



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD ZACATENCO

PROGRAMA DE DOCTORADO EN NANOCIENCIAS Y
NANOTECNOLOGÍA

**Preparación de superficies nano-estructuradas por
las técnicas de litografía con nano-esferas e
irradiación iónica y el estudio de sus aplicaciones
opto-electrónicas**

TESIS

Que presenta

Carmen Cecilia Salinas Fuentes

Para obtener el grado de

DOCTORA EN NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

Directores de la Tesis:

Dr. Iouri Koudriavtsev

Dr. Juan Carlos Cheang Wong

Ciudad de México

Febrero, 2022

*Dedicado a
mi familia*

Agradecimientos

Al posgrado en Nanociencias y Nanotecnología y al CINVESTAV por darme la oportunidad de realizar mi posgrado. A la Sección de Electrónica del Estado Sólido del CINVESTAV y al Instituto de Física de la UNAM por permitirme el uso de sus instalaciones para la elaboración de la tesis.

A CONACyT, por el apoyo de la beca de doctorado y al proyecto IN-100819 de la DGAPA-UNAM por el apoyo recibido.

A mis asesores, el Dr. Yuriy Kudriavtsev y el Dr. Juan Carlos Cheang-Wong, por la gran ayuda brindada en la elaboración de mi tesis. Gracias por la paciencia, las enseñanzas y la disposición brindada en todo momento.

A los miembros de mi comité, la Dra. Alicia Oliver y Gutiérrez, el Dr. Yasuhiro Matsumoto Kuwabara, el Dr. Ciro Falcony Guajardo y el Dr. Salvador Gallardo Hernández, por haberse tomado el tiempo de revisar mi trabajo de tesis y por sus contribuciones.

A la M. en C. María Georgina Ramírez Cruz y al Ing. Miguel Ángel Avendaño Ibarra, por la ayuda y consejos brindados con el uso del AFM y el Raman. Al M. en C. Adolfo Tavera Fuentes, por las mediciones de difracción de rayos X. Al Dr. Alvaro Ángeles Pascual, por la ayuda con la preparación de las muestras en el FIB.

Al Laboratorio Central de Microscopía del IF-UNAM. Al Fís. Roberto Hernández Reyes, al Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa y al Dr. Carlos Magaña Zavala, por su ayuda con las mediciones en SEM y TEM. Al M. en C. Juan Gabriel Morales Morales y al Arq. Diego Quiterio Vargas, por la ayuda con la preparación de las muestras.

A mis amigos y compañeros, José Miguel, Santiago, Deyanira,

AGRADECIMIENTOS

Erick, Marlene, Ingrid, Mayra, Griselda, Briseida, Delia y en especial a la Dra. Angélica Hernández Zanabria, por toda la gran ayuda que me brindaste.

A mis padres y hermanos por su cariño y apoyo incondicional. A Alessandro Bravetti Forti, gracias por estos fantásticos años y por ayudarme a crecer y dar lo mejor de mí. A mis hermosos sobrinos por esos bellos momentos compartidos.

Abstract

This work focuses on the systematic study of the formation of nanostructured surfaces of various materials, by applying techniques based on the use of lithographic masks as well as maskless methods. In the case where a mask is used, we employ the techniques of thermal evaporative patterning and plasma etching. In the case of the use of maskless methods for the formation of nanostructured surfaces, we employ low-energy ion beams (0.5 keV - 30 keV). Then, we study thoroughly the formation of nano-clusters and nano-pores in the near-surface layer as a result of the ion implantation and post implantation annealing, and the ordered relief formed during the sputtering process (high doses ion irradiation).

For the methods using a lithographic mask, the two most important results of this study are: the formation of ordered arrays of gold (Au) nanopyrramids on the surface of the silicon substrates by means of thermal evaporation using an electron gun, and the formation of nanostructured DLC (diamond-like carbon) by plasma etching. The Au nanopyrramids were functionalized with the Rhodamine 6G molecule and we obtained the amplification of the Raman signal of the molecule, or Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). This effect is due to the surface plasmon resonance of the metallic nanoparticles (NPs), which causes an increase of the electric field near the NPs, leading to an increase of the Raman signal of the molecule. These features make such ordered arrays of metallic nanostructures excellent candidates in order to develop very precise sensors for the detection of low-concentration biomolecules. On the other hand, the morphology of the DLC nanostructures was studied in detail to establish the

optimal times for plasma etching in order to obtain surface nano-antennas, which are known to be efficient electron sources for field-effect cathodes.

For the maskless methods, the most important result is the formation of porous layers on various semiconductors by ion implantation. We used ions of Ge and Si on GaAs substrates, ions of Al, Sb, In, O₂ and Fe on Si substrates and ions of In on substrates of GaSb, GaAs and Si respectively. In this context, the formation of porous layers has been reported previously by several authors. The relevance of the present work is the fact that a systematic study has been carried out on the formation of such layers and it has been demonstrated that they present nanostructure: the pore surface is formed by nanocrystals of different sizes. This in turn explains the photoluminescence spectra obtained for all the porous layers considered, all of them presenting an almost white light spectrum.

Based on our results, we further developed a phenomenological model of the formation of the nanopores in the near-surface layer during the ion implantation, and of the merging of the nanopores to form bigger pores. This phenomenological model is based on the hypothesis of the existence of a new regime of ion-solid interaction, called thermal spot, in which local melts (or quasi-liquids) are formed by collision cascades during the first picosecond. After tens of picoseconds, such regions cool down and surface nanodots and subsurface pores are formed. Based on this proposed model, it was possible to explain for the first time the formation of surface reliefs such as holes, pits, nanodots and sponge-like surfaces that have been observed in this work and in other investigations.

The precise control of the methods used in this work makes them very promising tools in order to create different nanostructures for several applications. Our results show some appealing perspectives for the use of nanostructured surfaces in optoelectronics, where metallic NPs can be used as sensors for detecting various molecules of interest. The nanostructured DLC can be used as cold cathode, and the porous layers and the nanocrystal layers obtained by implantation are useful as light-absorbing layers in solar cells as well as white light-emitting materials.

Resumen

El trabajo se centra en el estudio sistemático de la formación de superficies nanoestructuradas de diversos materiales, tanto por métodos basados en el uso de máscaras litográficas como por métodos sin máscara. En el caso de utilizar máscaras, se emplean el método del depósito por evaporación térmica y el grabado con plasma a través de la máscara. Para el método de la formación de superficies nanoestructuradas sin máscara, se utilizaron haces de iones de baja energía (0.5 keV - 30 keV). Luego se estudió sistemáticamente la formación de nano-clústeres y nano-poros en la capa superficial como resultado de la implantación de iones y del recocido, y el relieve ordenado formado en el proceso de pulverización iónica o sputtering (alta dosis de irradiación iónica).

En el caso de los métodos con máscara litográfica, los resultados más importantes de este estudio fueron dos: la obtención de un arreglo ordenado de nanoestructuras piramidales de oro (Au) sobre la superficie de sustratos de silicio mediante evaporación térmica usando un cañón de electrones, y la formación de DLC (diamond-like carbon) nanoestructurado por el grabado con plasma. Las nanopirámides de Au se funcionalizaron con la molécula de Rodamina 6G y se logró obtener la amplificación de la señal Raman proveniente de la molécula, o efecto SERS. Este efecto es debido a la resonancia del plasmón de superficie de las nanopartículas (NPs) metálicas, el cual induce un aumento del campo eléctrico alrededor de las NPs (efecto de campo cercano), que a su vez provoca un aumento de la señal Raman de la molécula. Estas características hacen de estos arreglos ordenados de nanoestructuras metálicas excelentes candidatos para desarrollar sensores muy sensibles basados en la espectroscopía Raman-SERS para

la detección de biomoléculas en muy bajas concentraciones. Por otra parte, a las nanoestructuras de DLC obtenidas se les hizo un estudio morfológico detallado, para así establecer los tiempos óptimos de grabado con plasma para obtener nano-antenas superficiales, que se sabe son fuentes de electrones eficientes para cátodos de efecto de campo.

En el caso de los métodos sin máscara litográfica, el resultado más importante fue la formación de superficies porosas en varios semiconductores por implantación iónica. Se usaron iones de Ge, Si sobre sustratos de GaAs, iones de Al, Sb, In, O₂ y Fe sobre sustratos de Si e iones de In sobre sustratos de GaSb, GaAs y Si. La formación de capas porosas ya ha sido reportada por varios autores. En este trabajo se realizó un estudio sistemático de la formación de tales capas y se demostró que tienen una nanoestructuración: la superficie de los poros está formada por nanocristalitos de diferentes tamaños. Esto explica los espectros de fotoluminiscencia observados en el trabajo para todas las superficies porosas obtenidas, que presentan un espectro cercano a la luz blanca.

Como resultado del análisis de los datos obtenidos, hemos desarrollado un modelo fenomenológico de la formación de nanoporos en la capa cercana a la superficie durante la implantación de iones y la integración de nano-poros en poros más grandes. Este modelo fenomenológico se basa en la suposición de un nuevo régimen de interacción ion-sólido llamado punto térmico (thermal spot), en el que se forman zonas fundidas locales (o cuasilíquidos) a partir de cascadas de colisión durante el primer picosegundo. El enfriamiento de estas regiones en decenas de picosegundos conduce a la formación de nano-puntos superficiales y poros subsuperficiales. Sobre la base del modelo propuesto, fue posible por primera vez explicar la formación de relieves superficiales en forma de hoyos (holes, pits), nano-puntos (nanodots) y superficie tipo esponja (sponge-like) observados en este trabajo y en otras investigaciones.

El control de los métodos utilizados en este trabajo hace que éstos sean herramientas muy prometedoras para crear varias estructuras para diversas aplicaciones. Los resultados que se obtuvieron muestran las perspectivas interesantes del uso de su-

perfiles nanoestructuradas en opto-electrónica, donde las NPs metálicas pueden ser utilizadas como detectores de diversas moléculas de interés. El DLC nanoestructurado puede usarse como cátodo frío, y las capas porosas y las capas con nanocristales obtenidos por implantación sirven como capas absorbentes de luz en celdas solares y como material emisor de luz blanca.

Objetivos

Fabricación de diversas superficies nanoestructuradas tanto por métodos basados en el uso de máscaras litográficas como por métodos sin máscara y caracterización de sus propiedades morfológicas y opto-electrónicas.

Objetivos particulares

- a) Estudio sistemático de la formación de micro y nanoestructuras periódicas en la superficie de semiconductores y otros materiales en el proceso de micro y nano litografía utilizando varias máscaras (microesferas de óxido de silicio y nanopuntos metálicos) y diferentes modos de obtención de las estructuras (evaporación térmica y grabado con plasma).
- b) Estudio de las respuestas ópticas que presenta la molécula de Rodamina 6G al interactuar con las superficies nanoestructuradas (arreglos ordenados de nanopirámides) obtenidas por el método con máscara litográfica en combinación con evaporación térmica (estudio del efecto SERS).
- c) Obtención de DLC nanoestructurado haciendo uso de la litografía en combinación con el grabado con plasma de oxígeno.
- d) Estudio de las peculiaridades del modo de interacción de iones de baja energía (0.5 keV - 30 keV) con muestras semiconductoras a altas dosis de irradiación.

- e) Estudio sistemático de la formación de capas nanoestructuradas cerca de la superficie de semiconductores tras la implantación de iones de baja energía.
- f) Análisis estructural, químico y óptico de las nanoestructuras formadas en la superficie de la muestra irradiada.
- g) Desarrollo de un modelo físico de la formación de capas porosas en semiconductores irradiados con iones de baja energía a media o alta dosis.
- h) Desarrollo de un modelo físico de la formación de relieves nanoestructurados en la superficie de semiconductores irradiados con iones de baja energía a alta dosis.

Índice general

Agradecimientos	III
Abstract	V
Resumen	VII
Objetivos	XI
Introducción	1
1. Marco teórico	5
1.1. Litografía	5
1.1.1. Litografía con Micro y Nanoesferas	6
1.1.2. Litografía de sombra	10
1.1.3. Grabado con plasma	11
1.2. Amplificación de la señal Raman	13
1.2.1. Dispersión Raman	13
1.2.2. Resonancia del plasmón	16
1.2.3. SERS	18
1.3. Irradiación de haces de iones	20
1.3.1. Ión-sólido	21
1.4. Patrones nanoestructurados	24
1.4.1. Erosión superficial	27
1.4.2. Modelo lineal de Bradley-Harper	30
1.4.3. Implantación de iones	32
1.5. Descripción del trabajo	35
2. Desarrollo experimental	39
2.1. Introducción	39
2.2. Litografía con nanoesferas	40
2.2.1. Síntesis de las partículas de sílice	40
2.2.2. Máscara litográfica	41
2.2.3. Nanoestructuras piramidales de Au	42

2.2.4. SERS	44
2.3. DLC nanoestructurado	45
2.4. Irradiación de iones	46
2.5. Caracterización de las muestras	47
2.5.1. SIMS	49
2.5.2. SEM	50
2.5.3. AFM	51
2.5.4. Raman	53
2.5.5. PL	54
2.5.6. TEM	54
3. Resultados y análisis de datos	57
3.1. Introducción	57
3.2. Litografía con nanoesferas	58
3.2.1. Máscaras litográficas	58
3.2.2. NPsAu Piramidales	60
3.2.3. SERS	70
3.2.4. Análisis de las NPsAu piramidales	74
3.2.5. Formación de DLC nanoestructurado usando nanopartículas de Au como máscara.	76
3.2.6. Análisis de las nanoestructuras de DLC-Au	83
3.3. Formación de semiconductores nanoestructurados por irradiación de iones	84
3.3.1. Sustratos implantados sin formación de nano- estructuras	84
3.3.2. Formación de GaAs poroso	86
3.3.3. Formación de Si poroso	94
3.3.4. FeSi ₂	101
3.3.5. Formación de GaSb tipo esponja	106
3.3.6. Análisis de la irradiación de iones	108
3.3.7. Efectos no-lineales en la interacción ión-sólido: Modelo de puntos térmicos	111
4. Conclusiones	115
A. Trabajo a futuro	119
B. Pérdida de energía del ión implantado	121

C. Artículos publicados en revistas indexadas	127
Bibliografía	129

Introducción

Ya desde los años 50 del siglo pasado el propio Richard Feynman, en su famosa platica “There’s plenty of room at the bottom”, consideraba que el desarrollo a escalas pequeñas seria el futuro para la ciencia [1]. Hoy en día los materiales con dimensiones nanométricas han cobrado una gran importancia por las aplicaciones tan variadas y diversas en las ciencias médicas, físicas, biológicas y tecnológicas. Tan es así que en la actualidad existe una rama de la ciencia dedicada al estudio de las nanoestructuras, la nanociencia, la cual nos explica cómo las propiedades de los materiales pueden cambiar al presentar dimensiones nanométricas [2].

Debido a lo anterior, el estudio de métodos físico-químicos que tengan el rigor de ofrecer técnicas repetibles y confiables para la fabricación de dichas nanoestructuras ha sido de gran interés en los últimos años. Es por ello que en la actualidad se tiene una gran variedad tanto de técnicas químicas como físicas para el desarrollo de nanoestructuras, como pirólisis, depósito químico en fase vapor (CVD), diversas litografías, síntesis por haz de iones (IBS), depósito por láser pulsado, entre otras.

Una de las técnicas que ha tenido gran aplicación para la fabricación de nanoestructuras es la litografía [3]. Esta técnica consiste en colocar una máscara sobre el sustrato que dará el patrón para la obtención de las nanoestructuras. Existen varios tipos de litografía, como litografía óptica (OL), litografía por haz de electrones (EBL), litografía por nanoesferas (NSL) o litografía de sombra (SSL). Estas ultimas han mostrado una gran versatilidad en la fabricación a bajo costo de arreglos ordenados de partículas nanométricas, ya que hacen uso de las dos principales rutas para la

fabricación a nanoescala, los enfoques top-down y bottom-up [4], permitiendo construir estructuras complejas a partir de partículas simples y arreglos ordenados. Además, en combinación con la litografía de sombra se puede variar los tamaños de las nanoestructuras usando el mismo patrón. La litografía por nanoesferas ha demostrado buena eficiencia para obtener NPs metálicas al evaporar en el patrón diseñado elementos como el Au, Ag o Cu. Las NPs metálicas han tomado gran notoriedad en los últimos años debido a sus aplicaciones tan diversas que van desde tratamiento para el cáncer y catálisis, hasta electrones “calientes” para energía renovable y sensores SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy), entre otros [5]. Esta versatilidad radica en el efecto de oscilación electrónica coherente, conocida como la resonancia del plasmón de superficie (SPR), que son capaces de sostener las NPs metálicas al ser excitadas [6]. Por ello en este trabajo, con ayuda de la técnica de litografía por nanoesferas, se pretende la fabricación de arreglos ordenados de nanopartículas metálicas de Au para su posible aplicación como sustratos SERS.

Si bien la litografía óptica, con electrones o con rayos X son técnicas muy confiables, existe un límite debido al tamaño característico de las mascarillas, que las hace muy costosas, por eso resulta conveniente considerar otras técnicas de menor costo para la obtención de estructuras nanométricas que no involucren el uso de máscaras, como por ejemplo la irradiación con haces de iones [7]. Con esta técnica se ha podido obtener una gran variedad de relieves tanto por la erosión de los iones sobre la superficie del blanco o por las nanoestructuras formadas en la matriz del sustrato por la implantación de los iones.

Esta técnica ha demostrado gran eficiencia para obtener patrones nanoestructurados, aunque aun faltan modelos que puedan describir del todo los resultados encontrados hasta ahora. Dependiendo de las condiciones experimentales y la forma en la que el ion interactúa con el blanco se han podido obtener desde puntos cuánticos, conos, ondas, así como capas porosas y nanocristales embebidos en otros materiales. Las características de los defectos que se han podido obtener (patrones nanoestructurados), ya sea por erosión o por implantación, no han sido fáciles de englobar [8]. Además en un inicio, la irradiación de iones se

centra en el rango de medias a altas energías, sin embargo en la actualidad la irradiación a bajas energías ha dado buenos resultados sobre todo en sustratos semiconductores. La formación de nanoestructuras cercanas a la superficie del sustrato es de gran interés para su aplicación como dispositivos opto-electrónicos. Por lo que la descripción de un modelo de interacción ion-sólido a bajas energías también es importante de discutir [9]. En este trabajo se utilizará la técnica de irradiación con haces de iones a bajas energías con el objetivo de obtener patrones nanoestructurados sobre diversos sustratos.

El interés de este trabajo se centra en obtener estructuras superficiales a dimensiones nanométricas en sustratos semiconductores como el silicio, GaAs y GaSb, estudiar sus morfologías y sus propiedades opto-electrónicas y tratar de dar un modelo que explique la morfología encontrada.

En el capítulo 1 se describe la base teórica de los modelos que se utilizarán para el desarrollo de superficies nanoestructuradas, así como la descripción de los relieves superficiales. En el capítulo 2 se explica con detalle el desarrollo experimental, las condiciones de las que se partió para obtener tales resultados y se describen también las técnicas analíticas usadas para estudiarlas. En el capítulo 3 se exponen los resultados encontrados con cada técnica y se hace una descripción y análisis de las propiedades de estas nanoestructuras. Finalmente, en el capítulo 4 se presentan las conclusiones de este trabajo.

Capítulo 1

Marco teórico

En este capítulo se abordan los conceptos básicos de la teoría que describe la litografía por evaporación térmica y por grabado con plasma, la descripción del tipo de estructuras que podemos obtener con ésta y al modificarla con la litografía de sombra. También se describen los conceptos básicos de la irradiación con haces de iones, la interacción ion-sólido y los relieves que se han podido obtener a través de esta técnica.

1.1. Litografía

La litografía es un método que consiste en diseñar un patrón sobre una superficie, el cual dará origen al dispositivo o nanoestructura deseada sobre el sustrato. A pesar de ser una tecnología compleja se han logrado obtener nanoestructuras ordenadas con buena versatilidad. Además, con los avances de la ciencia de los materiales, se han logrado sintetizar diferentes tipos de materiales, lo que ha permitido crear una gran variedad de máscaras, por ejemplo polímeros, poliestirenos y películas inorgánicas, y por ende patrones nanométricos diferentes [10].

Existen diferentes variantes de la litografía que dependen del tipo de máscara que se usa para obtener el patrón de nanoestructuras. Esta diversificación también ha visto una mejora con el avance en las técnicas de haces de electrones o iones enfocados, al dar grabados nanométricos cada vez más precisos y

confiables. Algunas de las litografías más usadas son: la Fotolitografía, la Litografía con rayos X, la Litografía con electrones (e-beam lithography), entre otras [11].

La litografía consiste en una secuencia de pasos que inicia desde la limpieza, la aplicación de la máscara, la exposición del patrón a diversas condiciones de irradiación, el revelado y la inspección. De las dos rutas que existen para la elaboración de nanoestructuras, Top-Down y Bottom-Up, la litografía se considera como un enfoque mixto, ya que hace uso de ambos métodos para lograr el crecimiento de nanoestructuras. Ambos enfoques son de gran utilidad en la industria como la Nanoelectrónica o la Nanofotónica ya que en los actuales métodos de fabricación al menos en una parte de su ensamblaje se necesita el diseño de un patrón litográfico [4, 12].

1.1.1. Litografía con Micro y Nanoesferas

Una de las técnicas litográficas más usadas en la investigación debido a su mecanismo de elaboración relativamente sencillo, de bajo costo y que ha logrado obtener grabados en grandes superficies tanto de vidrio como silicio es la Litografía con Nanoesferas (NSL, Nanosphere lithography). La litografía con nanoesferas utiliza partículas esféricas coloidales de tamaño nano o micro que pueden ser de polímeros o latex dispuestas en un patrón compacto y de tamaño monodisperso. En combinación con las técnicas de evaporación o irradiación de iones, el patrón mostrado por las nanoestructuras corresponde al de la máscara litográfica [13].

La litografía por nanoesferas tuvo su inicio a principios de los 80's cuando Fischer y Zingsheim propusieron por primera vez ensamblar esferas para obtener patrones litográficos [14]. Sin embargo fueron Deckman y Dunsmuir en 1982 los que usaron por primera vez partículas esféricas coloidales para crear patrones litográficos que cubrieran mayor superficie [15]. Ya en los años 90's, Van Duyne y Hulteen [16] hicieron uso ampliamente de esta técnica para la formación de nanoestructuras a la cual este grupo le denomina Litografía por nanoesferas, como se le conoce actualmente, además de usar una variedad de sustratos y ma-

teriales para evaporar en los patrones. También usaron métodos como el hand coating (goteo) y spin coating para depositar las esferas de poliestireno sobre los sustratos, lo que logró obtener arreglos periódicos de las esferas en una monocapa con empaquetado compacto en una mayor área. Finalmente, estos autores introdujeron también unas mejoras de los métodos para obtener esferas más homogéneas [17].

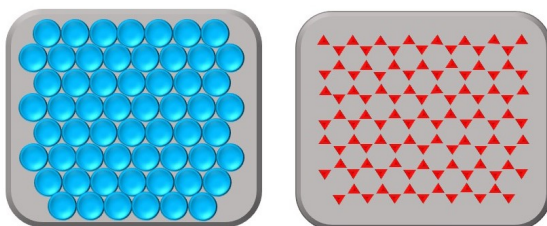


Figura 1.1: Representación gráfica de las esferas empaquetadas que forman la máscara y los intersticios entre éstas que dan origen al patrón de las nanoestructuras.

La litografía con nanoesferas consiste en recubrir un sustrato con un arreglo periódico y extenso de partículas esféricas (coloides o poliestireno) en una disposición en monocapa (o bi-capa, según la configuración que se desee estudiar), Fig. 1.1, a la cual se le conoce como máscara litográfica y es la que nos da el patrón de las estructuras a obtener. Como las partículas esféricas siempre se auto-ensamblan en un empaquetado hexagonal cerrado por condiciones de mínima energía, los intersticios, es decir, los espacios vacíos que se obtienen cuando se empaquetan las partículas, tienen forma de pirámide de base triangular con dimensiones homogéneas [18, 19]. Por lo que al depositar algún material sobre este tipo de máscara litográfica se obtendrán nanopirámides, las cuales estarán dispuestas sobre el sustrato siguiendo un arreglo hexagonal y su tamaño dependerá del diámetro de las partículas esféricas usadas. Cada nano-pirámide ocupará la esquina de un hexágono con dimensión equivalente al diámetro de las esferas usadas para formar la máscara.

Obtener partículas homogéneas es indispensable para lograr un buen arreglo con intersticios de dimensiones homogéneas. Con esferas de diferentes tamaños, aunque se fabriquen más-

caras compactas en monocapa los espacios entre las esferas no tendrán las mismas dimensiones y por ende las nanoestructuras no tendrán dimensiones homogéneas. La síntesis de las partículas esféricas monodispersas es un punto importante que se debe tener siempre presente en este método [20]. Para disminuir la formación de defectos en el empaquetado se usa la técnica de spin coating, con la cual se han logrado obtener regiones en monocapa de las partículas esféricas con el empaquetado hexagonal mucho más extensas. El spin coating es una técnica para elaborar películas delgadas uniformes en sustratos planos [21]. Consiste en aplicar una fuerza centrífuga mediante el giro a grandes revoluciones de un líquido (la disolución coloidal) depositado sobre un sustrato para hacer que el fluido se extienda y el exceso se desplace fuera del borde del sustrato, Fig 1.2. Una segunda etapa de giro se realiza para que el solvente que contiene el coloide se evapore [22]. Se ha observado que al aplicar una alta velocidad de rotación se obtienen grandes áreas ordenadas y empaquetados hexagonales [23].

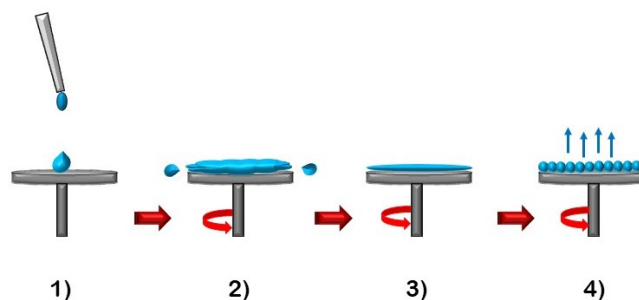


Figura 1.2: Etapas que sufre la solución coloidal para obtener la película delgada: 1) Se deposita la solución coloidal, 2) se distribuye y elimina el exceso de solución, c) formación de la película delgada, d) evaporación del solvente.

