi:10.1038/srep12745.
- [176] M. Ding, Yaru Ni, Y. Song, L. XiaoXia, T. Cui, D. Chen, Z. Ji, F. Xu, C. Lu, Z. Xu, Li<sup>+</sup> ions doping core-shell nanostructures: An approach to significantly enhance upconversion luminescence of lanthanide-doped nanocrystals, *J. Alloys Compd.* 623 (2015) 42–48. doi:10.1016/J.JALLCOM.2014.10.089.
- [177] A. Macková, P. Malinský, A. Jagerová, Z. Sofer, K. Klímová, D. Sedmidubský, M. Pristovsek, M. Mikulics, J. Lorinčík, R. Böttger, S. Akhmadaliev, Structural and optical properties of Gd implanted GaN with various crystallographic orientations, *Thin Solid Films.* 638 (2017) 63–72. doi:10.1016/J.TSF.2017.07.036.
- [178] A.G. Hernández, Y. Kudriavtsev, S. Gallardo, M. Avendaño, R. Asomoza, Formation of self-organized nano-surfaces on III-V semiconductors by low energy oxygen ion bombardment, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 37 (2015). doi:10.1016/j.mssp.2015.02.074.
- [179] L. Romano, G. Impellizzeri, L. Bosco, F. Ruffino, M. Miritello, M.G. Grimaldi, Nanoporosity induced by ion implantation in deposited amorphous Ge thin films, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 113515. doi:10.1063/1.4725427.
- [180] R. Böttger, K.-H. Heinig, L. Bischoff, B. Liedke, S. Facsko, From holes to sponge at irradiated Ge surfaces with increasing ion energy—an effect of defect kinetics?, *Appl. Phys. A.* 113 (2013) 53–59. doi:10.1007/s00339-013-7911-0.
- [181] M. Peng, Y. Li, J. Gao, D. Zhang, Z. Jiang, X. Sun, Electronic Structure and Photoluminescence Origin of Single-Crystalline Germanium Oxide Nanowires with Green Light Emission, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 11420–11426. doi:10.1021/jp201884y.
- [182] S. Vadavalli, S. Vallygatta, B. Neelamraju, M.H. Dar, A. Chiasera, M. Ferrari, N.R. Desai, Optical properties of germanium nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in acetone, *Front. Phys.* 2 (2014) 57. doi:10.3389/fphy.2014.00057.
- [183] R. Al-Salman, S.Z. El Abedin, F. Endres, Electrodeposition of Ge, Si and SixGe1-x from an air- and water-stable ionic liquid, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 4650. doi:10.1039/b806996b.
- [184] J.P. Biersack, W. Eckstein, Sputtering studies with the Monte Carlo Program TRIM.SP, *Appl. Phys. A Solids Surfaces.* 34 (1984) 73–94. doi:10.1007/BF00614759.