La litografía por nanoesferas se divide en dos etapas [24], Fig. 1.3. La primera etapa consiste en la síntesis de las esferas coloidales y la elaboración de la máscara litográfica, Fig 1.3a. Independientemente del material del cual estén hechas las partículas esféricas, es importante estudiar la distribución de tamaño de las partículas obtenidas por la síntesis. La limpieza del sustrato

es también un paso indispensable antes de iniciar con el depósito del coloide y finalmente analizar los tiempos y velocidad de giro que se utilizarán para el depósito con el fin de obtener la mejor configuración en una área extensa del sustrato [25]. Se ha observado que cuando el disolvente comienza a evaporarse surgen fuerzas capilares que unen a las partículas provocando su auto-ensamblaje, lo que puede provocar regiones con agregados y otras con vacíos [26]. El control de la humedad y la temperatura son otros factores a considerar el proceso de formación de la máscara [27]. Mientras que el spin coating esté distribuyendo el coloide por fuerza centrífuga sobre el sustrato, se debe mantener una humedad y temperatura que provoquen una baja evaporación hasta que este proceso termine. Distribuido el coloide se puede evaporar el solvente remanente, obteniendo así la máscara litográfica.

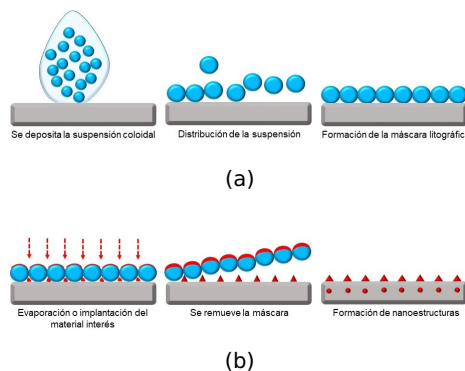


Figura 1.3: Esquema de las etapas que se siguen en la elaboración de las nanoestructuras con la Litografía por nanoesferas. a) Se describe la primera etapa y b) la segunda etapa.

La segunda etapa es introducir el material del cual se desea obtener las nanoestructuras, ya sea por evaporación o implantación de iones y luego remover las esferas coloidales, Fig. 1.3b. La máscara se utiliza posteriormente como patrón para estampar selectivamente sobre el sustrato al introducir preferencialmente el material de interés en la zona de los intersticios de las esferas ordenadas [28]. Se puede elegir casi cualquier material a depositar y el tamaño de las nanoestructuras se controla cambiando

el tamaño de las esferas que constituyen la máscara litográfica [29]. Al evaporar se obtendrán nanoestructuras superficiales y con la implantación se obtienen nanoestructuras embebidas en la matriz del sustrato. Después se debe remover la máscara ya sea usando algún solvente o por sonicación. En el caso de la implantación se debe realizar un recocido para propiciar la recristalización del sustrato y la nucleación del material implantado. Con la evaporación una vez que se remueva la máscara las nanoestructuras están listas para su análisis.

1.1.2. Litografía de sombra

Al usar esferas para formar la máscara litográfica el patrón solo se limita a la geometría piramidal. Para modificar esto, diferentes técnicas se han empleado, por ejemplo usar partículas cargadas con sustratos de carga opuestas para evitar el empaquetado hexagonal [30] o deformar las esferas (siempre manteniendo un tamaño mono-disperso) así al empaquetarse los intersticios cambian de geometría [31]. Sin embargo, si se necesita variar el patrón de nanoestructuras, una de las estrategias más usadas es la litografía de sombra (SSL, Shadow sphere lithography) ya que con un simple cambio en el ángulo de la NSL convencional se pueden obtener cambios en la estructura de las partículas.

Unos de los pioneros en la litografía de sombra o litografía a ángulo fue el grupo de Haynes y Van Duyne. Usando las mismas máscaras con el empaquetado hexagonal de la litografía por nanoesferas variaron solo el ángulo al que montaba el sustrato en la cámara de evaporación. Es decir, se debe modificar el ángulo (θ) con el que llega el flujo del material evaporado sobre el sustrato. Con esto lograron reducir el tamaño de las nanoestructuras en un factor de 4, esto es comparado a las nanoestructuras que se obtendrían con la litografía electrónica (técnica de mayor costo que la SSL) [32]. Al inclinar la muestra a evaporar, Fig. 1.4, se agrega un efecto de sombra sobre el sustrato lo que conlleva a la reducción de los tamaños de los intersticios. También se observa un alargamiento de las bases triangulares en la dirección de la inclinación del sustrato. Esto nos da como patrón pirámides que

tienen de base un triángulo isósceles. El tamaño y el espaciado entre las nanoestructuras varía con el ángulo usado, en el caso de NSL se tiene que las bases de las pirámides son triángulos equiláteros y los espacios entre las nanoestructuras son constantes. El ángulo con el que se desea trabajar dependerá del diámetro de las esferas usadas en la máscara litográfica. Se debe asegurar que las esferas siempre permitan el paso del material al sustrato por lo que a mayor diámetro de las esferas se debe evitar ángulos muy pronunciados.

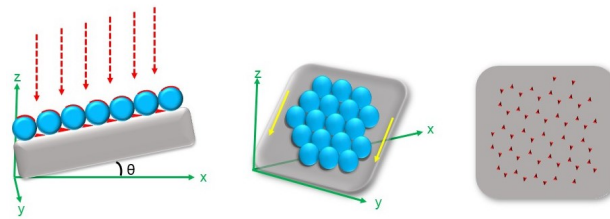


Figura 1.4: Representación gráfica de la posición del sustrato en la cámara de evaporación.

Después de los trabajos de Haynes y sus colaboradores, muchas más variantes se le han agregado a estos tipos de máscaras litográficas para ampliar aun más los patrones obtenidos. Por ejemplo, variando el ángulo de evaporación en diferentes direcciones, rotando el sustrato así como múltiples ángulos de evaporación sobre un mismo sustrato y depósito de combinación de metales [33–36]. Una gran variedad de formas y tamaños se han podido obtener con este método.

1.1.3. Grabado con plasma

Otra de las técnicas usadas para modificar la superficie de un material y obtener estructuras nanométricas superficiales es el grabado con plasma (Plasma etching) [37]. Esta técnica consiste en remover material de la superficie de un sustrato usando plasma. El plasma usado puede ser a base de un gas noble o gases reactivos como el O_2 o H_2 . Una vez seleccionado el gas a usar, éste es ionizado por microondas o radiofrecuencia (depen-

de del sistema usado) de alta potencia para obtener el plasma. El bombardeo de las partículas altamente energéticas contenidas en el plasma contra la superficie del sustrato provoca que los átomos de las capas superficiales del sustrato se desprendan, lo que provoca la erosión de la superficie dando origen al grabado de la superficie del sustrato. Este fenómeno se puede dar por dos mecanismos [38]: por el proceso de grabado físico (physical etching) en el cual los iones que se producen en el plasma son los que interactúan en mayor medida con la superficie del sustrato provocando colisiones con los átomos de las capas superficiales, lo que conlleva a que los átomos se desprendan y dejen la superficie erosionándola. El otro mecanismo es el grabado químico (chemical etching) en el que las especies reactivas del plasma se absorben en la superficie del sustrato provocando una reacción química con los átomos superficiales obteniéndose productos volátiles que se extraen de la superficie por la bomba del vacío. Este fenómeno es ampliamente usado para obtener tanto patrones nanoestructurados sobre diferentes tipos de superficies así como para limpiar la superficie de semiconductores usados para la electrónica. Dependiendo de las condiciones del plasma se puede obtener el efecto deseado sobre el sustrato.

Este método de grabado superficial también puede ser usado en combinación con la litografía. Una máscara litográfica se coloca en la superficie del sustrato (como se explica en la sección anterior) dejando zonas expuestas del sustrato. Dependiendo del tipo de máscara litográfica será el patrón que se obtendrá en el grabado sobre el material. El material del cual está formada la máscara deberá ser resistente al ataque del plasma seleccionado para así garantizar que solo las zonas expuestas sean las que se erosionen. Dependiendo de la aplicación final que se le de al sustrato que ha sido grabado, la máscara puede ser o no removida.

A diferencia de la sección anterior, en la que los intersticios que se obtienen al colocar la máscara son rellenados agregándoles el material del cual serán las nanoestructuras deseadas, en este caso son los intersticios las zonas donde se desprende material para obtener la nanoestructuras deseadas, por lo que el material de interés debe ser colocado antes de la máscara lito-

1.2. AMPLIFICACIÓN DE LA SEÑAL RAMAN

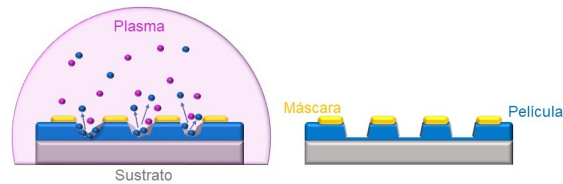


Figura 1.5: Representación gráfica de la erosión por plasma y el resultado final obtenido al usar máscara litográfica.

gráfica (ver Fig. 1.5). Así, a partir de una película delgada que es erosionada se puede obtener la estructura de interés.

1.2. Amplificación de la señal Raman

Para describir el efecto la amplificación de la señal Raman, SERS (Surface enhanced Raman spectroscopy) primero se hace una descripción de los dos mecanismos que se involucran en este fenómeno, la dispersión Raman y la resonancia del plasmón.

1.2.1. Dispersión Raman

Cuando la radiación electromagnética interactúa con la materia varios efectos pueden suceder y dependiendo de las características del material la luz puede ser transmitida, absorbida, reflejada o dispersada. Dependiendo del tipo de interacción que se haya producido, la luz recolectada puede darnos información sobre la composición del material. El efecto que nos interesa analizar es la dispersión inelástica de la luz ya que es una técnica que proporciona información tanto de la composición química como estructural de una muestra.

La dispersión Raman o efecto Raman es como se conoce al fenómeno de la dispersión inelástica de la luz visible y fue postulado por primera vez por Smekal en 1923 [39]. Sin embargo fue hasta 1928 cuando se observó experimentalmente por Raman y Krishnan [40]. Este fenómeno se produce cuando se hace incidir

radiación electromagnética sobre la materia. El campo eléctrico de la luz perturba la nube electrónica de los átomos o moléculas que componen el material [41], lo que puede provocar una redistribución de la carga, la nube electrónica sufre una polarización, y se forma un dipolo. Esto lleva a las moléculas a un estado excitado de vida-corta llamado estado virtual, aparecen vibraciones y rotaciones moleculares de baja frecuencia [42]. Cuando las moléculas regresan al estado no excitado liberan radiación con diferente energía (o frecuencia) a la radiación electromagnética incidente.

La dispersión Raman se explica tomando a la radiación electromagnética como un grupo de partículas (fotones) y surge cuando los fotones interactúan con las moléculas o la red cristalina de la muestra. Un fotón, entre otros efectos, puede ser dispersado elásticamente (dispersión de Rayleigh) o inelásticamente (dispersión Raman) por la muestra. En la Fig. 1.6 se presenta un esquema de este fenómeno. El fotón antes de incidir con la materia porta una energía ($\hbar\omega_i$) y momento definido ($\hbar k_i$), cuando se da la dispersión elástica los fotones presentan un cambio en el momento ($\hbar k_e$) pero mantiene la misma energía ($\hbar\omega_i$). Si los fotones son dispersados inelásticamente, tanto la energía ($\hbar\omega_s$) como el momento ($\hbar k_s$) serán diferentes a los fotones incidentes, la diferencia entre estas energías es la que el material absorbe y provoca la excitación de las moléculas [43, 44]. Por lo tanto esta diferencia de energía será característica de cada material, pudiendo identificar así las moléculas presentes en una muestra.

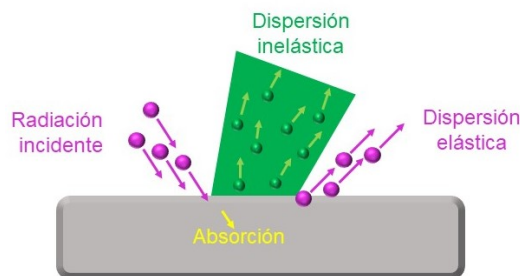


Figura 1.6: Diagrama de la dispersión elástica e inelástica de la luz.

La gran parte de los fotones son dispersados elásticamente,

1.2. AMPLIFICACIÓN DE LA SEÑAL RAMAN

no hay cambio en la energía, pero una pequeña parte de esos fotones, 1 de cada 10^7 fotones, es dispersado con una frecuencia óptica diferente [45]. La diferencia de esta energía es la energía de vibración de la molécula (lo que nos da información de la composición química de la muestra ya que cada molécula presenta una diferente frecuencia de vibración). La energía de vibración se disipa en calor en última instancia. Ya que la intensidad de la dispersión Raman es muy baja, la disipación de calor no causa un aumento medible de temperatura en el material.

La dispersión Raman se puede dar de dos formas. Si el fotón incidente excita a la molécula de un estado base fundamental a un estado virtual y se relaja a un estado vibracional, se genera una dispersión Raman Stokes, donde la frecuencia del fotón dispersado es menor a la del fotón incidente. Si la molécula se encuentra en un estado base vibracional y se relaja a un estado fundamental se genera una dispersión de Raman anti-Stokes, donde la frecuencia del fotón dispersado es mayor a la del fotón incidente [46], Fig. 1.7. A temperatura ambiente, la población de moléculas en estado excitado vibracional es muy baja, por lo que la dispersión Raman anti-Stokes tiene una intensidad menor a la Raman Stokes. Por lo que en general en la espectroscopía Raman se representa la dispersión Raman Stokes [47].

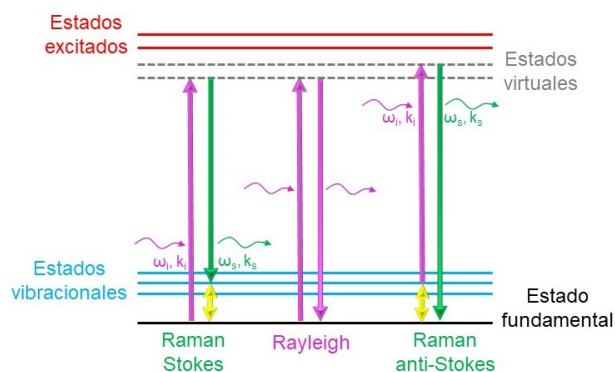


Figura 1.7: Diagrama de niveles de energía de la dispersión Rayleigh y Raman.

La espectroscopía Raman se ha convertido en una de las técnicas más usadas para caracterizar materiales, encontrar la estructura cristalográfica o amorfa de una muestra y también para

observar modos de baja frecuencia como los plasmones. Con la mejora en la tecnología del láser se han creado diversas técnicas de espectroscopía Raman, sobre todo desarrolladas para estudiar muestras biológicas, caracterizar nuevos fármacos, materiales dopados, entre otros, por lo que su uso se ha ampliado desde la medicina hasta la ingeniería de los materiales.

1.2.2. Resonancia del plasmón

Al interactuar la luz con un metal, los electrones en el metal pueden ser perturbados provocando cambios en la distribución de carga y dejando al material en un estado modificado. Uno de los fenómenos que más se ha estudiado por sus recientes aplicaciones son las oscilaciones colectivas y coherentes de los electrones libres (gas de Fermi) a frecuencias ópticas, llamado Resonancia del plasmón. Drude fue de los primeros en describir este fenómeno. El modelo de Drude de los metales considera que los átomos son puntos fijos de la red cristalina con carga positiva y representa a los electrones libres del metal como un gas homogéneo inmerso en un potencial uniforme [48]. Una de las predicciones de este modelo es justo la existencia de los plasmones. Los plasmones son producidos cuando una gran cantidad de electrones son perturbados de sus posiciones de equilibrio por una radiación electromagnética. Al ser desplazada la nube electrónica aparece una fuerza opuesta, debido a la red cristalina, para intentar recuperar la situación de equilibrio perdida. Este sistema termina comportándose como un oscilador armónico, donde cada oscilación será un plasmón con vibración a frecuencia característica del metal dado [49]. En la mayoría de los metales la frecuencia del plasma está en el ultravioleta (10¹⁶ Hz), y en los metales alcalinos y de transición, como el Au, está en la región visible.

Se puede hablar de la existencia de tres tipos de plasmones [50], Fig. 1.8. Cuando las oscilaciones de carga ocurren dentro del volumen del sólido se le conoce como plasmones de bulto. Las oscilaciones que se propagan a través de la superficie de los metales o en guías de onda son los plasmones de superficie (sur-

1.2. AMPLIFICACIÓN DE LA SEÑAL RAMAN

face plasmon polaritons, SPPs). Se producen en la interfaz del dieléctrico y el metal. Como la penetración de una onda electromagnética en una superficie metálica no es mayor a los 50 nm, sólo los plasmones producidos por electrones superficiales son los de mayor importancia. La excitación de los plasmones superficiales de nanoestructuras metálicas mediante luz es conocida como resonancia del plasmón de superficie. Cuando los plasmones de superficie se restringen a un volumen finito o en una partícula metálica, se les conoce como plasmones de superficie localizados (Localised surface plasmons (LSPs)). Cuando la partícula metálica tiene una dimensión menor a la longitud de onda de la radiación incidente, el campo eléctrico de la luz es capaz de inducir un dipolo en la partícula. Esto ocurre debido a que los electrones libres son desplazados en una dirección lejos del resto de la partícula, generando una carga negativa de un lado de la partícula y el resto que no se desplaza, genera una carga positiva. Esta separación de cargas actúa como un dipolo eléctrico que al acoplarse con el campo electromagnético (EM) surge la resonancia del plasmón de superficie localizado (LSPR) [51] provocando un aumento en la intensidad del EM en la vecindad de la partícula, comúnmente llamado de campo cercano [52]. Este aumento en la intensidad del EM ha sido de gran interés en diversas áreas de las ciencias, sobre todo en sensores para aumentar la débil señal Raman en muestras biológicas.

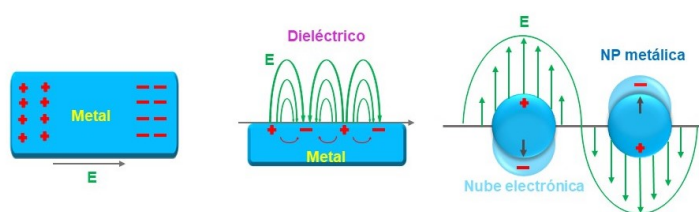


Figura 1.8: Representación gráfica de un plasmón. En el plasmón en bulto el desplazamiento de las cargas se produce en el interior del sólido. Si esto sucede sobre la superficie del metal se trata de un plasmón de superficie y si está confinado en una partícula metálica se trata de un plasmón de superficie localizado.

1.2.3. SERS

La espectroscopía Raman se ha convertido en una técnica muy usada en diversas áreas de la ciencia por ser una técnica no destructiva y por dar buena información de la composición y estructura de las muestras analizadas. Sin embargo al ser una técnica que se basa en la dispersión inelástica (dispersión Raman) tiende a ser una señal muy débil que puede ser fácilmente opacada por otros efectos como la fluorescencia. Diversas variantes se han implementado para mejorar la intensidad de la señal Raman, tales como el SERS. La técnica de amplificación de la espectroscopía Raman en superficie (Surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS) se usa para amplificar la señal Raman hasta en un factor entre 10^4 – 10^8 [53,54]. La amplificación de la señal Raman surge de dos mecanismos, Fig. 1.9. Primero, partiendo de una superficie metálica nanoestructurada, se hace incidir luz con longitud de onda cercana a la longitud de onda del plasmón del metal (para el Au es de aproximadamente 520 nm) lo cual excitará a las NPs metálicas generando la resonancia del plasmón de superficie localizado. El segundo mecanismo consiste en el efecto químico, al excitar un compuesto orgánico con radiación electromagnética se pueden activar los modos vibracionales de las moléculas que forman el compuesto. Como cada molécula presenta modos vibracionales característicos, se pueden identificar así las moléculas presentes en un compuesto.

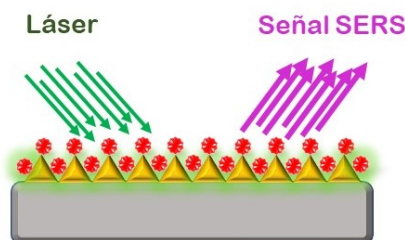


Figura 1.9: Representación gráfica del efecto SERS. Primero se excitan las NPs metálicas creando un campo eléctrico amplificado, halo verde, alrededor. Segundo, las moléculas dentro de esta región se excitan por la radiación incidente y además amplifican la señal que emiten.

1.2. AMPLIFICACIÓN DE LA SEÑAL RAMAN

Al colocar un compuesto orgánico sobre NPs metálicas y hacer incidir luz sobre este arreglo se tendrá entonces por una parte la excitación las NPs metálicas las cuales intensifican el campo EM en una vecindad alrededor de éstas. Por otra parte la excitación del compuesto orgánico que nos da la información de las moléculas presentes. Las moléculas que están en contacto con las NPs metálicas aparte de ser excitadas por la radiación incidente, estarán inmersas en un campo EM amplificado (campo cercano) lo cual provocará que la señal que éstas emitan también esté amplificada. Por lo tanto la débil señal Raman que las moléculas emiten normalmente al ser excitadas, al estar dentro de este hot spot, será amplificada pudiendo detectarla con mayor facilidad.

Calculando el factor de aumento (EF), se puede obtener una estimación cuantitativa de la amplificación de la intensidad de la señal Raman. El EF se suele calcular como [55]:

$$EF = \left(\frac{I_{SERS}}{I_{RS}} \right) \left(\frac{N_{RS}}{N_{SERS}} \right), \quad (1.2.1)$$

donde I_{RS} y I_{SERS} son las intensidades medidas en la dispersión Raman normal y SERS, N_{RS} y N_{SERS} son el número de moléculas excitadas por Raman normal y por SERS respectivamente.

La N_{RS} se calcula como [56]:

$$N_{RS} = Ah \frac{\rho}{m} \quad (1.2.2)$$

donde A es el área del láser, h es la longitud focal ($NA= 0.75$), ρ y m son respectivamente la densidad y peso molar de la molécula a estudiar.

La N_{SERS} se calcula como:

$$N_{SERS} = \alpha CAN \quad (1.2.3)$$

donde α es el área promedio de las NPs metálicas, C es la densidad superficial de la monocapa de Rodamina, A es el área del haz láser y N es la cobertura superficial de las NPs metálicas ($NPs/\mu m^2$).

Normalmente se usa oro (Au) o plata (Ag) para los sustratos SERS, ya que estos presentan una resonancia del plasmón en el

rango visible, que es el rango favorable para el SERS. La intensidad del SERS depende de muchos factores, incluyendo la longitud de onda del láser usado y la morfología de la superficie del metal [57].

1.3. Irradiación de haces de iones

La modificación de la superficie de materiales a escalas nanométricas, sobre todo en semiconductores, ha tomado gran relevancia en los últimos años dado a las diversas propiedades que presentan las estructuras nanométricas que derivan en aplicaciones en la nanoelectrónica, ciencia de materiales e incluso en áreas biológicas. Por lo que diversas estrategias se han implementado para formar superficies nanoestructuradas. La irradiación de superficies con haces de iones es una de las técnicas que se ha utilizado por décadas para modificar, fabricar y analizar nuevos materiales. Con los avances que se han logrado en la tecnología de haces de iones, esta técnica ha cobrado interés para la formación de patrones nanométricos superficiales en áreas extensas (cm^2) sobre sustratos tanto metálicos como semiconductores elementales o compuestos [58, 59], ya que se puede usar una gran variedad de iones para la irradiación así como energías de unos cuantos eV a MeV a diferentes afluencias, y el desarrollo de tecnologías de alto vacío.

Esta técnica se basa en los principios teóricos de la interacción Ión-Sólido y consiste en colisionar partículas (iones o cluster de iones) con la superficie de algún sólido. Si la partícula tiene energía suficiente puede romper los enlaces de los átomos superficiales del sólido e introducirse en la matriz de éste. Esta interacción puede provocar como resultado final la erosión de la superficie del sólido (sputtering) y la implantación de la partícula incidente. Todo esto debido a que durante su trayectoria el ion incidente colisiona con los átomos del material provocando desplazamiento de éstos fuera de su posición en la red cristalina o incluso fuera del material, lo que provoca vacancias y demás defectos en la trayectoria de la partícula incidente hasta que ésta pierde su

energía y queda implantada en la matriz del sólido. Dependiendo del tipo de ion o cluster y energía usada en la irradiación incidente, así como del tipo de átomos que forman el material irradiado, se pueden presentar en el sólido diferentes estructuras regulares y defectos. Entre ellos la formación de ondas, poros, nano-puntos, nanopirámides, nanopartículas embebidas en la matriz del material entre otros.

1.3.1. Ión-sólido

La idea principal de la interacción ión-sólido consiste en tomar dichas interacciones como colisiones binarias entre un ión energético incidente y un átomo del sólido. Dichas colisiones son independientes entre cada interacción ión-átomo. Los fundamentos sobre las interacciones ión-sólidos parten de las aportaciones de Rutherford [60], Thomson, Bohr, Bethe, entre otros [61]. En la actualidad se toma la teoría de Peter Sigmund para describir las interacciones ión-sólido, así como la formación de las nanoestructuras [62].

Cuando se hace incidir un haz de iones sobre un sólido, los iones incidentes penetran en el sólido y colisionan con los átomos del material pudiendo provocar la pérdida de energía de los iones en cada colisión así como cambio en sus trayectorias. Algunos iones, después de algunas colisiones pueden regresar a la superficie y ser expulsados del sólido (iones retrodispersados), otra parte puede atravesar la muestra si es suficientemente delgada (iones transmitidos) y están los iones que después de varias colisiones pueden perder toda su energía quedando atrapados en el interior del sólido (iones implantados) [63].

Los átomos del sólido que reciben impulso del ión incidente pueden dejar sus posiciones en la red cristalina, provocando vacancias en la red y, dependiendo de la cantidad de impulso que el ion incidente le haya transferido, estos átomos pueden a su vez colisionar con otros átomos vecinos hasta perder su energía y ocupar posiciones intersticiales en la red [64, 65]. La máxima energía cinética transferida en cada colisión es T_{max} (ver la ecuación (B.4) en el Apéndice B). Si un átomo cercano a la superficie

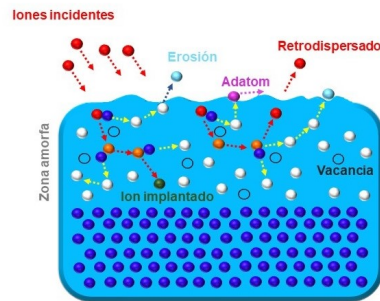


Figura 1.10: Representación de los efectos que pueden suceder en una colisión ión-sólido.

recibe suficiente energía ya sea del ion incidente o por la colisión con otro átomo puede salir de la superficie, lo que provocará emisión en vacío (pulverización). En la Fig. 1.10 se representa la interacción ión-sólido.

Al ir aumentando la dosis de irradiación o el tiempo de irradiación, aumentarán el número de colisiones por lo que estos defectos (vacancias internas o superficiales e intersticiales) también aumentan provocando una zona amorfizada en el sólido. Es en esta región donde se promueve la generación de nanoestructuras en el sólido [66]. Entre los principales efectos que se observan sobre el sólido son la implantación de los iones incidentes, la formación de partículas secundarias (átomos que son capaces de abandonar la superficie del sólido), rugosidad de la superficie, amorfización de una región cercana a la superficie y la formación de una capa con composición química diferente como resultado de la mezcla de los átomos de la matriz con los iones implantados.

Cuando el ión incidente causa el desplazamiento de átomos por las colisiones entre éstos y de los átomos desplazados con sus vecinos más cercanos en el interior del sólido, se dice que se forma una cascada de colisiones. Dependiendo de la energía inicial del ión incidente las cascadas de colisiones se pueden clasificar de la siguiente manera [67, 68]:

Knock-on

Cuando los iones incidentes tienen energías menores a 1 keV o iones incidentes ligeros, los iones pierden energía únicamente como resultado de colisiones. Los átomos superficiales pueden recibir energía suficiente para salir del sólido pero la poca energía de los iones incidentes no es capaz de formar una cascada de colisiones.

Cascadas lineales

Cuando los iones incidentes presentan energías de bajas a intermedias (1 a 30 keV), Fig. 1.11, se consideran solo interacciones por pares entre los iones incidentes y los átomos en el sólido. Se asume que solo una pequeña parte de los átomos en la región irradiada sufren de colisiones, es decir, existe poco desplazamiento de los átomos de su posición original, además de que los átomos que sí obtienen energía necesaria para desplazarse solo son capaces de impactar con sus vecinos más cercanos. La pérdida de energía de los iones con los átomos se le atribuye a las colisiones elásticas, ya que se considera que a baja energía el frenado nuclear predomina y el frenado electrónico es despreciable [69].

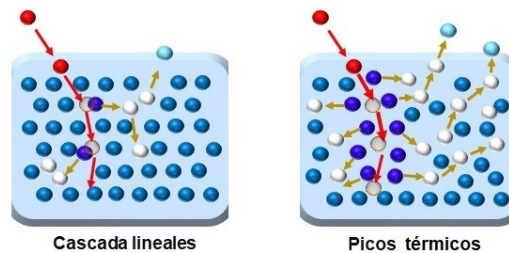


Figura 1.11: Representación gráfica de los modelos de cascadas a bajas y altas energías de los iones incidentes.

Picos térmicos

Cuando los iones incidentes presentan energías mayores a 100 keV y/o son muy masivos o se usan clústeres de iones, Fig.1.11, se considera que la mayoría de los átomos en la cascada reciben energía suficiente para desplazarse de sus posiciones originales y transferir energía a sus vecinos cercanos y éstos a su vez pueden desplazar a otros átomos [70]. Por lo tanto se asume que la densidad de átomos desplazados es tan alta que se considera que en el volumen de la cascada todos los átomos están en movimiento. Aquí se considera que las colisiones inelásticas (frenado electrónico) son la principal forma de pérdida de energía de los iones incidentes, ver Fig. B.1, y que las cascadas mantienen una alta densidad de energía en un volumen pequeño. En la teoría descrita por Sigmund se propone que las cascadas de colisiones pueden alcanzar temperaturas tan altas que provocan la formación de un gas denso y caliente, sin embargo otros autores proponen la formación de una zona en que se funden con las altas temperaturas y su posterior solidificación cuando la cascada se enfría [71].

1.4. Patrones nanoestructurados

Una gran variedad de superficies nanoestructuradas se han podido obtener en la superficie o en regiones cercanas a la superficie en diversos tipos de sustratos a través de la irradiación de iones. Estos patrones varían dependiendo de las condiciones iniciales tanto de los iones incidentes como del sustrato. Además de que con ciertas condiciones estos patrones se pueden obtener de forma periódica y simétrica en el área irradiada [72]. Hasta ahora experimentalmente se han obtenido nanoestructuras como nanopirámides, nano-puntos, poros o huecos superficiales así como en las regiones cercanas a la superficie, ondas, superficies tipo esponja, nanocristales embebidos en el sólido, entre otras.

Los parámetros que se toman en cuenta en la irradiación de iones para la formación de nanoestructuras son:

- Energía del ión.
- Ión incidente.
- Dosis de irradiación.
- Ángulo de irradiación.
- Material del sólido.

La penetración de los iones en el sólido depende de una parte de la energía del ión. Para la formación de nanoestructuras en las zonas cercanas a la superficie se suelen usar energías de bajas a intermedias [73]. A altas energías se puede obtener implantaciones con profundidad del orden de micras. En patrones de ondas y nano-puntos se ha observado que al aumentar la energía de irradiación el tamaño de dichas nanoestructuras aumenta [74]. La masa que tiene el ión incidente influye también en la morfología del sólido. Cuando la masa de los iones aumenta se ha observado un mayor amorfización, más átomos del blanco son desplazados. De igual forma al ir aumentando la dosis de irradiación mayor daño se le produce a la superficie del sólido, lo que provoca cambios en el relieve [75]. También se ha observado que variando el ángulo de irradiación cambia la dirección en la que los patrones nanoestructurados se encuentran distribuidos en la superficie. La dirección de propagación de las nano-ondas cambia por completo si los iones inciden perpendicularmente a la superficie del sólido o a ángulo rasante [76]. En cambio para la formación de los nano-puntos el ángulo preferencial es perpendicular al sustrato [77]. El tipo de material usado como sustrato también influye en la morfología que se obtiene después de la irradiación [78]. Sustratos formados de un material denso pueden provocar mayor formación de cascadas de colisiones, lo que conlleva a una gran movilidad de átomos y podría propiciar (en condiciones específicas) la formación de capas porosas. Otros parámetros que pueden tomarse en cuenta, para condiciones experimentales específicas, son la temperatura del sustrato [79], así como la orientación cristalina que presente el sólido. En la Fig. 1.12 se observa algunas nanoestructuras obtenidas en trabajos previos [80]. Se observa

la variedad de patrones que se pueden obtener bajo irradiación de iones, aunque por el momento no existe una teoría que brinde una explicación para la formación de todas las diversas morfologías obtenidas experimentalmente.

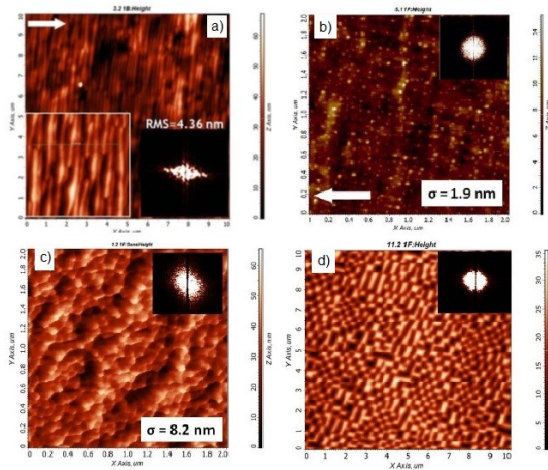


Figura 1.12: Se muestran diferentes patrones nanoestructurados obtenidos por irradiación de iones. a) se muestra un sustrato de GaAs irradiado con iones de O_2 con dosis de 3×10^{18} ion/cm² y energía de 2 keV, b) GaAs irradiado con iones de Cs, c) GaSb irradiado con iones de O_2 , d) Ge irradiado con iones de Bi.

De forma general se puede describir la formación a partir de la teoría de Sigmund (aunque dependiendo del rango de energía del ion incidente se han propuesto variaciones a ésta). Aun no es claro como la combinación de estos parámetros puede propiciar la formación de una morfología u otra. Una descripción general parte de que al interaccionar ión-átomo se generan defectos como vacancias de los átomos que se mueven de su posición original en la red. En muchos casos se considera que estos átomos pueden a su vez colisionar con otros átomos vecinos y puede suceder que estos tomen el lugar de estos últimos en la red o terminen en posiciones intersticiales. Al estar el sólido bajo la irradiación continua se propicia que ésto se reproduzca en toda la región superficial del sustrato. Los iones por su parte, al perder energía quedan implantados en la matriz del sólido pudiendo ocupar lugares de

la red cristalina o posiciones intersticiales. Al ir aumentando el número de iones implantados se puede generar la nucleación de éstos, lo que podría llevar a la formación de nanocristales o nanopartículas embebidas en el sólido. Otra de las suposiciones que se plantea es la unión de una vacancia y un átomo que ha sido desplazado, dando una recombinación de defectos. Por otro lado, en la superficie del sustrato los defectos pueden o no difundirse. Si no se presenta la difusión de defectos, la superficie permanece lisa (no hay formación de nanoestructuras en la superficie), es decir, predominan los mecanismos de suavizado sobre el sustrato como puede ser el flujo viscoso por bombardeo de iones. Si se da la difusión de defectos sobre la superficie, podemos tener átomos que salen de la superficie generando vacancias superficiales. Otra situación que se puede presentar es la movilidad de átomos sobre la superficie. Estos defectos provocan inestabilidad en la superficie del sólido, lo que puede propiciar zonas donde se forman rugosidades así como zonas erosionadas, lo que puede generar patrones micro o nanoestructurados superficiales. El mecanismo predominante en el proceso de irradiación dictará la morfología final en el sólido.

1.4.1. Erosión superficial

La erosión de superficies con irradiación de iones (Ion beam sputtering, IBS), se puede describir como el proceso de remover átomos de la superficie de algún sólido (ver Fig. 1.13). Este fenómeno tiene sus precedentes con los experimentos realizados en 1852 por Grove [81], donde se observó que sus cátodos perdían material al ser impactados por iones acelerados. Sin embargo, fue hasta 1962 que Navez [82] mostró la formación de patrones de algunas decenas de nanómetros sobre la superficie del vidrio obtenidos por irradiación a bajas energías, actualmente llamados nano-ondas.

Al colisionar los iones con los átomos del sólido, éstos transfieren energía y momento a los átomos superficiales, provocando que éstos se desprendan de la superficie. Así se obtiene el efecto llamado sputtering. Para cuantificar el proceso de erosión (sput-

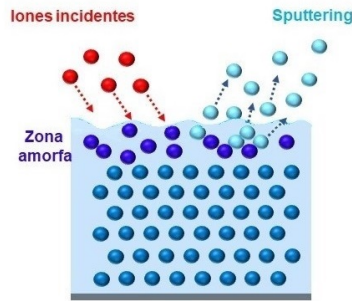


Figura 1.13: Esquema representativo del efecto de Sputtering provocado al irradiar un sólido con haces de iones.

tering) Sigmund deduce lo que hoy se conoce como el coeficiente de sputtering (γ), que se define como el promedio de átomos que se desprenden del sólido por cada ión incidente [83]

$$\gamma = \frac{\text{número de átomos expulsados}}{\text{número de iones incidentes}} \quad (1.4.1)$$

El coeficiente de sputtering también se puede expresar en términos de la energía del ión incidente como [84]:

$$\gamma = (6.4 \times 10^{-3}) m_r \gamma^{5/3} E^{0.25} \left(1 - \frac{E_{th}}{E}\right)^{3.5} \quad (1.4.2)$$

donde E [eV] es la energía inicial del ión incidente, m_r [au] es la masa del átomo del sustrato (recoil mass), m_p es la masa del ion incidente (projectile mass), γ es un factor de masas definido como:

$$\gamma = \frac{4m_r m_p}{(m_r + m_p)^2},$$

y E_{th} es el umbral de energía para el proceso de sputtering dado por

$$E_{th} = \frac{U_{sb}}{\gamma(1-\gamma)} \quad \text{por} \quad \frac{m_p}{m_r} < 0,3$$

$$E_{th} = 8U_{sb} \left(\frac{m_p}{m_r}\right)^{2/5} \quad \text{por} \quad \frac{m_p}{m_r} > 0,3,$$

1.4. PATRONES NANOESTRUCTURADOS

donde U_{sb} es la energía de enlace de los átomos superficiales.

Esta fórmula nos da mayor información de cómo varía el proceso de erosión dependiendo de la energía del ion incidente. Para energías del ión inferiores al umbral de energía de enlace superficial del material, solo se desprenden moléculas adsorbidas o átomos débilmente unidos. En el rango de energía del ión de 10 eV a 1 keV, energía superior a la energía de enlace superficial, la probabilidad de desprender átomos de sus sitios en la red aumenta. Existe una dependencia casi lineal entre el coeficiente de sputtering con la energía del ión. Para energías del ión en el rango entre 1 keV y 50 keV, el coeficiente de sputtering aumenta drásticamente. En este régimen se observa cascadas no lineales, en las que los iones pueden desplazar más de un átomo del sustrato. En la Fig. 1.14 se muestran algunos ejemplos del rendimiento de la erosión respecto a la energía del ion incidente. En esta figura se aprecia que el máximo del rendimiento del Y se encuentra alrededor de los 10 keV. Para valores mayores a los 100 keV, los efectos de sputtering pueden ser despreciados.

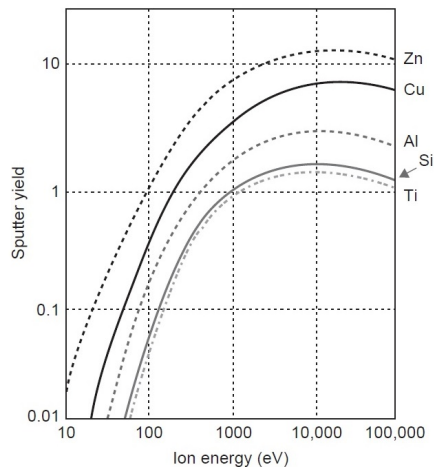


Figura 1.14: El coeficiente de sputtering en función de la energía de los iones de Ar^+ para diferentes metales [86].

En términos generales el sputtering se describe como el resultado de dos mecanismos [87]: la erosión superficial que propicia

la formación de rugosidad [88] y los efectos de relajación, como la difusión superficial [89], que aparecen en la superficie del sólido para mantener a la superficie en equilibrio. La competencia entre estos dos mecanismos dependerá de los parámetros usados en la IBS. Es decir, la eficiencia con la que se es capaz de erosionar la superficie (coeficiente de sputtering) así como de propiciar la difusión superficial en el sólido, están completamente ligadas a la compleja combinación de las diferentes variables experimentales.

Hasta ahora no se tiene una teoría que pueda explicar los mecanismos de sputtering que contribuyen a la formación de estructuras como nano-puntos, nanopirámides, huecos superficiales, checkerboard, entre otros. Modelos como el de Bradley y Harper [90] han sido capaces solo de explicar la formación de ondas superficiales. Este modelo que se basa en la teoría de Sigmund de cascadas lineales.

Por otra parte modelos teóricos basados en simulaciones de dinámica molecular o Monte Carlo han tratado también de explicar los mecanismos físicos que conllevan a formar las morfologías obtenidas experimentalmente [91]. Así como modelos que toman en cuenta mecanismo no lineales dentro de las cascadas de colisiones que contribuyen a la formación de las nanoestructuras [92].

1.4.2. Modelo lineal de Bradley-Harper

En 1988 Mark Bradley y James Harper proponen un modelo basado en la teoría de cascadas lineales descritas por Sigmund. Es decir, que las interacciones solo ocurren entre pares, un ión con un átomo. Este modelo, actualmente conocido como modelo BH, describe la formación de patrones regulares de formas sinusoidales en sustratos amorfos por irradiación de iones. El modelo se basa en describir la evolución de la topografía superficial irradiada a través de una función continua $h(x, y, t)$ que indica la altura de la superficie, sin tomar en cuenta la composición atómica o la estructura cristalina [93].

En los procesos de IBS la superficie se vuelve inestable y sur-

1.4. PATRONES NANOESTRUCTURADOS

gen mecanismos que provocan rugosidad en la superficie pero también mecanismos de difusión superficial. La competencia entre ambos mecanismos provoca la formación de ondulaciones superficiales cuya longitud de onda λ está dada por

$$\lambda \sim \frac{e^{-\Delta E/2k_B T}}{(fT)^{1/2}}, \quad (1.4.3)$$

donde ΔE es la energía de activación para la difusión superficial, T la temperatura, f el flujo en la superficie y k_B es la constante de Boltzmann.

El modelo describe la formación de ondulaciones por la variación del coeficiente de sputtering debido a la curvatura superficial local, es decir la irradiación de los iones provoca cambios en la curvatura local de la superficie del sólido y estas curvas a su vez provocan que el coeficiente de sputtering sea diferente en las partes altas que en los valles de las curvas, ya que es más fácil remover un átomo en los valles que en las parte altas. Esto forma una rugosidad sobre la superficie que al equilibrarse con los mecanismos de difusión superficial produce la formación de nano-onclas. Estos mecanismos que surgen bajo la irradiación son descritos por BH por una ecuación lineal expresada como:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -V_0 + \gamma \frac{\partial h}{\partial x} + \nu_x \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \nu_y \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} - D_T \nabla^4 h \quad (1.4.4)$$

donde V_0 es la velocidad de erosión en la superficie plana, γ es el desplazamiento lateral de las ondulaciones, ν_x y ν_y son las tensiones superficiales en las direcciones x y y , y D_T es el coeficiente de la difusión superficial activada térmicamente.

Sin embargo, aunque este modelo ha sido capaz de proporcionar información para predecir la formación de patrones sinusoidales, presenta algunas limitaciones, debidas a que es válido sólo en el régimen lineal. Por ejemplo, se ha observado que los mecanismos de difusión superficial son predominantes a altas energías. Al contrario, en los procesos de IBS a bajas temperaturas los mecanismos de relajación no balancean a los mecanismos de rugosidad, por lo que no se obtienen patrones regulares sinusoidales. Otra de las limitaciones del modelo es que no describe

patrones regulares como poros, pozos o superficies tipo esponja. Los nano-puntos por otra parte pueden ser descritos con este modelo solo si se agregan a la ecuación los términos no lineales que describen la inestabilidad superficial. Uno de los modelos no lineales más usados es el de Kuramoto-Sivashinsky, que es una extensión de la ecuación de BH, dada como [94]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial t} = & -V_0 + \gamma \frac{\partial h}{\partial x} + \nu_x \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \nu_y \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} - D_T \nabla^4 h \\ & - \alpha h + \frac{\lambda_x}{2} \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)^2 + \frac{\lambda_y}{2} \left(\frac{\partial h}{\partial y} \right)^2 - D_I \nabla^4 h + \eta \end{aligned} \quad (1.4.5)$$

donde α es el coeficiente de amortiguamiento necesario para estabilizar el patrón, λ_x y λ_y son los coeficientes de los términos no lineales, D_I es la difusión superficial inducida por los iones y η es un término de ruido blanco que toma en cuenta la naturaleza estocástica del sputtering.

Con esta ecuación también se ha podido explicar la saturación de la amplitud de las ondas sinusoidales y los mecanismos de difusión superficial a bajas temperaturas.

1.4.3. Implantación de iones

La implantación de iones consiste en introducir iones en un material con energías de unas cuantas decenas de keV hasta MeV [95]. Los iones introducidos ocupan posiciones intersticiales o de sustitución. Cuando los iones interactúan con los átomos del sólido, éstos ceden parte de su energía inicial en cada colisión hasta finalmente quedar atrapados en la matriz del sólido (Fig. 1.15). Las trayectorias que mantienen los iones al recorrer el sólido se consideran aleatorias, sin embargo la profundidad a la que pueden penetrar en el sólido (alcance promedio proyectado, R_p), dependerá principalmente de dos factores: la energía de los iones y el poder de frenado, es decir la cantidad de energía que pierde el ión en cada colisión (elásticas e inelásticas) con los átomos del sólido [69]. Se considera que la distribución de los iones implantados sigue una distribución gaussiana. La máxima

1.4. PATRONES NANOESTRUCTURADOS

concentración de los iones implantados queda determinada por la dosis usada.

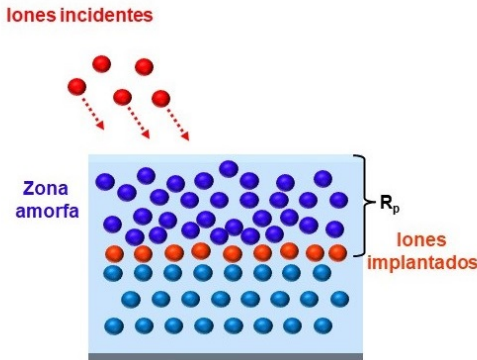


Figura 1.15: Esquema representativo de la implantación de iones en un sólido.

Antes de perder toda su energía y quedar implantados, los iones al colisionar con los átomos del sólido pueden provocar la formación de defectos de vacancia y formación de capas amorfas, debido a los átomos desplazados en las cascadas de colisiones. Al aumentar la dosis de implantación se puede tener concentraciones que superen el límite de solubilidad de los iones implantados. El recocido de este sistema sobresaturado conduce a la formación de nanopartículas embebidas en la matriz del sólido, así como la recristalización de las capas amorfas. Este mecanismo de crecimiento de partículas, conocido como modelo de crecimiento de Ostwald [96], se da en procesos de IBS donde la dosis de implantación supera los 10^{16} iones/cm². Esto lleva a un sistema que se encuentra fuera de equilibrio, en el que los iones implantados forman capas saturadas con altas concentraciones. Al aplicar tratamiento térmico a este sistema, se promueve la nucleación y el posterior crecimiento de estos núcleos a partir del mecanismo de Ostwald en el que las partículas más pequeñas se unen a las más grandes hasta llegar a un tamaño homogéneo de nanopartículas (NPs), donde se encuentran en un estado termodinámicamente más estable. Estas NPs, dependiendo de la dosis y del tiempo de recocido, a su vez pueden unirse para formar nanocristales o incluso formar una película delgada en el interior del sustrato. En la Fig. 1.16 se muestra un esquema representativo de este proceso.

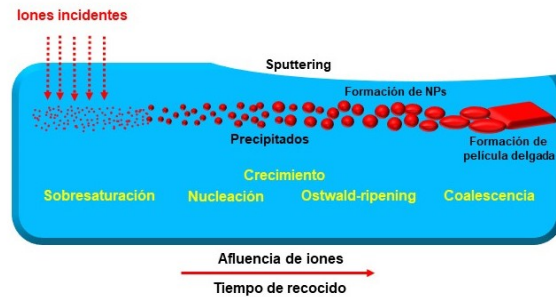


Figura 1.16: Esquema representativo del proceso de formación de los nanocristales embebidos en la matriz del sólido.

En los últimos años se ha hecho notar la implantación a bajas y medias energías, conocida como implantación superficial (shallow implantation) [97]. Con esta variación de la energía se pretende controlar la formación de nanoestructuras en zonas muy cercanas a la superficie, ya que es sabido que la irradiación de los iones incidentes a bajas energías disminuye la penetración (R_p) en el sólido, mientras que la concentración de los iones implantados aumenta (en la Fig. 1.17a se observa uno de los resultados reportados en la literatura [95]). Esto puede provocar una gran movilidad de los átomos del sólido en las capas muy cercanas a la superficie. Además la dependencia de la Y con la energía del ión incidente indica que la Y máxima se presenta a energías entre 10 y 30 keV, por lo que la implantación a bajas energías puede llevar a la aparición de efectos de sputtering. Al estar muy cerca de la superficie los átomos pueden ser expulsados provocando la erosión superficial (Fig. 1.17b). Esto da una buena combinación ya que por una parte se tiene la formación de nanoestructuras provocadas por la implantación de iones y por otra la erosión del sustrato, que provoca que dichas nanoestructuras queden expuestas al ser erosionadas las capas sobre ellas y así tener semiconductores con una superficie nanoestructurada. Dos efectos críticos se observan en la implantación a bajas energías: la formación de relieve superficial y la pérdida de los iones implantados por efecto de sputtering.

La implantación de iones ha sido un excelente método para

1.5. DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO

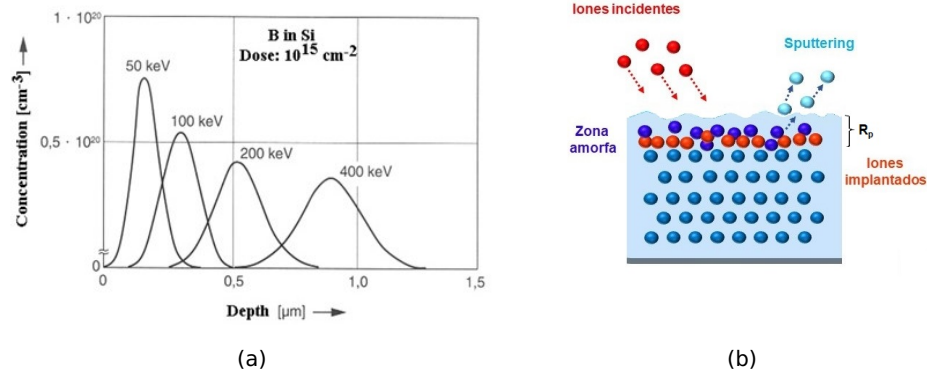


Figura 1.17: Se muestran los resultados reportados para la implantación superficial. a) Distribución de iones de B implantados en Si a diferentes energías, b) Esquema representativo de la implantación superficial.

modificar la estructura y composición de los materiales. Al propiciar la formación de nanoestructuras, sobre todo en los semiconductores, lo que mejora las propiedades optoelectrónicas, han sido de gran importancia para el desarrollo de circuitos integrados o la fabricación de guías de onda entre otros, útiles para el desarrollo de la nanoelectrónica.

1.5. Descripción del trabajo

En la actualidad es conocido que muchas de las propiedades de la materia dependen en gran medida de las dimensiones a la que ésta se encuentra. Por ejemplo, las propiedades de los átomos en la superficie de un material en bulto serán diferentes a las propiedades de los átomos del mismo elemento en la superficie de un pequeño cristal que a su vez son diferentes a los átomos de una nanoestructura. Las propiedades del material en cada caso dependen de cómo los átomos están dispuestos e interactúan con otros átomos vecinos. Con los avances en la tecnología se ha vuelto más accesible métodos para investigar experimentalmente estas diversas propiedades que aparecen o cambian a escalas pequeñas de la materia. La manipulación de la materia a escalas

nanométricas es un área de la ciencia que ha tomado gran importancia en las últimas décadas, tanto procesos químicos como físicos controlables y repetibles se han desarrollado para poder fabricarlas. Todo con el propósito de entender los mecanismos que conllevan a la formación de estas nanoestructuras, así como las propiedades químicas y físicas que presentan. El interés también radica en las aplicaciones tan diversas que se han podido observar en muchas áreas de la ciencia, que van desde las telecomunicaciones hasta la medicina.

Es por ello que en este trabajo nos hemos centrado en la elaboración experimental de diversas nanoestructuras superficiales usando dos técnicas ampliamente aceptadas para la fabricación de materiales nanoestructurados. Por un lado se pretende obtener nanoestructuras metálicas, ya que se ha observado que los metales a nanoescala presentan un fenómeno conocido como la resonancia del plasmón. Esta característica es interesante para sus aplicaciones en la amplificación del campo eléctrico en la superficie. Una de sus aplicaciones de mayor interés es la elaboración de los sustratos SERS, que han demostrado ser capaces de detectar sustancias orgánicas en concentraciones mínimas, lo cual da una ventaja en la detección temprana de contaminantes o enfermedades.

Por otro lado, en este trabajo llevamos a cabo un estudio sistemático de los procesos físicos que ocurren en una capa delgada cercana a la superficie de varios sustratos semiconductores bajo irradiación con varios iones con energías en el rango de 500 eV a 30 keV. Se consideran los procesos de formación de defectos y su combinación en nano y micro-poros, también la formación de nano-clusters a partir de iones implantados y la formación de un relieve regular en la superficie de varios semiconductores en el régimen de irradiación antes mencionado. Un resultado importante de este trabajo es un estudio sistemático de las propiedades ópticas de las superficies nano-estructuradas con el objetivo de utilizar las estructuras obtenidas en dispositivos opto-electrónicos de nueva generación. Los resultados obtenidos fueron descritos mediante un nuevo modelo de interacción de iones-sólidos, que denominamos "**puntos térmicos**". En el marco del modelo propuesto, fue posible explicar no solo la for-

1.5. DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO

mación de capas porosas y sus propiedades ópticas, sino también la formación de relieves ordenados en la superficie en forma de nano-puntos, poros y superficies tipo esponja para el relieve observado en nuestro trabajo, así como los presentados en la literatura científica.

Capítulo 2

Desarrollo experimental

2.1. Introducción

En este capítulo se describen los procesos experimentales que conllevan tanto el método de litografía como el del bombardeo iónico para la fabricación de las nanoestructuras. Para la litografía se describe el proceso químico para la elaboración de las esferas de sílice que posteriormente se utilizan para formar la máscara litográfica, la evaporación de oro (Au) sobre éstas y finalmente cómo remover las máscaras por ultrasonido para obtener las nanoestructuras de Au que presentan una forma piramidal. Las nanopartículas de Au (NPsAu) piramidales se funcionalizan con Rodamina 6G para su aplicación como sustratos SERS. Para el bombardeo iónico se describen las condiciones experimentales de los iones usados para obtener las nanoestructuras. Con este método se obtienen tanto nanoestructuras embebidas en la matriz del sustrato provocado por la implantación de los iones así como formación de estructuras nanométricas superficiales provocadas por la erosión de los iones en la superficie del sustrato.

Se describen también las técnicas usadas para el análisis de las muestras obtenidas así como la información que cada técnica proporciona sobre las nanoestructuras obtenidas.

2.2. Litografía con nanoesferas

2.2.1. Síntesis de las partículas de sílice

Para elaborar las partículas esféricas de sílice (SiO_2) se utiliza el método de Stöber. Este método consiste de procesos químicos que permiten el crecimiento de la sílice en forma esférica mediante la hidrólisis de silanos en una solución alcohólica [20, 98].

Para la síntesis, primero se elabora una mezcla de hidróxido de amonio [**NH₄OH**, con pureza de 28-30 %, peso molecular de 35.05 g/mol y densidad de 0.99 g/cm³] y agua destilada [peso molecular 18 g/mol]. Una segunda mezcla se prepara bajo agitación magnética de ortosilicato de tetraetilo [**TEOS**, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ con una pureza de 99 %, peso molecular de 208.33 g/mol, densidad de 0.93 g/cm³ y punto de ebullición de 163-167°C] y etanol [**EtOH**, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, con una pureza ≥ 99.5 %, peso molecular de 46.07 g/mol, densidad de 0.79 g/cm³, punto de ebullición de 78°C] (ver Tabla 2.1). Finalmente por goteo la primera mezcla es agregada a la mezcla que se encuentra en agitación magnética.

Reactivo	Volumen (mL)±0.05
TEOS	1.8
EtOH	20.0
NH ₄ OH	8.0
H ₂ O	5.5

Tabla 2.1: Volumen usado para cada reactivo en la síntesis de las esferas de SiO_2 .

La síntesis debe realizarse a una temperatura de entre 12°C y 16°C en constante agitación magnética y dejar que haga reacción al menos 90 minutos [99].

2.2.2. Máscara litográfica

Habiendo obtenido las esferas de sílice, el siguiente paso es elaborar las máscaras litográficas. Para esta técnica se utilizan solo sustratos de silicio a los cuales se les aplica un tratamiento de limpieza llamado solución piraña el cual consiste de una mezcla de ácido sulfúrico [H_2SO_4 , pureza 95-98 %, peso molecular 98.08 g/mol, densidad 1.84 g/cm³, punto de ebullición 290°C] y peróxido de hidrógeno [H_2O_2 , Sigma-Aldrich, 30 %, peso molecular 34.01 g/mol] en una proporción de 3:1 (ver Tabla 2.2). Los sustratos de silicio que previamente son cortados en 1 x 1 cm se introducen en esta solución por 30 minutos en agitación magnética y posteriormente se enjuagan en agua destilada.

Reactivo	Volumen (mL)±0.05
H_2SO_4	15.0
H_2O_2	5.0

Tabla 2.2: Volumen usado para cada reactivo en la solución piraña.

Con los sustratos de silicio limpios, se procede a formar la máscara litográfica. Para obtener un arreglo en monocapa compacta de las esferas de sílice sobre los sustratos de silicio, es necesario usar la técnica de Spin coating. Se usa un spin coater modelo G3 de Specialty Coating Systems. El proceso para obtener la máscara consiste en dos etapas (ver Fig. 2.1): en la primera etapa se monta el sustrato en el portamuestras del spin, se agrega la suspensión que contiene las esferas de sílice y se da la primera rampa de velocidad de giro del spin. Este primer giro hace que la suspensión se disperse sobre el sustrato por fuerza centrífuga. Posteriormente se da una segunda rampa de velocidad de giro para evaporar el disolvente en el cual están contenidas las esferas de sílice. De esta forma obtenemos las máscaras de partículas coloidales de SiO_2 sobre el silicio.

Se usa un volumen de suspensión coloidal de 7 μL por sustrato con la primera rampa de 100 rpm en 20 segundos y la segunda

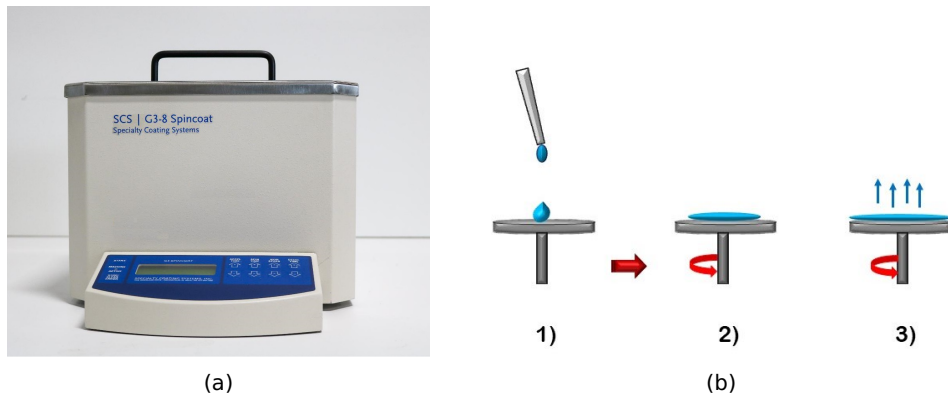


Figura 2.1: a) Equipo Spin Coater usado para elaborar las máscaras litográficas, b) Representación gráfica del mecanismo del Spin coating: 1) La solución coloidal se deposita sobre el sustrato, 2) Al aplicar una velocidad de giro la solución se distribuye sobre el sustrato y 3) Se aplica una segunda velocidad de giro para evaporar el etanol y obtener así la máscara litográfica.

rampa de 500 rpm en 60 segundos a una temperatura de 17°C y humedad de 50 %.

2.2.3. Nanoestructuras piramidales de Au

Una vez elaboradas las máscaras litográficas, arreglos en monocapa con empaquetado compacto hexagonal de esferas de sílice, se procede a la evaporación del material del cual estará formada la nanoestructura. Como se explica en la sección 1.1, al empaquetar esferas se obtienen intersticios entre éstas de forma piramidal con base triangular. Por lo tanto al depositar una película de un material de interés sobre estas máscaras se propicia a depositar dicho material en regiones específicas siguiendo el patrón establecido por la litografía. En este caso se obtienen pirámides de Au distribuidas homogéneamente sobre el silicio.

La evaporación se realiza de dos formas, la primera es la litografía por nanoesferas (NSL) y la segunda es una variante de esta técnica conocida como litografía de sombra (SSL) (ver Sección 1.1). La diferencia consiste en la forma en la que la muestra se monta para la evaporación: mientras que para la NSL el sustrato siempre va perpendicular al flujo del material a depositar,

2.2. LITOGRAFÍA CON NANOESFERAS

para el caso de SSL el sustrato se coloca a cierto ángulo que puede ser entre los 10° a 80° . Esto dependerá de la máscara litográfica, ya que en función de sus dimensiones algunos ángulos serán preferenciales o no (ver Fig. 2.2a).

Para este trabajo se evaporan 50 nm de Au usando una evaporadora por cañón de electrones, con vacío de 10^{-7} Torr, corriente de haz entre 10-100 mA y tasa de depósito de 0.7 \AA/s para la NSL y para la SSL se usa el equipo PECS (Precision Etching and Coating System) (ver Fig. 2.3a), con vacío de 10^{-7} Torr, corriente de haz entre $30\text{-}32 \mu\text{A}$ y tasa de depósito de 0.3 \AA/s y las muestras se montan a 20° .

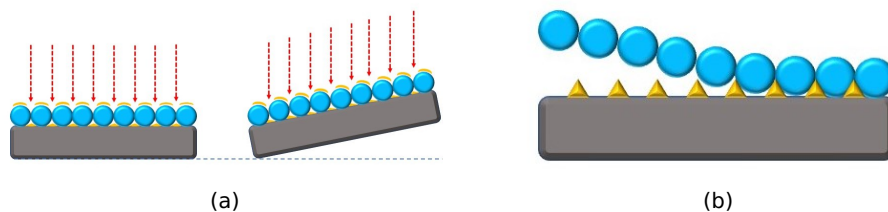


Figura 2.2: a) Representación gráfica de la forma en las cuales las muestras se montan para ser evaporadas, b) Representación gráfica del mecanismo que tiene lugar al someter las muestras al ultrasonido para eliminar la monocapa de partículas de sílice.

Concluida con la evaporación se procede a remover la máscara litográfica, es decir desprender las esferas de sílice (ver Fig. 2.2b). Este proceso se realiza sometiendo los sustratos a ultrasonido. La muestra evaporada se coloca en un vaso el cual contiene etanol y este se coloca en la tina del baño ultrasónico por 25 min. Se usa un modelo 8890 de Cole-Parmer (ver Fig. 2.3b). Esto debe realizarse para cada muestra por separado ya que se ha observado que al introducir dos o más pueden llegar a producir daños sobre la superficie del silicio lo que afecta el arreglo de las nanopirámides de Au. De esta forma se obtiene el patrón nanoestructurado de Au sobre el silicio usando la litografía.



(a)



(b)

Figura 2.3: a) Equipo de PECVD usado para depositar la película de Au, b) Equipo usado para remover la máscara litográfica.

2.2.4. SERS

Se plantea el uso de las NPsAu piramidales como sustratos SERS (ver Sec. 1.2). Este tipo de sustratos han sido de gran interés por ser capaces de detectar biomoléculas a muy bajas concentraciones [100]. Los sustratos SERS consisten en combinar moléculas absorbidas sobre superficies metálicas las cuales deben presentar una estructuración nanométrica. Se usa entonces la superficie del silicio con el arreglo de las NPsAu piramidales como sustratos SERS al combinarlas con la molécula conocida como Rodamina 6G (**R6G**, $C_{28}H_{31}N_2O_3$ con pureza de 95%) [101]. Para adherir las moléculas de R6G a las NPsAu se prepara una solución de esta molécula en etanol usando varias concentraciones de R6G. Las muestras se deben sumergir en dicha solución por 24 h, después se retiran y se dejan secar a temperatura ambiente (ver Fig. 2.4). Se usan concentraciones de R6G de $10^{-5}M$, $10^{-6}M$ y $10^{-7}M$ con el propósito de analizar la capacidad de detección de las NPsAu piramidales a concentraciones bajas, para esto se observa la respuesta óptica que emite cada muestra a diferentes concentraciones.

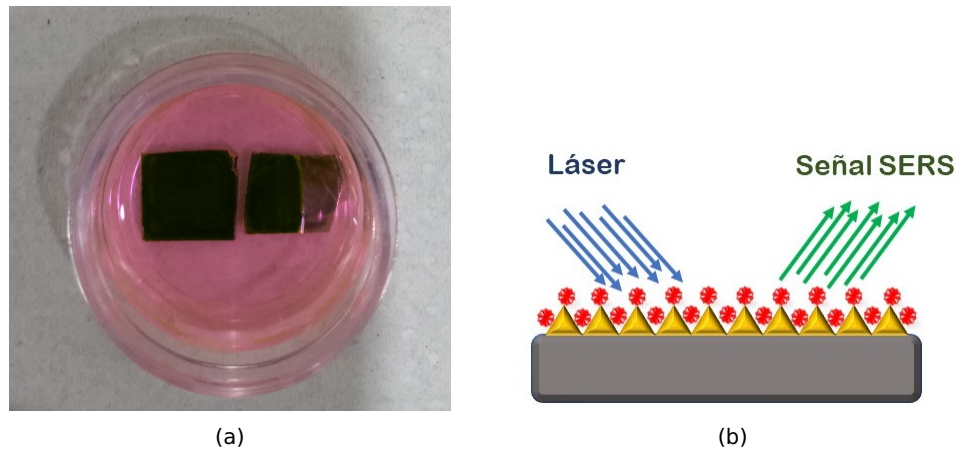


Figura 2.4: a) Se observa como las muestras se funcionalizan con la molécula de Rodamina 6G, b) Representación gráfica del fenómeno de la amplificación Raman.

2.3. DLC nanoestructurado

Para obtener DLC (Diamond-like carbon) nanoestructurado se usa una combinación de las técnicas de litografía y erosión con plasma. A los sustratos de silicio, previamente tratados para su limpieza, se les deposita una película de DLC y posteriormente la película de Au. Finalizado el deposito de las dos películas, se les da tratamiento térmico con el propósito de inducir la formación de clusters de Au. Esta formación de clusters de Au sobre la película de DLC provoca que ciertas zonas del DLC se encuentren visibles. Teniendo ahora la película de DLC con una máscara litográfica formada por las partículas de Au, a estas muestras se les aplica un ataque con plasma que desbasta las zonas de DLC que se encuentran sin la protección de esta máscara de partículas de Au, obteniendo así DLC nanoestructurado.

Se depositan 20 nm de DLC y 20 nm de Au usando el equipo PECS, con vacío de 10^{-7} Torr, corriente de haz de $250 \mu\text{A}$ y tasa de evaporación de 0.1 \AA/s . El recocido se lleva a cabo a 250°C por 5 minutos con flujo de nitrógeno usando el equipo RTA (Rapid Thermal Annealing) (ver Fig. 2.5a). Se usa un plasma de oxígeno para erosionar al DLC usando el equipo Plasma Etch (PE) que usa

un haz de iones con energía de 3 a 10 keV a diferentes tiempos de erosión, esto con el propósito de entender como cambia la morfología del DLC bajo el plasma de O₂ (ver Fig. 2.5b).

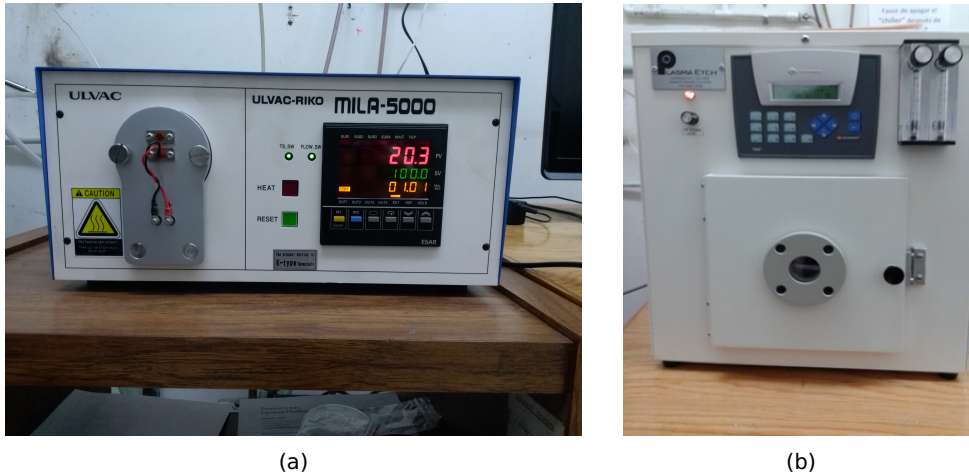


Figura 2.5: a) Equipo RTA usado para el recocido, b) Equipo usado para el plasma etching.

La importancia de la elaboración del DLC nanoestructurado radica en su reciente aplicación como emisor de campo de electrones a baja potencia (cátodo frío).

2.4. Irradiación de iones

Para este método se utilizan varios tipos de iones y diversos sustratos. En la tabla 2.3 se enlistan las combinaciones usadas para cada experimento.

La implantación es realizada por la compañía Cutting Edge Ion, el recocido se hace con el equipo de RTA y el decapado de las muestras con el equipo PECS (ver Figs. 2.5a y 2.3a) utilizando haces de iones de Ar⁺ a bajas energías (3-5 keV).

La implantación se lleva a cabo a bajas energías para propiciar la formación de nanoestructuras en regiones cercanas a la superficie de los sustratos semiconductores. Las obleas implantadas se cortan en secciones de 1 x 1 cm aproximadamente. Unos de

2.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Sustrato	Ion [u]	Energía [keV]	Dosis [ion/cm ²]	Recocido [°C]
Silicio	Fe [56]	40	1×10^{17}	900 x 8 min
Silicio	Al [27]	25	5×10^{16}	850 x 5 min
Silicio	Sb [122]	90	1×10^{16}	700 x 20 min
Silicio	In [115]	25	2.5×10^{15}	600 x 10 min
GaAs	Si [28]	25	2×10^{16}	900 x 1 min
GaAs	Ge [73]	25	2×10^{16}	900 x 1 min
GaSb	In [115]	25	5×10^{16}	500 x 20 min
Silicio	O [16]	0.5	$3 \times 10^{17} - 5 \times 10^{18}$	

Tabla 2.3: Datos experimentales para el bombardeo iónico.

los efectos del bombardeo iónico es la amorfización de la zonas implantadas, por eso a estas muestras se les aplica recocido térmico con el propósito de recuperar la cristalinidad del sustrato, así como fomentar la formación de clusters del material implantado o la coalescencia de las vacancias y así obtener en las zonas cercanas a la superficie capas estructuradas como: las porosidades o los nanocristales. Después del tratamiento térmico, a las muestras se les hace un decapado con haces de iones de Ar^+ para observar directamente la morfología obtenida para cada caso y así garantizar que la información analizada proviene de las nanoestructuras y no del material del sustrato. Se les hace estudio de fotoluminiscencia para observar si estas estructuras nanométricas presentan alguna señal óptica.

2.5. Caracterización de las muestras

Para contar con un estudio completo de las nanoestructuras obtenidas se utilizan diversas técnicas de análisis para estudiar su morfología, composición química y propiedades ópticas. En el caso de la litografía, se parte de estudiar la formación de las es-

feras de sílice y su empaquetado en monocapa para su uso como máscara litográfica y para ello se utiliza el microscopio electrónico de barrido (SEM). Las micrografías obtenidas en SEM nos dan información de la morfología que presenta la muestra analizada. En este caso se puede observar la formación de las partículas esféricas de sílice así como su distribución (monocapa con empaquetado hexagonal) sobre el sustrato. Las NPsAu piramidales se estudian con SEM, microscopía de fuerza atómica (AFM) y Raman. El AFM al igual que el SEM nos dan información morfológica de las superficies, además de poder obtener un análisis en 3D de las muestras lo que permite medir las alturas de las nanoestructuras. También con SEM se puede ver el relieve de las nanoestructuras inclinando las muestras, pero este método no es tan preciso y entonces es mejor realizar el cálculo de las alturas de las estructuras con el AFM. Con estas técnicas se confirmó la forma piramidal de las nanoestructuras de Au y se calculó sus dimensiones. Para medir la respuesta de la Rodamina 6G al interactuar con las NPsAu piramidales se usa la espectroscopía Raman. Esta técnica nos da información de cómo varía la intensidad de la señal Raman dependiendo de si la Rodamina está sobre la película de Au o sobre las NPsAu, lo cual nos confirma la eficiencia de las superficies nanoestructuradas para la amplificación de la señal Raman.

Para estudiar las características del DLC nanoestructurado se utilizó SEM, AFM y Raman. Con las técnicas de SEM y AFM se observa la morfología que presentan las muestras en las diferentes etapas, desde la formación de los esferoides de Au después del recocido hasta la formación de la estructuración del DLC provocada por el ataque del plasma de O₂. La espectroscopía Raman se utilizó para estudiar la composición química de las nanoestructuras, es decir, para comprobar que después del ataque con plasma se tuviera la presencia del DLC en la muestra.

Para el caso de la implantación, se parte de estudiar la profundidad de penetración que presentan las diferentes muestras; para esto se usa la espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS). Esta técnica permite estudiar la composición química de la muestra y da información de la distribución y concentración de los iones en la matriz del sustrato. A partir del perfil de

2.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

profundidad de la concentración máxima de los iones que da el SIMS para cada una de las muestras implantadas se estima el decapado que se les realiza a dichas muestras. La espectroscopía Raman también se utiliza para estudiar la composición química de las muestras, además brinda información de la estructura del sustrato, es decir, con los espectros Raman se puede observar si el sustrato ha recuperado su cristalinidad después del recocido. Después de realizar el decapado a cada una de las muestras se les analiza con AFM y SEM. Con el AFM se estudian los relieves o porosidad (dependiendo de la muestra); con la información de los perfiles de rugosidad se puede estimar las dimensiones de las estructuras obtenidas por la implantación. El SEM nos da información más detallada de las superficies ya que esta técnica permite mapear regiones más grandes. Para algunas muestras se realizó mapeo químico (se analizó composición elemental) por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS). Para estudiar las propiedades ópticas de las nanoestructuras se hace un análisis de fotoluminiscencia (PL). Unas muestras presentaron respuesta óptica en el visible y otras en el infrarrojo cercano, lo cual hace a estas nanoestructuras buenas candidatas para aplicaciones en fabricación de láseres o LEDs. La muestra implantada con iones de Fe se estudió con microscopía electrónica de transmisión (TEM) para obtener mayor información de los nanocristales embebidos en la matriz del silicio. Con las micrografías obtenidas se observaron el tamaño y la distribución de estos nanocristales.

A continuación se da una breve descripción de las técnicas y equipos usado para el análisis de las muestras.

2.5.1. SIMS

La espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS) brinda información de la composición química. Su funcionamiento básico consiste en hacer incidir un haz de iones primario de baja energía para erosionar la superficie de la muestra generando partículas secundarias (Fig. 2.6a); estas partículas emitidas pueden ser átomos, iones o clústeres. Los iones secundarios se analizan con un espectrómetro de masas [102, 103]. El SIMS tiene dos mo-

dos de trabajo, el SIMS estático y SIMS dinámico. El modo estático se usa para analizar solo los primeros nanómetros de profundidad en la muestra, lo que nos da la composición superficial. El modo dinámico se usa para analizar la distribución y composición a profundidad, para esto se debe remover sucesivamente las respectivas capas superiores de la superficie mientras se realiza el análisis.

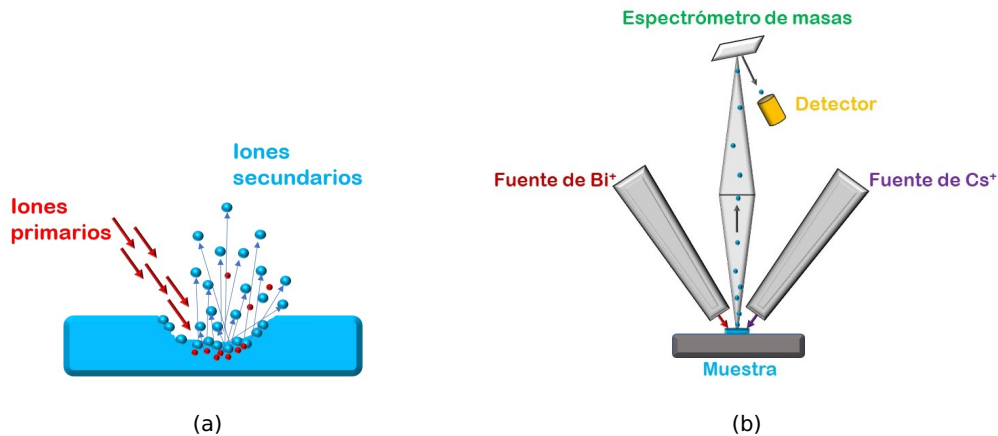


Figura 2.6: Representación gráfica de la espectroscopía de masas de iones secundarios. a) Generación de partículas secundarias por el bombardeo de iones en el SIMS, b) Configuración de un equipo SIMS.

El equipo usado en este trabajo es un TOF-SIMS-5 de la marca Ion-TOF GmbH (Fig. 2.6b). Se usan iones de Cs con energía de 0.5 a 2 keV para el decapado de los perfiles de profundidad. Para el análisis se usan iones de Bi con energía de 30 keV. El ángulo de incidencia de los haces es de 45° en un área del cráter de $300 \times 300 \mu\text{m}$ y el área de análisis es de $150 \times 150 \mu\text{m}$.

2.5.2. SEM

El microscopio electrónico de barrido (SEM) proporciona imágenes bidimensionales que se producen al capturar electrones dispersados por un objeto. Su funcionamiento se basa en la aceleración de electrones por un campo eléctrico, que se lleva a cabo en la columna del microscopio a una diferencia de potencial.

2.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Los electrones acelerados a un voltaje pequeño se utilizan para muestras muy sensibles (0.1 - 1 kV), y los de alto voltaje (15 - 30 kV) son para muestras metálicas [104]. El SEM explora la superficie de la muestra punto por punto. Un haz de electrones muy concentrado se enfoca sobre la muestra y luego se explora su superficie, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. El haz primario de alta energía se dispersa sobre la muestra y provoca la aparición de electrones secundarios de baja energía y retrodispersados de alta energía, que dependen de la composición química de la muestra. Los electrones secundarios proporcionan información de la topografía superficial y son detectados por un dispositivo electrónico y la señal es enviada a una computadora.

El equipo utilizado en este trabajo es un JEOL modelo JSM 7800F a alto vacío (ver Fig. 2.7). Cuenta con una resolución de 0.8 nm a 15 kV y 1.2 nm a 1 kV, que nos ofrece una gran capacidad analítica. Las micrografías se obtuvieron usando un voltaje de 5 kV. Este equipo nos da gran información de la topografía de la superficie de las muestras estudiadas.

2.5.3. AFM

El AFM nos proporciona información morfológica en 2D y 3D de la superficie estudiada. Consiste en mapear la superficie de una muestra con una punta muy afilada que se encuentra al final del brazo del cantiléver, para así formar una imagen de la topografía superficial [105]. Al acercarse el cantiléver a la superficie se genera una fuerza de interacción, si la distancia entre el cantiléver y la superficie es pequeña la fuerza predominante será la de repulsión y para distancias grandes la fuerza predominante será la de atracción. Esta fuerza generada provoca que el cantiléver se doble o flexione. Sobre la punta del cantiléver se alinea un láser que con el cambio de posición del cantiléver refleja una señal sobre un fotodetector para obtener un mapa de la morfología de la muestra [106]. El AFM se puede utilizar en modo de contacto, no contacto y tapping dependiendo de las propiedades del material que se desea obtener [107]. Por ejemplo en modo de contacto

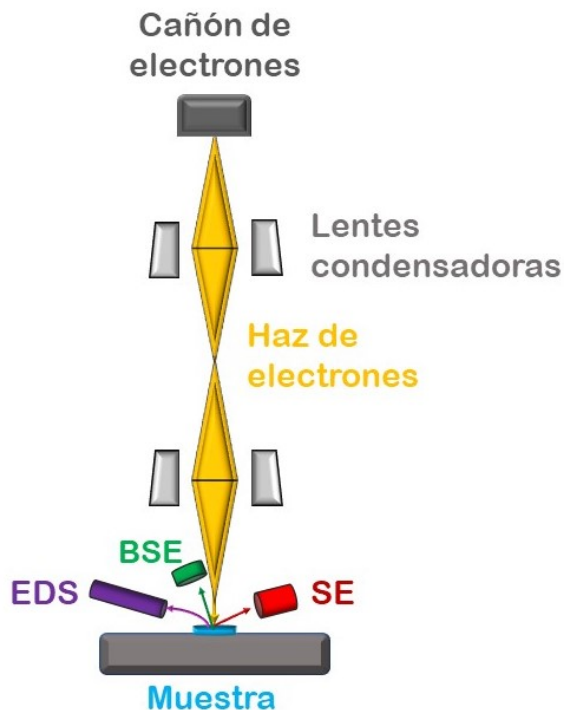


Figura 2.7: Representación gráfica del equipo usado para la microscopía electrónica de barrido.

se puede obtener las propiedades mecánicas de la muestra, en modo de no contacto las propiedades eléctricas y magnéticas. El modo tapping es una combinación de los modos anteriores.

Para este trabajo se usó NT-MDT Solver Next, utilizando el modo tapping para analizar el relieve de la superficie en 3D. Las mediciones se hicieron usando una punta de silicio con un radio de curvatura de 10 nm en aire. Para las adquisiciones de las micrografías se usa una densidad de 512 x 512 píxeles y frecuencia de 1 Hz y de 0.5 Hz. La frecuencia de oscilación del cantiléver fue de 339.39 KHz. Este equipo está contenido en NTEGRA Spectra (Fig. 2.8), lo cual facilita la adquisición del espectro Raman y la imágenes de AFM de la misma región en la muestra.

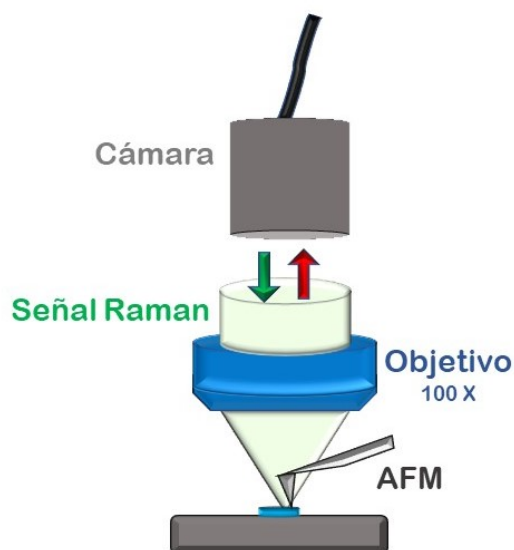


Figura 2.8: Representación gráfica de la configuración usada para la espectroscopía Raman y el AFM.

2.5.4. Raman

La espectroscopía Raman es una técnica usada para medir los modos vibracionales o rotacionales de las moléculas, que brinda información de la composición química, estructura cristalina y modos de baja frecuencia como los plasmones. Se basa en la dispersión inelástica de una luz monocromática [108]. Al incidir luz sobre la muestra, las moléculas son excitadas y al regresar a su estado base se libera un fotón con frecuencia diferente a la inicial. Estos fotones dispersados proporcionan información que es característica del material.

El equipo usado para medir Raman es el micro-Raman NTE-GRA Spectra de la marca NT-MDT con excitación láser de 532 nm (verde) y objetivo 100x. El tiempo de adquisición varió para cada muestra y el pinhole fue ajustado a 100 μm . En todas las mediciones, el CCD fue enfriado a una temperatura de -70°C .

2.5.5. PL

La fotoluminiscencia es un caso particular de luminiscencia, consiste en hacer incidir luz continua en el rango UV-VIS sobre la muestra para excitarla y producir la emisión del material en el rango visible o infrarrojo cercano [109]. Se basa en la interacción de fotones de una determinada longitud de onda sobre la muestra, los cuales serán parcialmente absorbidos por la estructura electrónica del material provocando una foto-excitación. La foto-excitación hace que los electrones pasen a un estado electrónico superior. Al cabo de un tiempo estos electrones se desexcitarán, perderán energía y pasarán a niveles menos energéticos cediendo este exceso de energía en forma de radiación. Esta radiación es lo que se conoce como fotoluminiscencia, PL [110]. La fuente de luz usada para excitar al material puede ser una lámpara de luz blanca o un láser, siempre tomando en cuenta que la energía de excitación debe ser mayor o igual a la energía de banda prohibida del material a estudiar. La luz emitida es recolectada en un monocromador y un fotodetector (fotodiodo o CCD) para ser procesado por una computadora. Es una técnica no destructiva. En algunos equipos, la muestra se monta en un sistema de enfriado para que la recombinación electrón-hueco sea mas eficiente y los procesos no radiativos sean evitados.

Los espectros de fotoluminiscencia se obtuvieron excitando la muestra con un láser UV de He-Cd (325 nm), potencia de 20mW. a temperatura ambiente.

2.5.6. TEM

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) , al igual que el SEM, proporciona imágenes bidimensionales que se producen al capturar electrones transmitidos-dispersados de una muestra. Se basa en la aceleración de electrones por un potencial negativo y focalizado que atraviesan una muestra muy delgada formando una imagen aumentada de ésta, la cual es proyectada en una pantalla fluorescente que emite fotones los cuales son detectados por un CCD y así se obtienen las imágenes de la muestra. El TEM puede usarse en campo oscuro o campo claro, dependiendo

2.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

de la muestra. Si la imagen se obtiene por los electrones transmitidos que no sufren dispersión, la imagen de la muestra será oscura sobre un fondo claro, esto es campo claro. Si la imagen se obtiene de electrones transmitidos que fueron dispersados, la imagen de la muestra será clara sobre un fondo oscuro, esto es campo oscuro. Las muestras que deben ser analizadas por TEM deben ser preparadas en forma de lamelas de espesor no mayor a 100 nm y si son cristalinas, se puede obtener también un diagrama de difracción que proporciona información de la estructura y orientación de los cristales embebidos en la matriz de la muestra. El TEM nos da información de la estructura interna, estructura cristalina, forma y tamaño de partículas en la muestra y defectos así como composición.

Se utilizó el equipo TEM de JEOL modelo JEM2010 FEG de 200 KV (Fig. 2.9), con modo de trabajo de escaneo TEM convencional (haz de electrones paralelos) y alto vacío. Para obtener información de la estructura cristalina se usa el TEM a alta resolución, con resolución de punto a punto de 0.25 nm y campo oscuro.

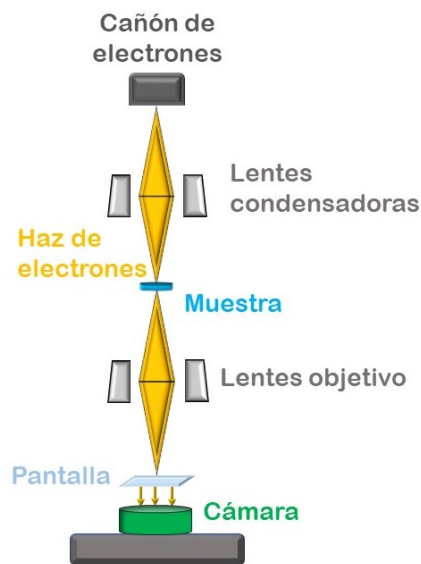


Figura 2.9: Representación gráfica del equipo usado para la microscopía electrónica de transmisión.

Capítulo 3

Resultados y análisis de datos

3.1. Introducción

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos por las técnicas antes mencionadas: primero se describen los resultados de las máscaras litográficas obtenidas, el tamaño y el empaquetado de las esferas de sílice. Se estudian las NPsAu con forma piramidal; se describen las dimensiones de la base, las caras laterales y las alturas y se analizan los resultados observados del efecto SERS al interactuar con la R6G a diferentes concentraciones tanto para las NPsAu como para la película de Au. Luego se analizan las estructuración obtenida en el DLC provocada por el ataque del plasma de O_2 a diferentes tiempos. Se describe las formas de las nanoestructuras obtenidas y sus dimensiones. Finalmente se describen las nanoestructuras obtenidas por la implantación de los diferentes iones a bajas energías sobre los sustratos de Silicio, GaAs y GaSb, así como sus propiedades opto-electrónicas.

3.2. Litografía con nanoesferas

3.2.1. Máscaras litográficas

A partir de las partículas esféricas de sílice se obtienen las máscaras litográficas usando la técnica de spin coating. Se usa sustratos de silicio, previamente recortados de 1 cm^2 . Estos sustratos son tratados con la solución piraña para su limpieza. Estas máscaras litográficas se analizan por SEM. En la Fig. 3.1 se observan las micrografías obtenidas. Las muestras fueron mapeadas en toda su superficie y las imágenes que se presentan son representativas del empaquetado obtenido sobre los sustratos usados.

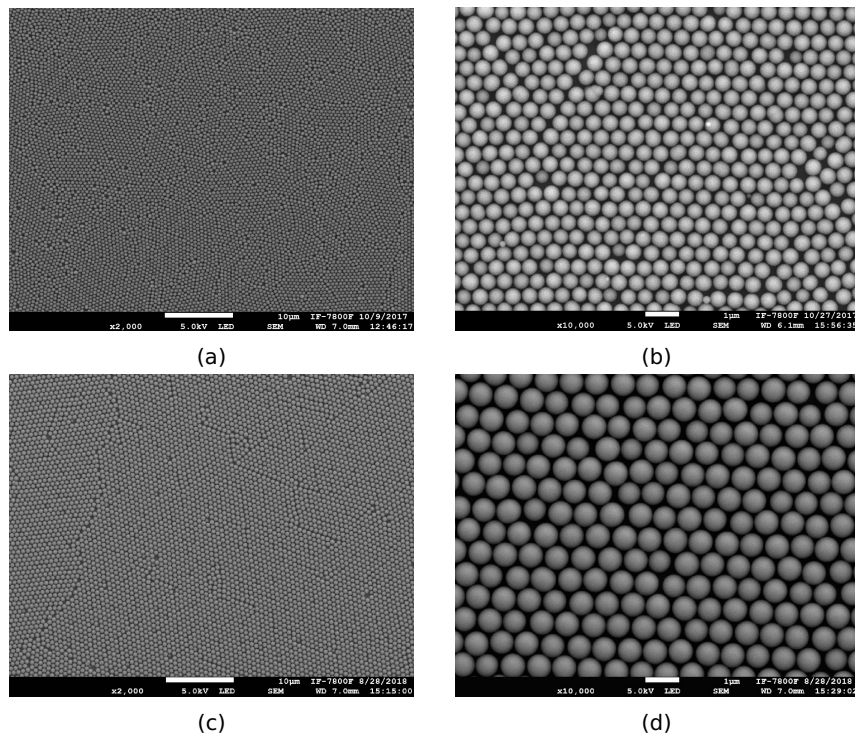


Figura 3.1: Micrografías de las máscaras litográficas obtenidas por SEM a diferentes ampliaciones: a) y c) Micrografías a una ampliación de x2,000, para observar el tamaño de las máscaras, b) y d) Micrografías a una ampliación de x10,000, para observar con detalle las esferas y su empaquetado.

En las Figs. 3.1a y 3.1c se observan las máscaras a baja ampli-

3.2. LITOGRAFÍA CON NANOESFERAS

ficación. Como se puede observar en las imágenes, las regiones en monocapa son extensas, homogéneas y con defectos mínimos que se pueden despreciar. Es importante obtener regiones con un buen empaquetado de las esferas, ya que esto nos garantiza que los intersticios (los espacios entre esfera y esfera) tengan dimensiones muy similares. Al estudiar estas muestras por SEM, es indispensable detectar dos factores que conllevan una buena eficiencia de las máscaras para su uso en la litografía: el tamaño monodisperso y el empaquetado compacto de las esferas. En las Figs. 3.1b y 3.1d se muestran las máscaras a mayor ampliación. Se puede observar con mayor detalle a las esferas de sílice y su arreglo de tipo hexagonal sobre el sustrato.

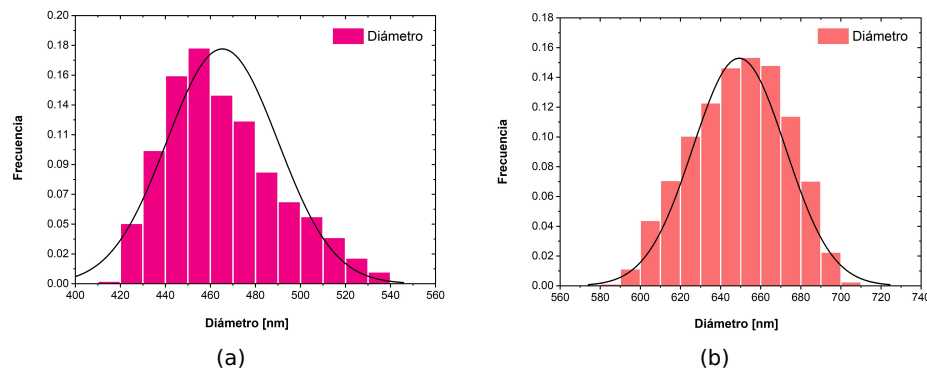


Figura 3.2: Distribución de los diámetros de las partículas esféricas de sílice usadas para elaborar las máscaras litográficas. Se obtienen dos tamaños de partículas: a) con diámetro de 465 nm y b) con diámetro de 650 nm.

Para obtener la estadística del tamaño de las esferas de sílice se utiliza el programa ImageJ. Las micrografías se procesan en este programa para obtener el promedio del diámetro de las esferas. Para este trabajo se utilizaron dos tamaños de esferas de sílice, por lo que se tiene dos tipos de máscaras litográficas. Como se puede apreciar en la Fig. 3.1b, la máscara está formada por esferas de sílice de menor tamaño en comparación de la máscara observada en la Fig. 3.1d. Los diámetros para cada caso son de **465 ± 24 nm** y **650 ± 23 nm** respectivamente. En la Fig. 3.2 se observa la distribución de diámetros obtenidos para cada caso. Estas distribuciones nos muestran que la presencia

de partículas con un mayor diámetro, de >530 nm en Fig. 3.2a y de >700 nm en Fig. 3.2b, es menor al 1%, es decir, la población de las esferas que por tener un tamaño superior al promedio podrían romper con el empaquetado compacto y provocar dislocaciones en la máscara litográfica es despreciable, lo cual indica que ambas máscaras son buenas candidatas para la litografía.

Se describe a continuación las diferencias obtenidas entre las nanoestructuras de Au elaboradas con cada tipo de máscara, así como con el cambio en el ángulo de la evaporación.

3.2.2. NPsAu Piramidales

A las máscaras litográficas que presentan la mejor distribución en monocapa y empaquetado hexagonal de las esferas de sílice se les evapora una película de 50 nm de Au. El Au se deposita y penetra principalmente en los intersticios entre las esferas que tienen un patrón piramidal por lo cual se obtienen partículas en forma de pirámides con base triangular. Como se describe en la sección 1.1, en la técnica de litografía (NSL) el ángulo de evaporación es siempre perpendicular al flujo del material depositado y para el caso de la litografía de sombra (SSL) se varía el ángulo. En este caso se utiliza la SSL con un ángulo de 20° .

En esta sección se describen tres tipos de NPsAu piramidales:

- Obtenidas con la máscara de esferas de diámetro de 465 nm (a las cuales se les llamarán NSL-1 para evitar confusión)
- Obtenidas con la máscara de esferas de diámetro de 650 nm (a las cuales se les llamarán NSL para evitar confusión)
- Obtenidas con la máscara de esferas de diámetro de 650 nm evaporada a 20° (a las cuales se les llamarán SSL)

NSL-1, esferas de sílice de 465 nm.

Después de evaporar se sonicán las muestras por 25 minutos. Posteriormente son caracterizadas con SEM y AFM para analizar la morfología obtenida. En la Fig. 3.3 se observan las micrografías

3.2. LITOGRAFÍA CON NANOESFERAS

obtenidas por SEM a diferentes ampliaciones de las muestras, después de ser sonicadas para remover la máscara litográfica. Se mapean diferentes regiones sobre los sustratos. Se muestra el patrón de las bases triangulares de las NPsAu piramidales pues las imágenes se adquieren perpendicular al sustrato (imágenes bidimensionales).

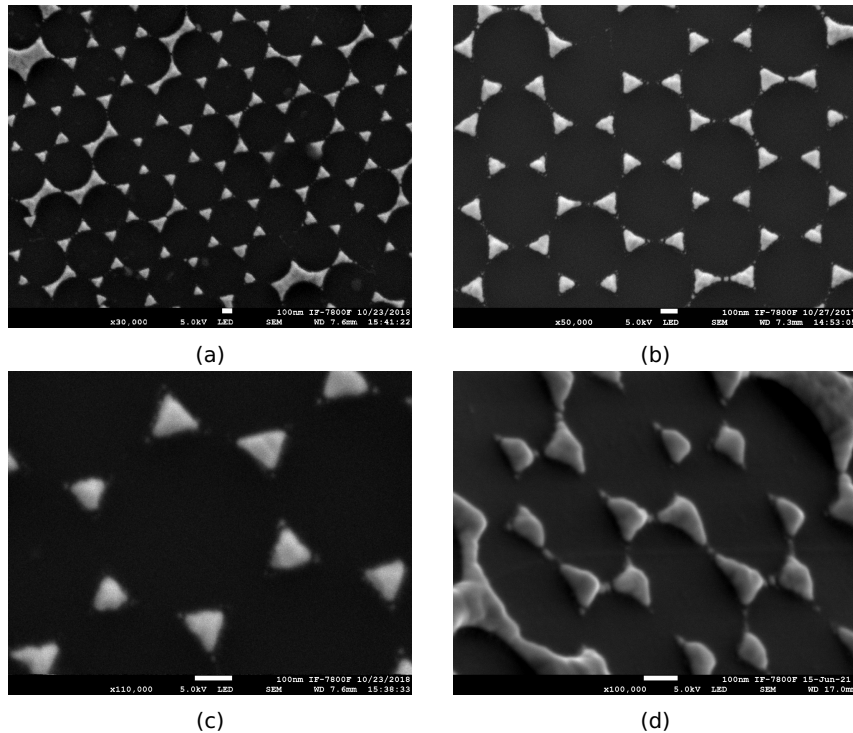


Figura 3.3: Nanoestructuras piramidales de Au. Se observa las bases triangulares de las estructuras a diferentes ampliaciones: a) x30,000, b) x50,000, c) x110,000, d) Imagen obtenida inclinando la muestra a 70°.

En las Figs. 3.3a y 3.3b se observa la distribución homogénea que presentan las NPsAu. A estas ampliaciones se puede observar tanto las bases triangulares como una buena vecindad en el arreglo de éstas sobre el sustrato de silicio. En la Fig. 3.3c tomada a mayor ampliación, se muestra con mayor detalle estas estructuras obtenidas, incluso se puede apreciar que en efecto no solo se trata de superficies planas en forma de triángulos sino que presentan protuberancias por efecto de las caras laterales

de la pirámide. En la Fig. 3.3d se muestra la imagen obtenida al inclinar el sustrato aproximadamente a 70° , esto con el fin de apreciar las caras de las pirámides. En esta micrografía se logró apreciar con mayor claridad algunas de las caras laterales que forman a las pirámides, es una manera de comprobar la forma de estas nanopartículas.

Usando el programa ImageJ se miden las dimensiones de las bases observadas de las NPsAu piramidales usando las micrografías obtenidas en SEM. Analizando las imágenes con este programa podemos obtener información del área promedio de las bases triangulares así como de las dimensiones promedio de los lados que forman las bases. En la Fig. 3.4 se muestra la distribución del área y del valor promedio de los lados (L). Se obtiene que las bases triangulares tienen un área promedio de $7750 \pm 650 \text{ nm}^2$ y los lados tiene un tamaño promedio de $134 \pm 6 \text{ nm}$.

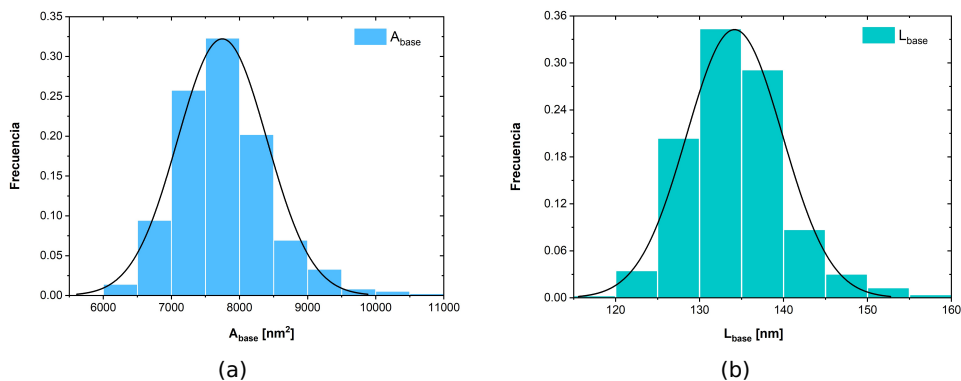


Figura 3.4: Se muestra la estadística obtenida al analizar las imágenes de SEM con ImageJ. a) Distribución de las áreas de las bases triangulares, b) Distribución de la longitud promedio de los lados de la base.

Para obtener mayor información sobre las alturas de las pirámides así como de las estructuras en 3D, se analizan las muestras por AFM. En la Fig. 3.5 se observa las imágenes obtenidas. En la Fig. 3.5b se observa la imagen en 3D de las nanoestructuras. Esta información nos comprueba la geometría piramidal de las NPsAu que con las imágenes de SEM no se logró observar. En la Fig. 3.5a se muestra la altura obtenida a través del perfil de las nanoestructuras que se obtiene a partir de la imagen de AFM en

3.2. LITOGRAFÍA CON NANOESFERAS

la región que se indica con la línea recta. Se sabe que el tamaño de las esferas usadas para la litografía puede interferir en el espesor de la película depositada. En este caso al tener esferas relativamente pequeñas el Au ha penetrado sin mucha pérdida de los 50 nm planeados. Para estas nanoestructuras se tiene que la altura es de $47 \pm 5 \text{ nm}$.

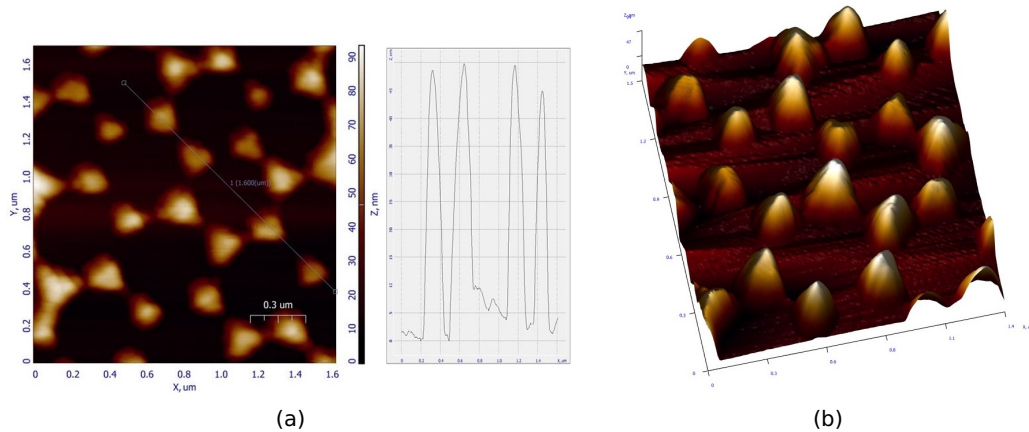


Figura 3.5: Imágenes de las nanoestructuras piramidales de Au obtenidas por AFM. a) Se observa el patrón de las bases triangulares y el perfil obtenido para estimar la altura de las pirámides, b) Imagen en 3D de las nanoestructuras.

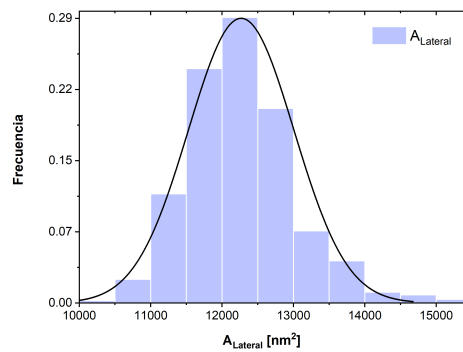


Figura 3.6: Distribución de las áreas estimadas para las caras laterales que forman las pirámides.

Con los datos obtenidos de las dimensiones de las bases y las alturas, usando la geometría de la pirámide de base triangular

podemos calcular las áreas laterales, es decir, el área de las tres caras que forman la pirámide. Este dato será importante para el cálculo numérico de la amplificación Raman. En la Fig. 3.6 se muestra la distribución de las áreas laterales de las pirámides. El cálculo estimado es de $12270 \pm 730 \text{ nm}^2$.

NSL, esferas de sílice de 650 nm.

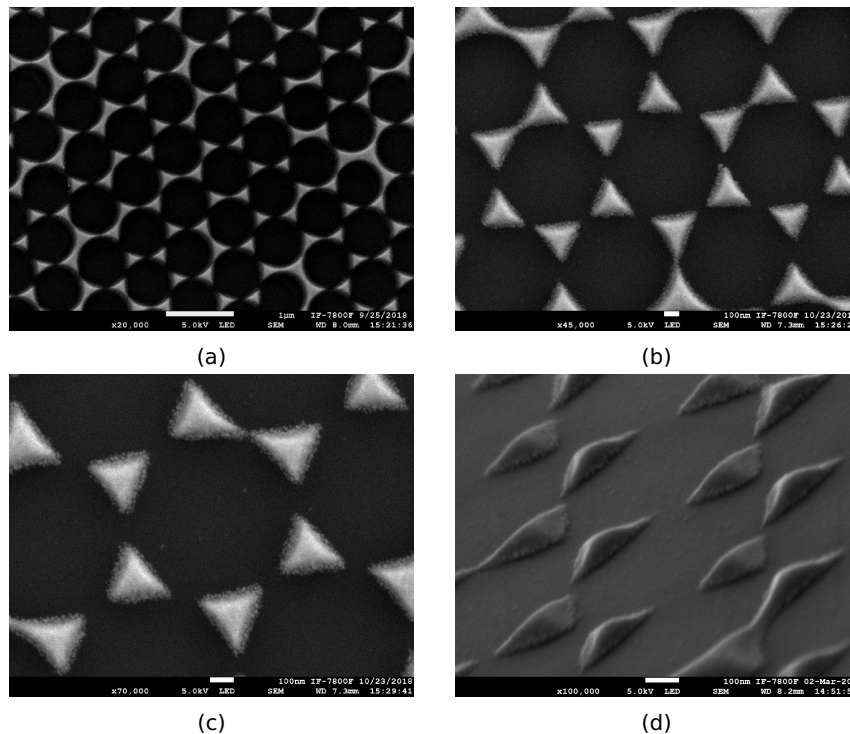


Figura 3.7: Micrografías SEM de las nanoestructuras de Au obtenidas usando esferas de sílice de 650 nm. Se observan las bases triangulares de las estructuras a diferentes amplificaciones: a) x20,000, b) x45,000, c) x70,000, d) Se muestra la imagen obtenida al inclinar la muestra a 70°.

En la Fig. 3.7 se muestran las micrografías de SEM de las nanoestructuras obtenidas usando las máscaras de esferas de 650 nm de diámetro. Se observa el patrón de las bases triangulares de las pirámides. En la micrografía a menor amplificación, Fig. 3.7a, se observan las bases que parecieran estar más cerca unas de otras.

3.2. LITOGRAFÍA CON NANOESFERAS

Esto se debe a que estas bases triangulares tienen mayor tamaño debido a que las esferas de mayor tamaño se empaquetan menos, dando como resultado las bases de las nanoestructuras de mayor dimensión. En las Figs. 3.7b y 3.7c se muestran estas nanoestructuras a mayor ampliación, para observarlas con mayor detalle. En la Fig. 3.7d se muestran las nanoestructuras a un ángulo de 70° y se logra apreciar algunas de las caras y la forma piramidal de éstas.

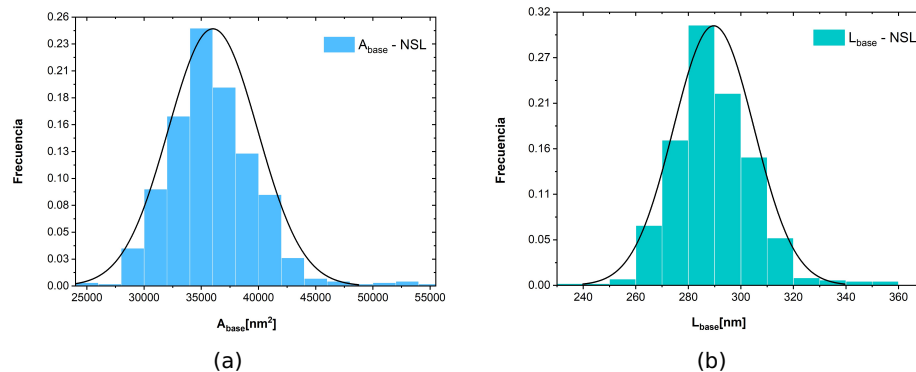


Figura 3.8: Se muestra la estadística obtenida al analizar las imágenes de SEM con ImageJ. a) Distribución de las áreas de las bases triangulares, b) Distribución de la longitud promedio de los lados de la base.

A partir de las imágenes de SEM se obtienen las dimensiones de las bases. En la Fig. 3.8 se observan la distribución de las áreas y las dimensiones laterales (L) que forman la base triangular. Para estas estructuras se tiene un promedio de área de **$36000 \pm 3900 nm^2$** y un promedio de lado de **$289 \pm 15 nm$** . En la Fig. 3.9 se pueden observar las imágenes obtenidas por AFM. Midiendo los perfiles de las nanoestructuras se estima que la altura de las pirámides es de **$44 \pm 2 nm$** . En la Fig. 3.9a se muestra el perfil obtenido así como la sección sobre la que se tomó la medición.

Con los datos obtenidos de las dimensiones de la base y altura de las pirámides se estima el área lateral, área comprendida por las tres caras que forman la pirámide. En la Fig. 3.10 se muestra la distribución de las áreas laterales calculadas para las pirámides, la cual nos da un promedio de **$41200 \pm 3950 nm^2$** .

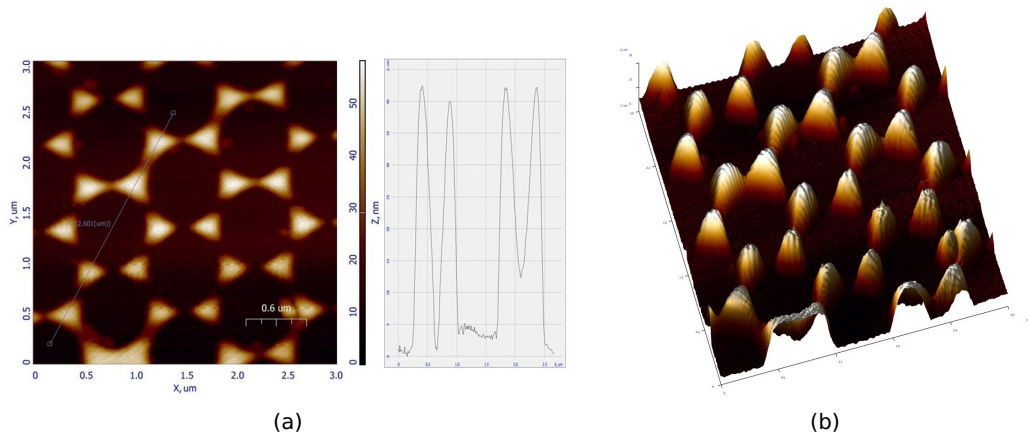


Figura 3.9: Imágenes de AFM de las nanoestructuras. a) Se observa el patrón de las bases triangulares y el perfil obtenido de las pirámides, b) Imagen en 3D de las nanoestructuras .

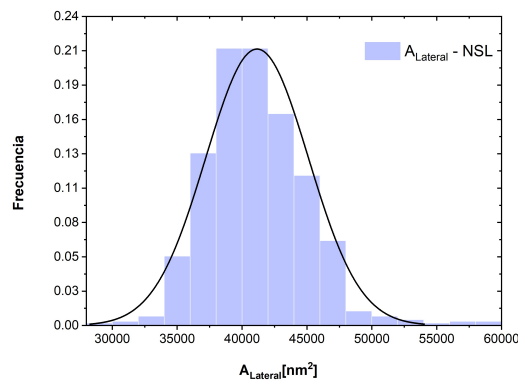


Figura 3.10: Distribución de las áreas estimadas para las caras laterales que forman las pirámide.

SSL, esferas de sílice de 650 nm a 20°

En la Fig. 3.11 se observan las micrografías que se obtienen para las muestras que se evaporaron a un ángulo de 20° con la máscara de esferas de sílice de 650 nm. En la Fig. 3.11a se muestra la micrografía a baja amplificación, donde se observa la disposición ordenada de las bases de las nanopirámides. En las micrografías a mayor amplificación, 3.11b y 3.11c, se puede ver que las bases triangulares de estas NPsAu son de menor tamaño

3.2. LITOGRAFÍA CON NANOESFERAS

que las obtenidas en el caso anterior (NSL) y presentan además un ligero alargamiento en una dirección. Para tener mayor información se toman imágenes inclinando el portamuestras en SEM a casi 70° . En la Fig. 3.11d se puede observar la estructura piramidal de las NPsAu. En este caso se hace más notorio que las dimensiones de las bases triangulares son mucho mayores respecto a la altura que presenta la pirámide en sí.

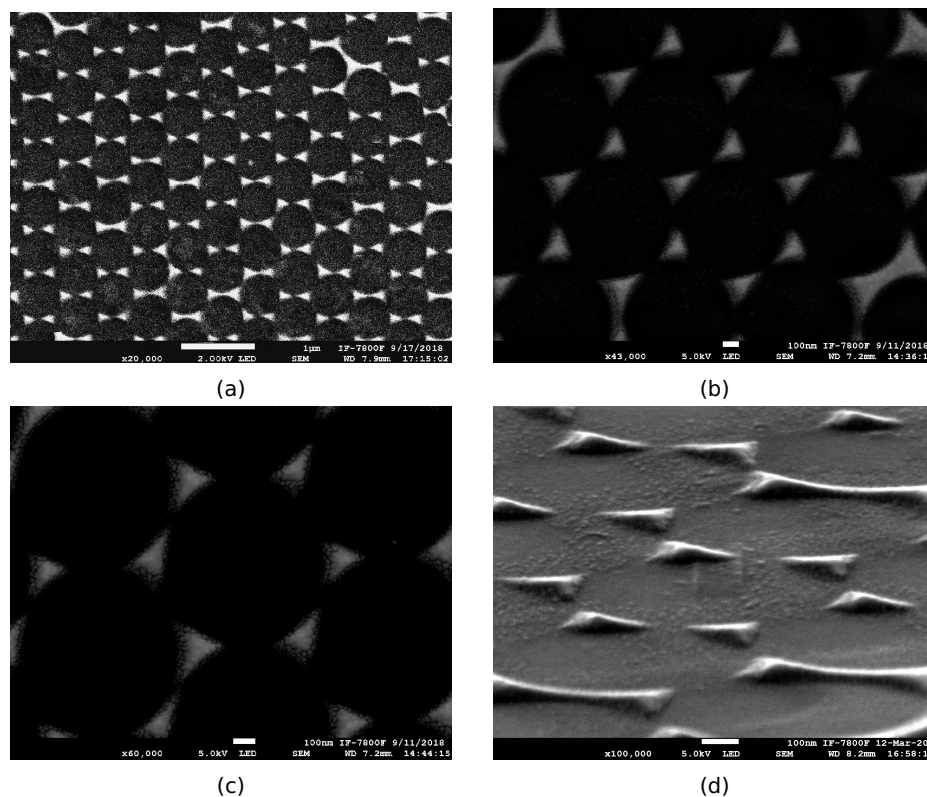


Figura 3.11: Nanoestructuras triangulares. Se observan las bases triangulares de las estructuras a diferentes ampliaciones: a) $\times 20,00$, b) $43,000$, c) $60,000$, d) Se muestra la imagen obtenida al inclinar la muestra a 70° .

Haciendo el análisis de estas micrografías se encontró que dos de los lados que forman la base triangular son similares en tamaño y mayores que el tercer lado. En la Fig. 3.12 se muestra la estadística encontrada para estas NPsAu piramidales, la distribución de las áreas de la base y las dimensiones de los lados L (los

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE DATOS

dos lados de mayor tamaño) y l (el lado menor) que forman la base. Se tiene un promedio de área de la base de 21900 ± 3500 nm y para los lados de mayor tamaño (L) un promedio de 256 ± 22 nm y el tercer lado (l) un promedio de 183 ± 20 nm.

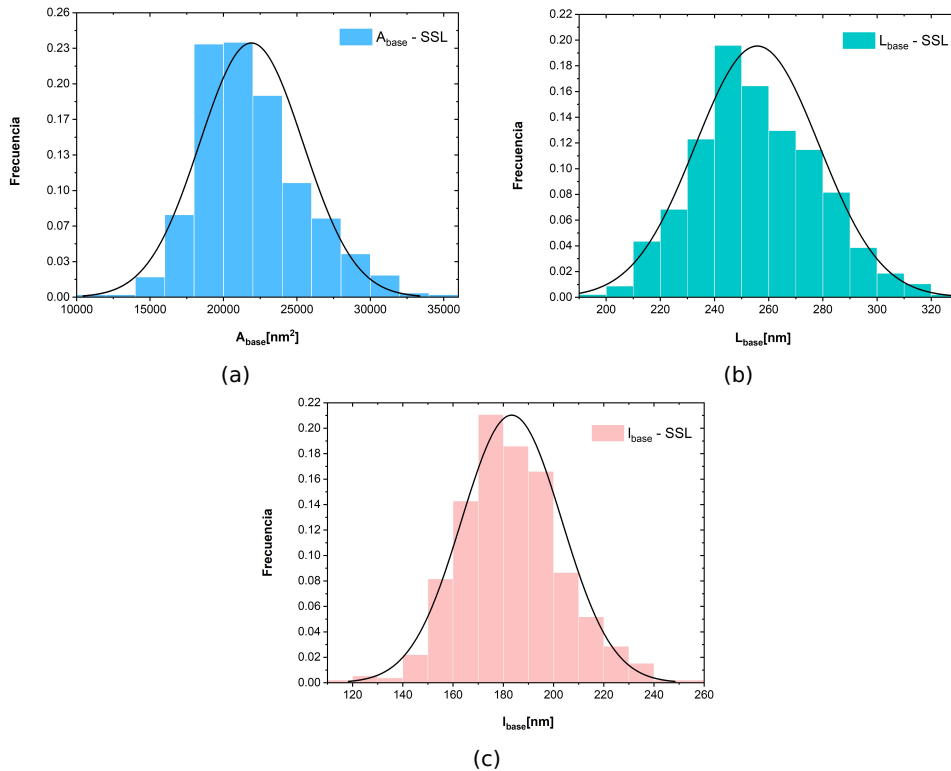


Figura 3.12: Se muestra la estadística obtenida al analizar las imágenes de SEM con ImageJ. a) Distribución de las áreas de las bases triangulares, b) y c) Distribución de la longitud de los lados de la base.

Estas muestras también fueron estudiadas por AFM para estimar con mayor detalle las alturas que presentan las NPsAu. En la Fig. 3.13 se observan las imágenes obtenidas, las cuales también confirman este efecto alargado de las NPsAu. A través del perfil en 3D de las imágenes de AFM se pudo estimar la altura que presentan estas nanopirámides. En la Fig. 3.13a se muestra el perfil obtenido y la región donde fue medida. Se tiene que la altura de las NPsAu-SSL es de 17 ± 1.4 nm.

Con la información obtenida de las dimensiones de estas na-

3.2. LITOGRAFÍA CON NANOESFERAS

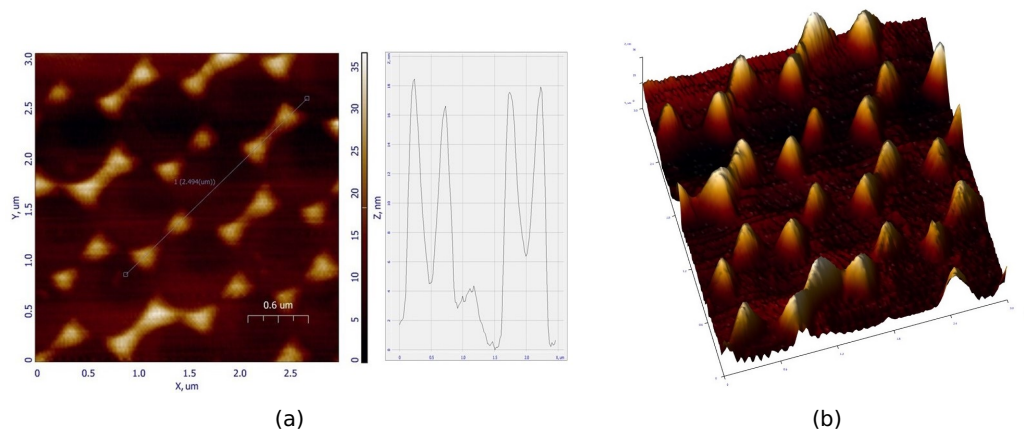


Figura 3.13: Imágenes de AFM de las NPs Au piramidales obtenidas por SSL. a) Se muestran el patrón de las bases y el perfil obtenido de dichas nanopirámides, b) Imagen en 3D de las nanoestructuras.

nopirámides se calcula el área lateral, es decir el área que comprende las tres caras de la pirámide. En la Fig. 3.14 se muestra la distribución del área lateral. Se estima un área promedio de **28400 ± 2800 nm²**.

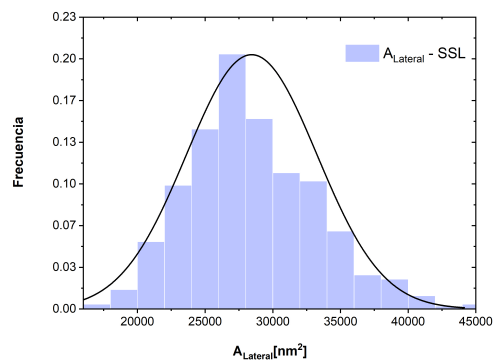


Figura 3.14: Distribución de las áreas estimadas para las caras laterales que forman las pirámides.

3.2.3. SERS

Las NPsAu piramidales se estudian para posible uso como sustratos SERS. Al combinar la resonancia del plasmón que presentan las nanoestructuradas y el efecto químico que aporta la molécula Rodamina 6G podemos estudiar la amplificación de la señal Raman que nos dan estas muestras. Una vez funcionalizados los sustratos con la R6G, se analizan por espectroscopía Raman usando un láser de 532 nm. Los espectros Raman que se presentan fueron obtenidos de las mismas regiones que se muestran en las imágenes de AFM para cada caso.

A continuación se muestra los resultados obtenidos para las NPsAu piramidales antes descritas. Una parte de estos resultados fueron publicados en [111].

NSL-1

Para las NPsAu piramidales NSL-1, las obtenidas de la máscara de menor tamaño, solo se usó R6G en una concentración de 10^{-5} M. Se observó la respuesta óptica en diferentes puntos sobre la superficie de la muestra donde el arreglo de las nanopirámides era más ordenado. En la Fig. 3.15 se observa la señal obtenida con una adquisición de 10 segundos. Como referencia se toma una película de Au de 50 nm depositada sobre silicio también funcionalizada con la R6G con las mismas condiciones que las nanoestructuras. Se observa en este espectro que la señal Raman proveniente de las moléculas de R6G sobre las nanopirámides presenta mayor intensidad respecto a la obtenida con la película de Au, es decir, se observa la amplificación de la señal Raman, efecto SERS, dado por las nanopirámides de Au y la R6G.

Otra de las observaciones que se le realizó a esta muestra fue medir la señal SERS a diferentes tiempos. Se toma la señal SERS a un día de haber sido funcionalizada con la R6G, a 2 semanas y a un mes. Esto con el propósito de ver si una vez que las moléculas se adhieren a las nanopartículas permanecen acopladas a éstas sin degradarse. En la Fig. 3.16 se puede observar que la señal medida presenta amplificaciones muy parecidas, es decir, des-

3.2. LITOGRAFÍA CON NANOESFERAS

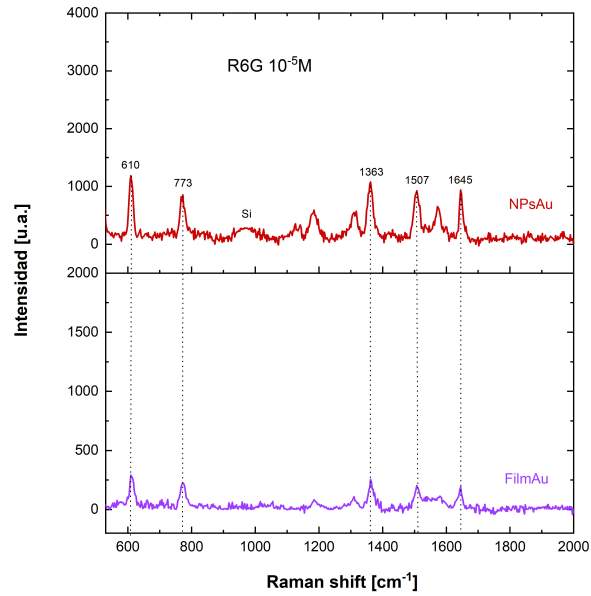


Figura 3.15: Espectro Raman que muestra la amplificación de la señal Raman de la R6G en presencia de las nanopirámides con respecto al uso de la película de Au.

pués de un mes de haber sido funcionalizado el sustrato continua presentando el efecto SERS.

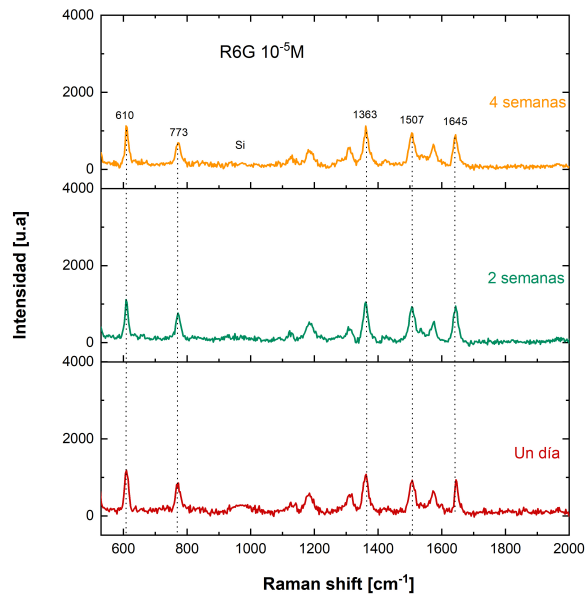


Figura 3.16: Espectros Raman obtenidos a diferentes tiempos después de haber sido funcionalizadas con la R6G. Se mide la señal Raman después de un día, 2 semanas y 4 semanas de haber agregado la R6G a las NPsAu.

NSL

Para las NPsAu piramidales NSL, las obtenidas con la máscara de mayor tamaño, se usó R6G en concentraciones de 10^{-5} M , 10^{-6} M y 10^{-7} M . Esto para estudiar los límites de detección de las nanopirámides. Las muestras de referencia fueron también funcionalizadas con las mismas condiciones que las NPsAu.

En la Fig. 3.17 se observan las señales Raman para cada concentración de la R6G, junto con las muestras de referencia. Se puede apreciar que las señales que se adquieren de las nanopirámides presentan el efecto SERS en todas las concentraciones. La diferencia entre las intensidades de la señal SERS se debe a la concentración de la R6G: menos moléculas menos efecto SERS. La diferencia que nos interesa remarcar es la intensidad de la señal de las NPsAu con la del FilmAu pues el interés de estas NPsAu es la capacidad para poder detectar biomoléculas en concentra-

3.2. LITOGRAFÍA CON NANOESFERAS

ciones mínimas. Como se puede ver para el caso de la R6G 10^{-7} M las nanopirámides siguen dando una fuerte señal mientras que para el FilmAu la señal casi desaparece.

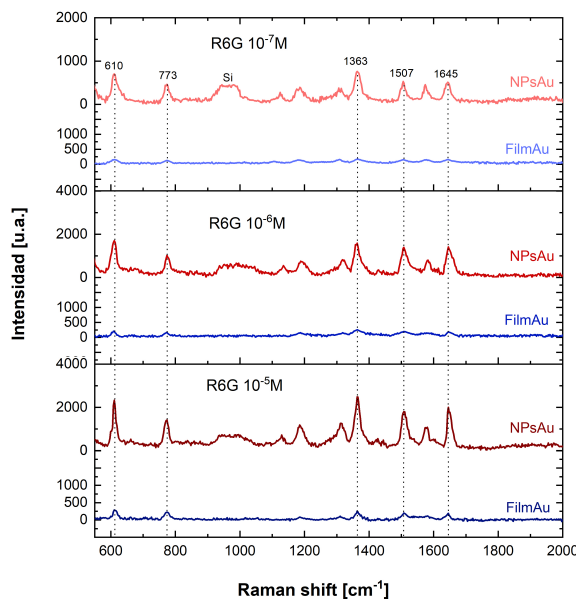


Figura 3.17: Espectros Raman que muestran la amplificación SERS a diferentes concentraciones de la R6G.

SSL

Por ultimo se muestran los resultados obtenidos de las NPsAu SSL, las que se obtuvieron al evaporar los sustratos a 20° . Para estas nanopirámides también se usaron 3 diferentes concentraciones de la R6G, y como en los casos anteriores las muestras de referencia se funcionalizan en las mismas condiciones que las NPsAu. En la Fig. 3.18 se muestran los resultados obtenidos para estas nanopirámides. Se puede apreciar la señal Raman amplificada para cada concentración, aunque las intensidades medidas resultaron ser menores que en el caso anterior. Esto se lo atribuímos a que estas NPsAu tienen menor tamaño y por ende menor

área para acoplar a las moléculas, lo que provoca una disminución en la intensidad SERS. Sin embargo, se puede ver que aún en la menor concentración, las nanopirámides dan una señal bien distinguible en comparación con su muestra de referencia.

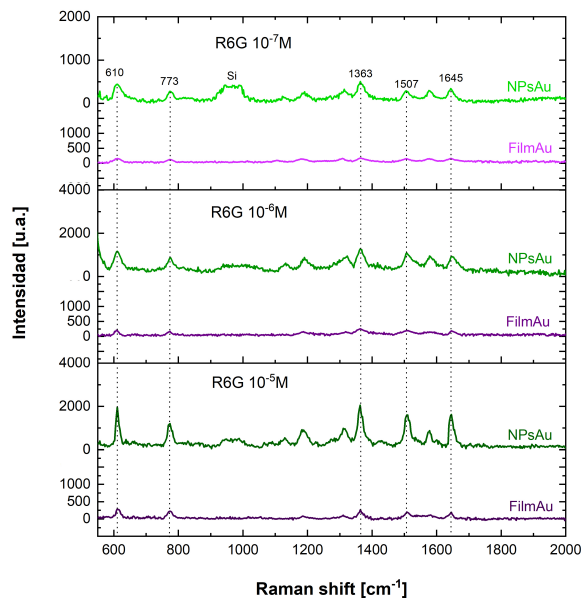


Figura 3.18: Espectros Raman que muestran la amplificación SERS a diferentes concentraciones de la R6G.

3.2.4. Análisis de las NPsAu piramidales

Se obtuvieron nanopirámides de Au de tres tamaños diferentes. Las primeras se obtuvieron con una máscara de esferas de sílice de 465 nm de diámetro (NSL-1), las segundas con una máscara de esferas de sílice de 650 nm (NSL) y las terceras con una máscara de esferas de sílice de 650 nm evaporada con una inclinación de 20° (SSL). A todas se les evaporó 50 nm de Au. Se encontró que las NPsAu de mayor altura son las NSL-1 y que las NPsAu con mayor base son las NSL. Esto se debe a que las esferas de sílice más pequeñas nos proporcionan intersticios de menor

tamaño que las esferas grandes y por ende regiones de menor tamaño son evaporadas. Sin embargo el flujo del material evaporado penetra mejor con las esferas pequeñas por lo que tienen mayor altura. En el caso de las SSL, al evaporar con ángulo se presenta un efecto de sombra sobre el sustrato, lo que provoca que el flujo del material evaporado penetre menos aún, obteniendo NPsAu de altura mucho menor que las otras.

Se observó que las tres diferentes NPsAu presentaron amplificación de la señal Raman. Las nanopirámides NSL-1 fueron las primeras NPsAu obtenidas y por eso sólo fueron funcionalizadas con una concentración de R6G de 10^{-5} M, para ver si eran capaces de producir el efecto SERS. Una vez entendido que este tipo de nanoestructuras era capaz de producir efecto SERS, en una segunda fase del trabajo, nos dedicamos a medir la intensidad de esta señal variando las concentraciones de la R6G. Para las nanopirámides de NSL y SSL se utilizaron concentraciones de R6G de 10^{-5} M, 10^{-6} M y 10^{-7} M.

En todos los casos se obtuvo una buena señal SERS, aunque se ve que existen variaciones entre las intensidades de la señal SERS para cada concentración en las diferentes NPsAu. Esto se debe a que menor la concentración menor es la cantidad de moléculas que se acoplan a las NPsAu, lo que provoca una menor señal. Sin embargo, incluso en la menor concentración se puede observar con detalle los picos representativos de la molécula, caso contrario en la señal obtenida del film de Au, donde al ir disminuyendo la concentración se vuelve difícil apreciar los picos de la molécula.

Se calculó el factor de aumento (EF) de todas las muestras para tener una mejor percepción de la amplificación de la señal Raman para cada caso. Para el cálculo se tomó como referencia las películas de Au con R6G preparadas en las mismas condiciones que el sustrato SERS a comparar. El EF obtenido es del orden de 10^5 , lo que afirma lo observado cualitativamente en los espectros medidos de Raman. Las NPsAu piramidales presentan una gran amplificación de la señal Raman incluso a concentraciones muy diluidas, estos sustratos pueden ser de gran utilidad como bio-sensores. En la tabla siguiente se resumen los datos obtenidos de estas NPsAu.

NPsAu	Base [nm ²]	Altura [nm]	Área Lateral [nm ²]	R6G	EF
NSL-1	7750±650	47±5	12270±730	10 ⁻⁵ M	8×10 ⁵
NSL	36000±3900	44±2	41200±3950	10 ⁻⁵ M 10 ⁻⁶ M 10 ⁻⁷ M	1.2×10 ⁶ 9.7×10 ⁵ 5.4×10 ⁵
SSL	21900±3500	17±1.4	28400±2800	10 ⁻⁵ M 10 ⁻⁶ M 10 ⁻⁷ M	1.1×10 ⁶ 8.4×10 ⁵ 3.9×10 ⁵

3.2.5. Formación de DLC nanoestructurado usando nanopartículas de Au como máscara.

Una vez depositado el DLC sobre el sustrato de silicio y posteriormente al agregarle la película de Au, se les da un recocido a 250°C por 5 minutos para formar los clusters de Au. Cabe mencionar que para la formación de la máscara de nanopartículas de Au se realizaron varias pruebas. Se depositaron películas de Au de espesores entre 10 a 100 nm y recocidas con temperatura de entre 200°C a 400°C. El régimen que ofreció mejores resultados para la formación de las partículas de Au fue la película con espesor de 20 nm y recocido a 250°C. Finalmente a las muestras se les da un ataque con plasma de oxígeno a diferentes tiempos. A continuación se describen los resultados obtenidos.

Recocido del DLC-Au

Después del recocido se analizó la superficie de la muestra por SEM y AFM, para estudiar la formación de los clusters de Au. En la Fig. 3.19a se reporta la micrografía obtenida por SEM, donde se observan las estructuras de Au sobre el DLC. Estas partículas de Au se presentan en formas diversas con tamaños que van entre

3.2. LITOGRAFÍA CON NANOESFERAS

algunos nanómetros hasta casi 100 nm. Analizando las micrografías se estima que el tamaño promedio de las estructuras de Au es de 39 ± 19 nm (ver Fig. 3.19b). En la Fig. 3.19c se muestra los resultados obtenidos al estudiar las muestras con AFM. Se observan partículas de Au de tamaños diversos como en el caso de las imágenes de SEM. Haciendo análisis de granos, se encontró que las partículas de Au presentan tamaños promedio de 40 ± 15 nm, que es muy similar al dato arrojado por SEM. Con las imágenes en 3D (ver Fig. 3.19d) que proporciona el AFM se pudo obtener un estimado de las alturas de estas estructuras de Au. El promedio de las alturas de las partículas es de 12.1 ± 0.7 nm.

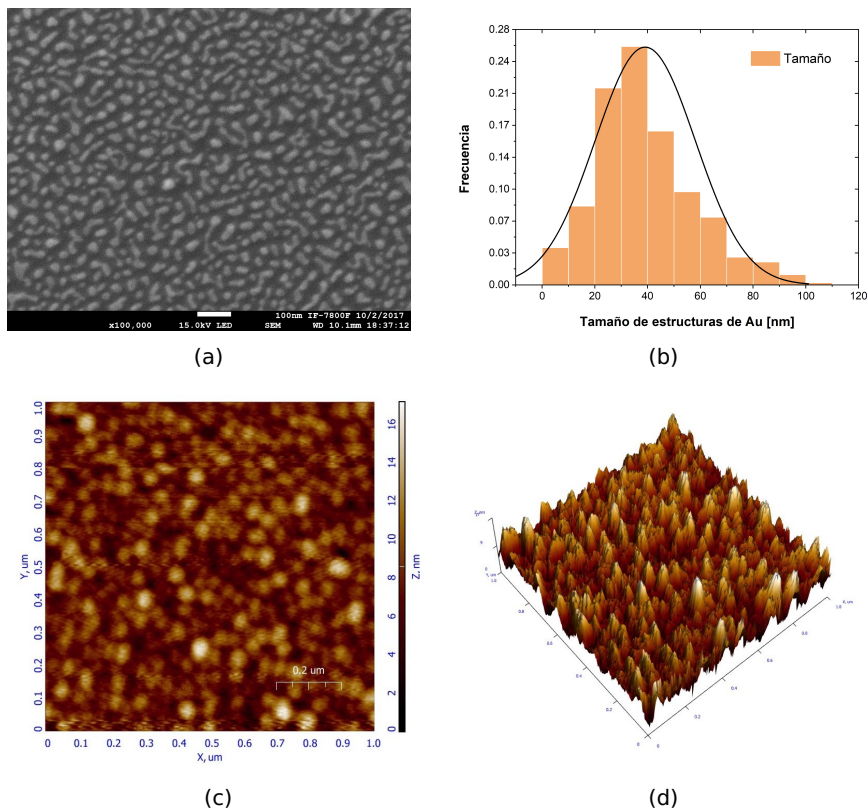


Figura 3.19: a) Se muestran clusters de Au formados por el recocido de las muestras de DLC-Au a 250°C por 5 min., b) Estadística de los tamaños de las estructuras de Au, c) Imagen de las estructuras de Au obtenida por AFM, d) Imagen en 3D de las estructuras de Au con la que se estima la altura de los clusters.

Estas partículas de Au obtenidas sobre el DLC son las que fungirán como la máscara litográfica para obtener el DLC nanoestructurado. Es decir, se espera que el DLC cubierto por las estructuras de Au permanezca intacto después del ataque del plasma de oxígeno.

Erosión de DLC-Au con plasma

A estas muestras se les da un ataque con plasma de O₂ con tiempos de 15, 20, 25 y 30 minutos. Al interactuar el plasma de O₂ con el DLC se produce una reacción química que da como resultado la formación de moléculas volátiles de CO y CO₂ que luego son expulsadas de la cámara a través del sistema de vacío. Posteriormente son estudiadas para observar como varía tanto el DLC como la máscara formada por las estructuras de Au. A todas las muestras se les hizo Raman para detectar la presencia del DLC y así comprobar que después de los diferentes ataques con el plasma aun se encontrara sobre el sustrato de silicio. En la Fig. 3.20 se muestra la señal Raman obtenida, que es representativa para todas las muestras medidas. Se puede observar las dos bandas características del DLC, a 1344 nm se muestra la banda D y a 1620 nm la banda G [112]. Todas las muestras presentaron señal del DLC después del ataque con plasma. Posteriormente a estas muestras se les analizó por AFM y SEM para ver la morfología obtenida.

En la Fig. 3.21 se puede observar los resultados al aplicar plasma por 15 min. Se puede observar en las Figs. 3.21a y 3.21b las micrografías obtenidas por SEM a dos ampliificaciones diferentes para poder apreciar las morfologías presentes. En ambas micrografías se observan las regiones de la película de DLC que han sido erosionadas. Las imágenes fueron adquiridas a 45° con electrones secundarios, para poder observar tanto la parte superior como las caras laterales de estas estructuras (todas las imágenes SEM son adquiridas con las mismas condiciones). Se aprecian estructuras con formas diversas que sobresalen del sustrato de silicio (fondo gris oscuro) y que corresponden a las regiones cubiertas por la máscara de partículas de Au. El espectro Raman mues-

3.2. LITOGRAFÍA CON NANOESFERAS

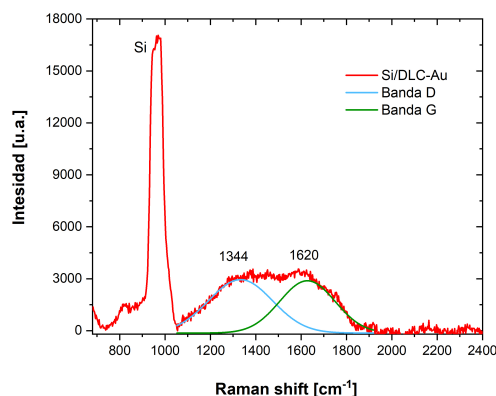


Figura 3.20: Espectro Raman adquirido después de que a la muestra de DLC con las estructuras de Au se le diera un ataque de plasma con O₂.

tra la presencia de la señal del silicio así como del DLC (similar a la Fig. 3.20), lo que indica que las regiones de DLC no cubiertas por la máscara han sido removidas en su totalidad. Procesando las micrografías de SEM se estima que estas nanoestructuras de DLC presentan un tamaño promedio de **52 ± 23 nm**. Se observan en las Figs. 3.21c y 3.21d las imágenes obtenidas por AFM. Con la información que proporciona el AFM se puede estimar por análisis de grano el tamaño promedio de las nanoestructuras de DLC y a partir de los perfiles obtenidos en 3D la altura de éstas. Se encontró que el tamaño promedio es de **51 ± 37 nm**, muy parecido al medido por SEM, con altura promedio de **15 ± 0.8 nm**. Hay que tomar en cuenta que esta altura contempla tanto el recubrimiento de Au como el DLC.

En la Fig. 3.22 se muestran los resultados obtenidos al aplicar plasma por 20 min. En las Figs. 3.22a y 3.22b se observan las micrografías adquiridas por SEM. Se observan estructuras con forma similar al caso anterior, aunque estas presentan un aumento de tamaño. En la imagen a mayor amplificación se puede apreciar con mayor detalle las regiones que fueron erosionadas y las estructuras de DLC que sobresalen de la superficie. El espectro Raman obtenido para esta muestra también presenta tanto la señal del silicio como la del DLC. Lo que indica que el DLC se ha

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE DATOS

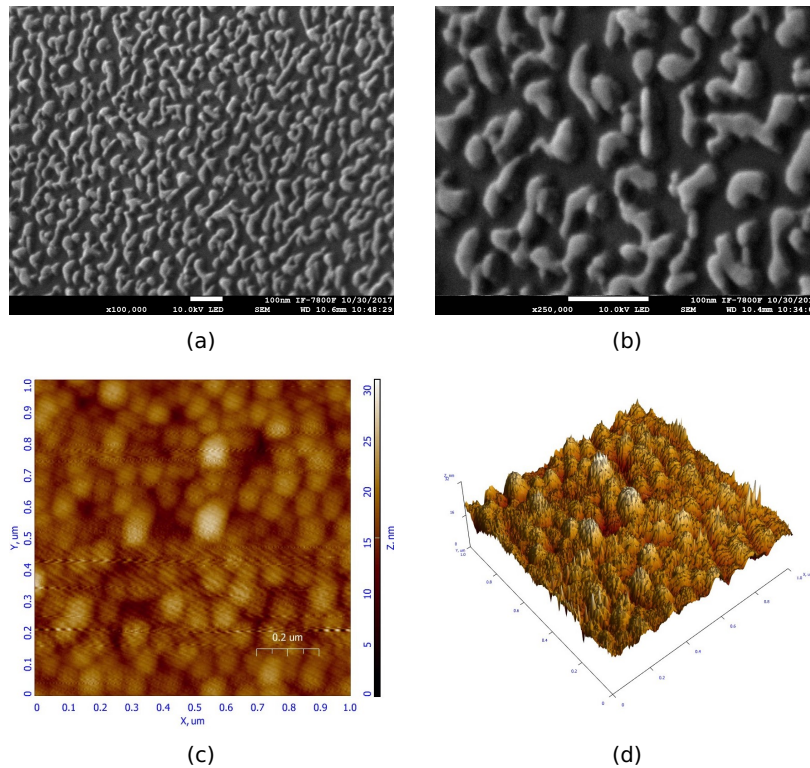


Figura 3.21: Resultados obtenidos al aplicar plasma por 15 min. a) y b) Muestran las nanoestructuras de DLC obtenidas por SEM a ampliificaciones de x100,000 y x250,000 respectivamente, c) y d) Muestran las imágenes de AFM de dichas estructuras vistas en 2D y 3D respectivamente.

erosionado por completo en las zonas sin la protección de la máscara y ha dejado al descubierto el sustrato de silicio. Del análisis de las imágenes de SEM se calcula que las estructuras obtenidas tienen un tamaño promedio de **72 ± 26 nm**. En las Figs. 3.22c y 3.22d se muestran las imágenes obtenidas por AFM. De la imagen en 2D se realiza el análisis de grano para obtener el tamaño promedio de las nanoestructuras de DLC, encontrando un valor de **71 ± 47 nm**. De la imagen que nos muestra el perfil de las nanoestructuras de DLC se puede estimar que la altura promedio es **11 ± 0.8 nm**.

En la Fig. 3.23 se muestran los resultados obtenidos al aplicar plasma por 25 min. En las Figs. 3.23a y 3.23b se observa

3.2. LITOGRAFÍA CON NANOESFERAS

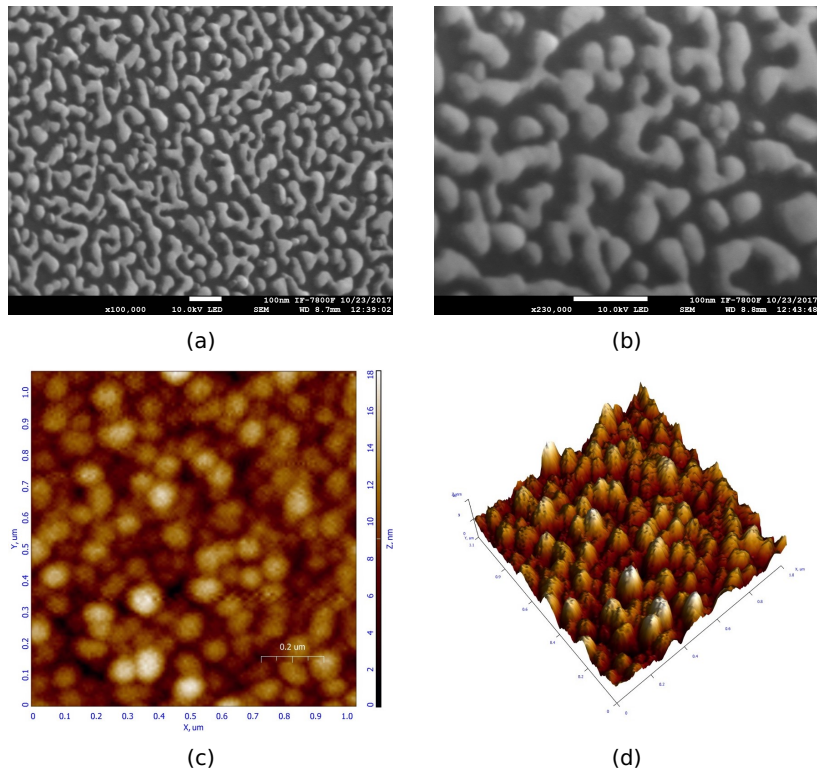


Figura 3.22: Resultados obtenidos al aplicar plasma por 20 min. a) y b) Muestran las nanoestructuras de DLC obtenidas por SEM a ampliificaciones de $\times 100,000$ y $\times 230,000$ respectivamente, c) y d) Muestran las imágenes de AFM de dichas estructuras vistas en 2D y 3D respectivamente.

nuevamente estructuras muy similares al caso anterior. En las micrografías se puede apreciar como la película de DLC presenta regiones erosionadas y regiones que sobresalen del sustrato de silicio (no erosionadas). Estas nanoestructuras de DLC presentan un tamaño promedio de $84 \pm 24 \text{ nm}$. En las Figs. 3.23c y 3.23d se muestran las imágenes adquiridas por AFM. Haciendo análisis de grano a partir de la imagen en 2D de AFM se estima que estas estructuras de DLC tienen un tamaño promedio de $85 \pm 42 \text{ nm}$ y de las imágenes de los perfiles de las estructuras de DLC se estima que tienen una altura promedio de $7 \pm 0.5 \text{ nm}$.

En la Fig. 3.24 se muestran los resultados obtenidos al aplicar plasma por 30 min. No se observan estructuras similares a los

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE DATOS

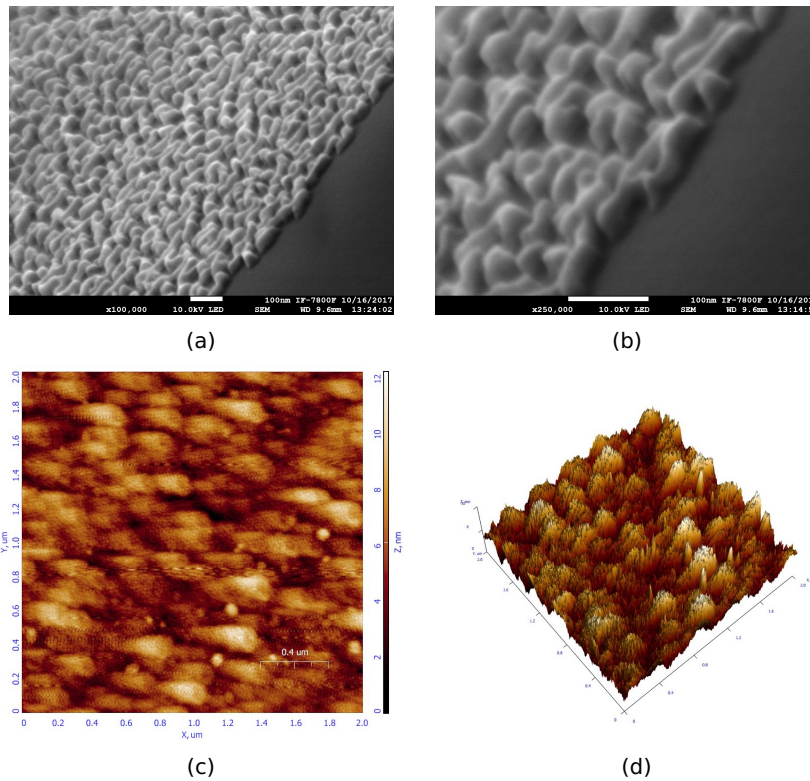
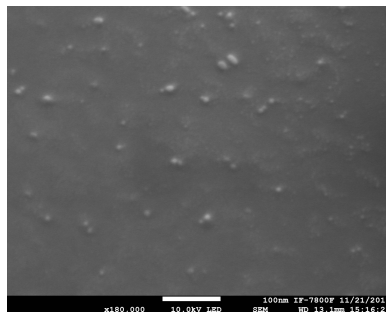


Figura 3.23: Resultados obtenidos al aplicar plasma por 25 min. a) y b) Muestran las nanoestructuras de DLC obtenidas por SEM a ampliificaciones de x100,000 y x250,000 respectivamente, c) y d) Muestran las imágenes de AFM de dichas estructuras vistas en 2D y 3D respectivamente.

casos anteriores, solo pequeñas estructuras redondeadas dispersas por el sustrato. Después del ataque con el plasma por 30 min se estima que tanto la máscara de Au y la película de DLC se desprendieron del sustrato de silicio. En el caso de la máscara de Au, el calentamiento de la muestra por el plasma pudo evaporar el oro. Por su parte el DLC pudo haberse erosionado casi en su totalidad.



(a)

Figura 3.24: Se muestra la micrografía de SEM de la muestra a la que se le aplico plasma de oxígeno por 30 min.

3.2.6. Análisis de las nanoestructuras de DLC-Au

Combinando las técnicas de litografía y erosión se obtuvo DLC nanoestructurado. Se usaron diferentes tiempos de plasma de O_2 sobre sustratos de silicio con 20 nm de DLC y 20 nm de Au. La máscara litográfica se forma al aplicar un recocido térmico a $250^\circ C$ por 5 min a cada muestra. Los clusters de Au sobre el DLC propician la erosión selectiva con plasma de O_2 . En las primeras muestras con tiempos de plasma de 15, 20 y 25 min, se produce un efecto sobre las estructuras de Au haciendo que estas sigan formando clusters de mayor tamaño al que se obtuvo con el recocido, provocando que la máscara de Au esté formada por estructuras alargadas de formas diversas y por ende las regiones de DLC que no son erosionadas toman la forma de las estructuras de Au. Sin embargo, al aplicar plasma por 30 min se observó cómo la máscara de Au es afectada a tal grado de ser casi evaporada en su totalidad (las pequeñas estructuras que se aprecian en la micrografía de SEM puede ser restos de la máscara). Esto puede deberse al calentamiento de la muestra con el tiempo por el ataque de plasma (lo que provoca una evaporación adicional). En esta muestra no se aprecia formación de nanoestructuras de DLC. Aunque no es del todo claro el comportamiento de la máscara de Au sobre el DLC con los diferentes tiempos de plasma, se puede confirmar la formación de DLC nanoestructura-

do. El DLC nanoestructurado es de gran utilidad para usarse como cátodo-emisor de electrones por efecto de campo eléctrico. También al ser el carbono un material biocompatible, las superficies nanoestructuradas de DLC favorecen al crecimiento de células o proteínas.

3.3. Formación de semiconductores nanoestructurados por irradiación de iones

Se tiene una serie de sustratos de GaAs, Si y GaSb irradiados con diversos iones a bajas energías con dosis de intermedias a altas para estudiar la formación de patrones nanoestructurados superficiales. Hacemos implantación de Fe, Al, Sb, Ge, In en Silicio, además de Ge, In en GaAs e In en GaSb. También se encontró que algunas series de implantaciones no llevó a la formación de nanoestructuras después del recocido.

3.3.1. Sustratos implantados sin formación de nanoestructuras

En el grupo de trabajo se han realizado una serie de implantaciones con iones diversos en diferentes sustratos semiconductores con el fin de caracterizar los resultados obtenidos. De las series de implantaciones que se realizaron, se tiene un grupo de muestras que no presentaron formación de nanoestructuras. Por ejemplo, se tienen implantación de iones de Al, Sb y Ge en sustratos de Si, iones de Al, In en sustratos de GaAs, así como de iones de Ge en sustratos de GaSb. En algunos casos como el de lo iones de Ge implantados en GaSb se logró observar modificación en la superficie pero sin ningún otro resultado relevante. En otras muestra se encontró efectos de sputtering en el proceso de implantación, como en el caso de los iones de In implantados en GaAs, es decir, la superficie del sustrato sufrió erosión superficial

3.3. FORMACIÓN DE SEMICONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS POR IRRADIACIÓN DE IONES

a tal grado que provocó que el máximo de implantación se desplazara hacia la superficie, lo que originó la pérdida de los iones implantados. En este trabajo se exponen dos de las implantaciones en las cuales no se obtuvo formación de nanoestructuras.

Irradiación con iones de Al y Sb en Si

Se implanta iones de Al con dosis de 5×10^{16} ion/cm² y energía de 25 keV y después se le aplicó un tratamiento térmico de 850°C x 5 min. Para el caso de los iones de Sb se implanta con dosis de 1×10^{16} ion/cm² y energía de 90 keV y después se le aplicó tratamiento térmico a 700°C x 20 min. Después del recocido se les estudió por SIMS para observar la distribución de los iones en los sustratos de Si.

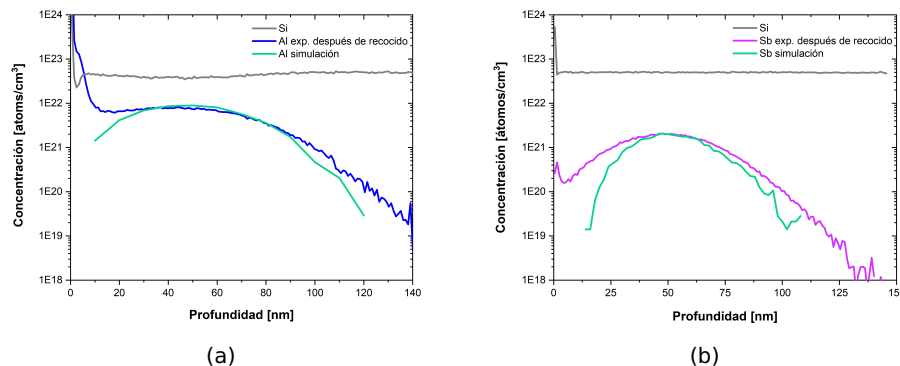


Figura 3.25: Perfil de profundidad de los iones implantados en Si. a) Se observa la distribución de los iones de Al, b) Se observa la distribución de los iones de Sb.

En la Fig. 3.25 se muestran los resultados obtenidos así como el cálculo hecho por TRIM. El perfil de profundidad muestra que la máxima concentración se encuentra a **43.7 nm** en el caso de los iones de Al y a **47.6 nm** para los iones de Sb. En ambos casos el TRIM coincide con estos valores.

Con Raman se estudian los cambios en la estructura cristalina de las muestras implantadas antes y después del recocido. En la Fig. 3.26 se muestran las señales Raman obtenidas. Previo al

recocido, se observa una señal Raman formada por dos picos anchos centrados a 300 cm^{-1} y 480 cm^{-1} , en ambos casos. Esta señal Raman corresponde a la reportada para el Si amorfo [113]. Como ya se ha visto en los casos anteriores, la irradiación con iones puede amortizar la superficie del sustrato. Después del recocido la señal obtenida muestra el pico característico del Si cristalino, se observa que el pico no sufre corrimiento ni ensanchamiento para ambos casos. Esto nos indica que hubo una completa recristalización de las capas amortizadas y por ende no se tiene la formación de nanoestructuras.

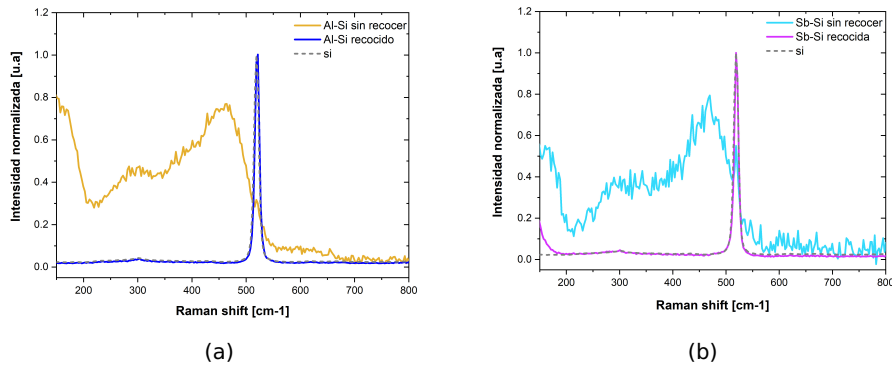


Figura 3.26: Espectro Raman del sustrato de Si implantado con: a) iones de Al, b) iones de Sb. Se muestran las señales obtenidas antes y después del recocido.

En los estudios realizados con AFM y SEM no se observó la formación de nanoestructuras y tampoco se obtuvo señal de fotoluminiscencia para ambos casos. Esto confirma los resultados obtenidos en Raman: en los sustratos de Si implantados con iones de Al y Sb no se forman capas nanoestructuradas.

3.3.2. Formación de GaAs poroso

Sobre sustratos de GaAs se implantaron iones de Ge y Si con dosis de $2 \times 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ y energía de 25 keV y después se les aplicó un tratamiento térmico de $900^\circ\text{C} \times 1 \text{ min}$. Se describen a continuación las estructuras obtenidas en cada caso. Los resultados reportados han sido publicados en [114].

3.3. FORMACIÓN DE SEMICONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS POR IRRADIACIÓN DE IONES

Implantación de iones de Ge en GaAs

Después del tratamiento térmico se le estudia por SIMS para observar cómo ha sido la distribución de los iones de Ge en la estructura del sustrato de GaAs. También se realiza un cálculo por simulación con TRIM para comparar los resultados de la distribución de los iones.

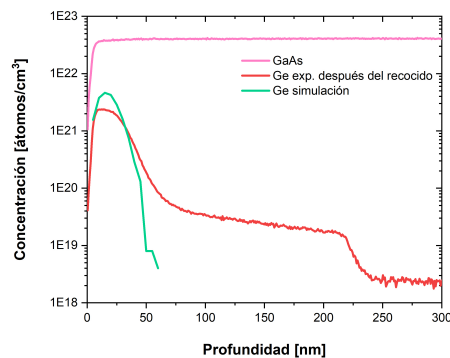


Figura 3.27: Perfil de profundidad de los iones de Ge implantados en GaAs y del cristal de GaAs puro.

En la Fig. 3.27 se observa la distribución de los iones de Ge implantados obtenida tanto por SIMS, como la calculada por TRIM (teórica). El perfil de profundidad muestra que la máxima concentración se encuentra a **9 nm**, sin embargo el TRIM indica que la máxima concentración es a **16 nm**. Esta diferencia se debe a la erosión que sufre la superficie del sustrato de GaAs debido a la irradiación con los iones, en TRIM no se toma en cuenta este efecto. Se observa también que con el tratamiento térmico hubo difusión del Ge dentro de la matriz del GaAs, por lo que todavía se pueden obtener concentraciones importantes hasta los **250 nm** de profundidad. A los **225 nm** aproximadamente se observa una distribución tipo escalón. La distribución tipo escalón significa que se presentan efectos de estructuración en el sustrato durante el proceso de pulverización, esto puede ser formación de poros o nanopartículas. En caso de una difusión normal solo se apreciaría una caída exponencial en el perfil de implantación. Por

lo tanto con el perfil de SIMS se confirma la formación de nanoestructuras en el sustrato de GaAs.

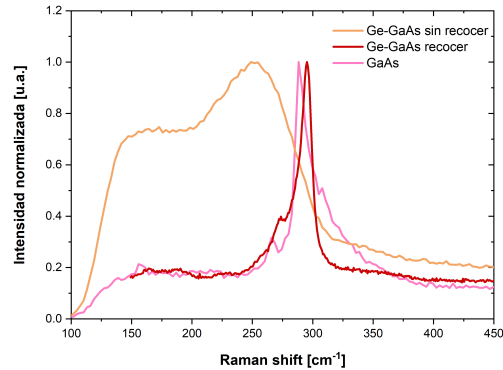


Figura 3.28: Espectro Raman del GaAs implantado con iones de Ge. Se muestran las señales obtenidas antes y después del tratamiento térmico a 900°C x 1 min y del cristal de GaAs puro.

Se realizó análisis por Raman antes y después del tratamiento térmico para observar como cambia la cristalinidad del sustrato implantado. En la Fig. 3.28 se muestra las señales obtenidas, se muestra también la señal Raman del cristal de GaAs puro. La muestra sin recocer muestra dos picos anchos localizados a **177** y **252 cm⁻¹**. Estas señales ya se han reportado en otros trabajos [115] donde se encontró GaAs amorfo. Esto nos indica que la implantación de Ge provoca un gran daño en la cristalinidad del sustrato. Después del recocido la señal muestra un pico estrecho casi como se observa en el cristal de GaAs, lo que indica que con el tratamiento térmico se propicia la re-cristalización del sustrato. La señal Raman obtenida para el cristal de GaAs muestra un pico en la posición a **289 cm⁻¹** con un ancho (FWHM) de **6.7 ± 0.2 cm⁻¹**. Sin embargo la muestra que fue implantada con iones Ge y recocida presenta la posición del pico a **294 cm⁻¹** con un ancho de pico de **11.3 ± 0.5 cm⁻¹**. El pico presenta un corrimiento a mayor número de onda y un ensanchamiento, características que se han asociado a la formación de GaAs nanoestructurado o con capas porosas [116].

Para estudiar la morfología obtenida después de la implantación se estudia la superficie con AFM y SEM. Primero se realiza

3.3. FORMACIÓN DE SEMICONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS POR IRRADIACIÓN DE IONES

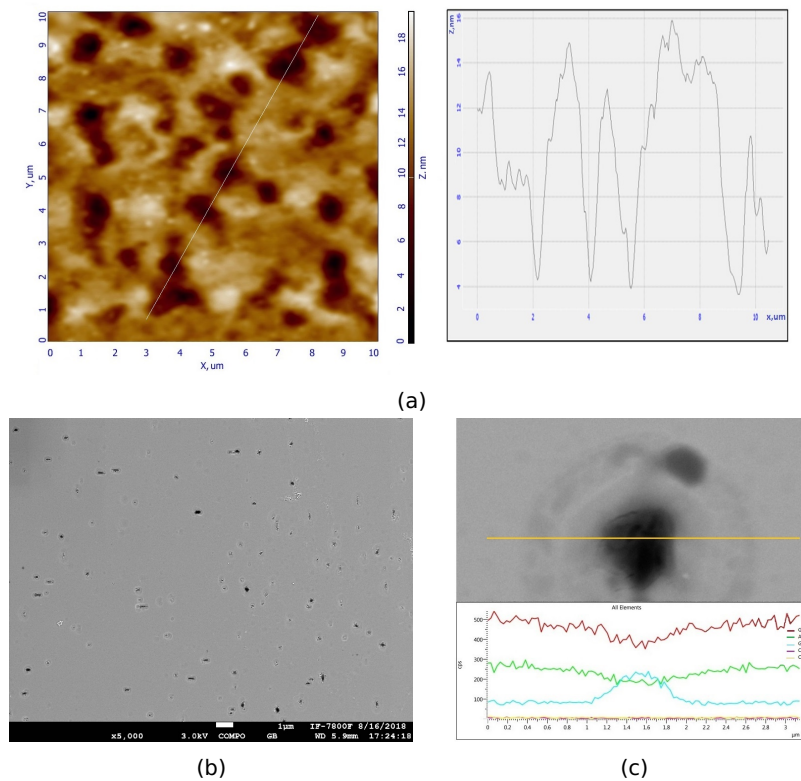


Figura 3.29: a) Imagen de AFM de los poros obtenidos por la implantación de Ge así como el perfil de dichos poros, b) Micrografía de SEM que muestra la distribución de los poros sobre la superficie irradiada, c) Análisis de EDS sobre un poro para estudiar su composición química.

el decapado de aproximadamente **63 nm** de la superficie para poder acceder a las capas nanoestructuradas. En la Fig. 3.29 se observan imágenes obtenidas. Estas imágenes nos confirman la formación de capas porosas con la implantación que ya se había reflejado con la señal Raman. En la Fig. 3.29a se observa la imagen en AFM de los poros, los cuales presentan tamaños de **600 nm** a **800 nm** y profundidad de **9 nm** aproximadamente, como se muestra en el perfil medido. Algunos poros parecieran haberse fusionado con los vecinos más cercanos dando poros de mayor dimensión. En la Fig. 3.29b se tiene una micrografía tomada en SEM donde se puede apreciar una mayor superficie de la muestra implantada. Aunque la porosidad no se encuentra distri-

buida homogéneamente, sí se puede ver la formación de poros en toda la región que fue irradiada. Con el EDS-SEM se analizó la composición de los poros y regiones cercanas. En la Fig 3.29c se muestra el resultado obtenido. Como se puede ver, en la regiones centrales de los poros la presencia de Ge es mayor, mostrando una disminución del Ga y As. También se encontró la presencia, aunque en menor medida, de C y O, esto suele ser común en las muestras después de estar al aire. Con esta información se supone que las paredes de los poros pueden estar cubiertas de nanocristales de GaAs y/o Ge.

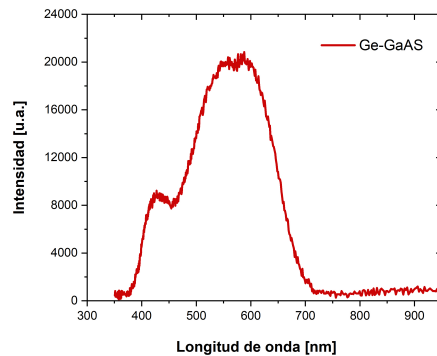


Figura 3.30: Espectro de fotoluminiscencia del GaAs impantado con iones de Ge después del recocido.

Para observar las propiedades ópticas de esta capa porosa se mide su fotoluminiscencia. En la Fig. 3.30 se muestra la señal luminiscente obtenida. Comúnmente el GaAs emite a **886 nm** (infrarrojo cercano) por transiciones de banda a banda [117]. La señal de PL que se observa para la muestra implantada con Ge muestra una señal de **400 nm a 700 nm**, es decir en el rango de luz visible, con un pico de mayor intensidad en la banda centrada a **572 nm** y un pico de menor intensidad que se observa en la banda a **429 nm**, lo que nos da una luz amarillenta. Por datos reportados en la literatura se sabe que esta contribución en el azul del espectro de PL se atribuye a la presencia de GaAs nanocristalino o poroso [118].

3.3. FORMACIÓN DE SEMICONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS POR IRRADIACIÓN DE IONES

Implantación de iones de Si en GaAs

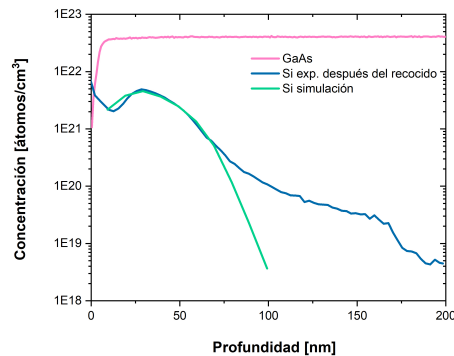


Figura 3.31: Perfil de profundidad de los iones de Si implantados en GaAs y del cristal de GaAs puro.

Al sustrato de GaAs implantado con iones de Si, al igual que en el caso anterior, después de la implantación se le realiza un recocido y decapado para observar la nanoestructuración obtenida. En la Fig. 3.31 se observa la distribución de los iones de Si implantados obtenidos por SIMS y de igual manera el cálculo realizado por TRIM. En el perfil de profundidad se muestra que la concentración máxima se encuentra a **30 nm**, lo cual es muy cercano al valor obtenido por TRIM de **29.5 nm**. Lo que indica que la implantación de iones de Si provoca menor erosión en la superficie del GaAs en comparación con la implantación de los iones de Ge. Como en el caso anterior se observa una distribución tipo escalón a **175 nm**, que no solo está relacionado con los mecanismos de difusión sino también con formación de defectos estructurales.

Con espectroscopía Raman se estudia los cambios estructurales provocados por la implantación, antes y después del recocido. En la Fig. 3.32 se muestran las señales obtenidas. En la muestra sin recocer se observa nuevamente la presencia de dos picos que componen la señal centrados a **177** y **252 cm⁻¹**, que corresponde con la señal reportada para el GaAs amorfo. Para el sustrato que fue recocido, la señal Raman muestra un pico bien definido en la posición a **293 cm⁻¹** con un ancho (FWHM) de pico de

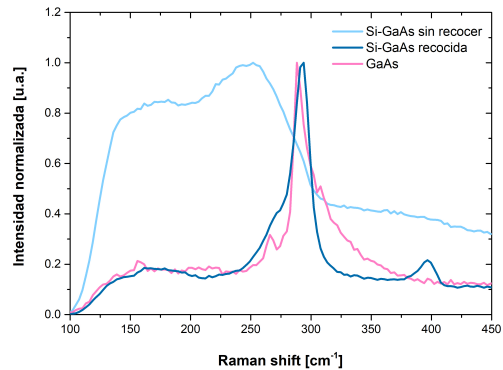


Figura 3.32: Espectro Raman del GaAs implantado con iones de Si. Se muestran las señales obtenidas antes y después de tratamiento térmico a 900°C x 1 min.

$19.8 \pm 1.4 \text{ cm}^{-1}$. Comparando con el cristal puro de GaAs, que presenta una pico a 289 cm^{-1} con un ancho de pico de $6.7 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$, se puede observar que igual al caso anterior el pico muestra un corrimiento hacia mayor número de ondas y un ensanchamiento, además para esta señal se puede observar un pico asimétrico. Todos estos factores son característicos de capas nanoestructuradas. Por ello podemos suponer la formación de GaAs poroso con la implantación de iones de Si. El pico que se observa a 397 cm^{-1} se puede relacionar tanto con la formación de enlaces Si-Ga o Si-As [119]. La diferencia entre los anchos de pico en ambas implantaciones se puede deber a la diferencia en tamaño de la porosidad obtenida en cada caso, así como a las diferentes distribuciones de tamaños de los nanocristalitos que se encuentran en las superficies de los poros.

Para observar la morfología de estas capas porosas se analiza la superficie con AFM y SEM después de hacer un decapado de 159 nm aproximadamente. En la Fig. 3.33 se observan las imágenes obtenidas. Estas imágenes confirman la formación de poros por la implantación de iones de Si, así como los datos que la señal Raman indicaba. En la Fig. 3.33a se observa la imagen de AFM de los poros, los cuales presentan morfologías diversas como grietas o fracturas sobre la región irradiada, a diferencia de la implantación con iones de Ge, en la que los poros presentan

3.3. FORMACIÓN DE SEMICONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS POR IRRADIACIÓN DE IONES

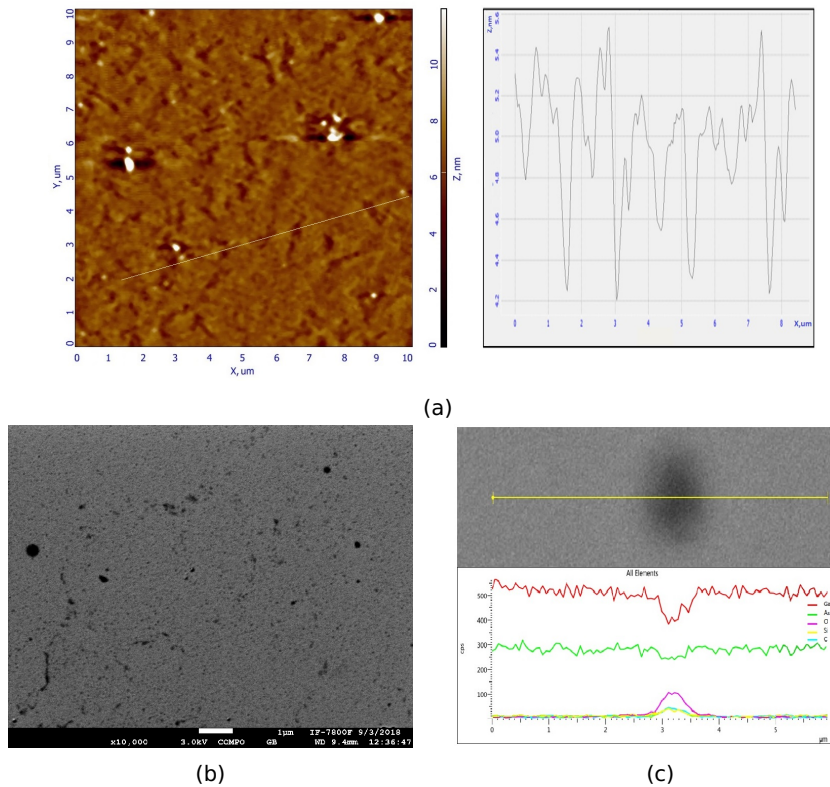


Figura 3.33: a) Imagen de AFM de los poros obtenidos por la implantación de Si, así como el perfil de dichos poros, b) Micrografía de SEM que muestra la distribución de los poros sobre la superficie irradiada, c) Análisis de EDS sobre un poro para estudiar su composición química.

una forma circular. Del perfil obtenido de estos poros se estima que tienen una profundidad de aproximadamente **1.2 nm**. En la Fig. 3.33b se muestra una micrografía tomada en SEM donde se puede apreciar una mayor superficie de la muestra. En esta imagen se aprecia con más detalle la capa porosa y se puede observar tanto poros con forma de grietas alargadas, así como poros diminutos que presentan una forma más redondeada. Algunos de estos pequeños poros están tan cerca con sus vecinos que parecen unirse formando estas grietas de mayor tamaño. Con EDS-SEM se analizó la composición los poros. En la Fig. 3.33c se muestran los resultados. Se observa que en los poros la presencia tanto de Ga como de As disminuyen y aumenta la presencia

de O, Si y C. Se cree que esto puede dar la formación de óxidos o silicio nanocristalino en el interior de los poros.

Para observar las propiedades ópticas de la porosidad obtenida se mide su fotoluminiscencia. En la Fig. 3.34 se muestra la señal luminiscente obtenida de estos poros que comprende de **400 nm a 700 nm**, donde se aprecian dos picos, uno centrado a **429 nm** (banda violeta) y otro de mayor intensidad centrado a **505 nm** (banda verde). La combinación de estas bandas da un luz blanca-azulada. El GaAs puro emite a **886 nm**, por lo que el corrimiento que presenta la señal de PL se debe al GaAs poroso. La banda tan ancha que presenta la señal de PL tanto en la implantada con Ge como en la implantada con Si se le atribuye a la formación de nanocristales de diferentes tamaños [120].

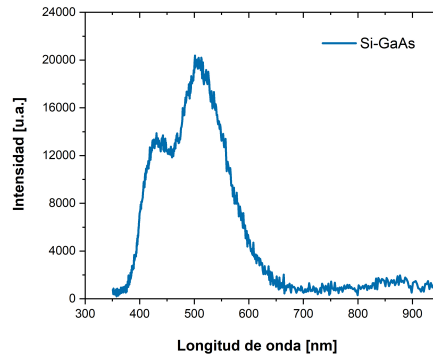


Figura 3.34: Espectro de fotoluminiscencia del GaAs implantado con iones de Si después del recocido.

3.3.3. Formación de Si poroso

Sustratos de silicio fueron irradiados con diferentes iones y dosis. Después de la implantación se aplicó tratamiento térmico. Se describe a continuación los resultados obtenidos para cada caso. Estos resultados fueron publicados en [121].

3.3. FORMACIÓN DE SEMICONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS POR IRRADIACIÓN DE IONES

Irradiación de iones de In en Si

Sobre silicio se implanta iones de In con dosis de 2.5×10^{15} ion/cm² y energía de 25 keV. Después de la implantación se le da tratamiento térmico a 600°C x 10 min. Para estudiar la distribución de los iones de In en la matriz del Si se analiza por SIMS.

En la Fig. 3.35 se observa la distribución de los iones de In obtenida por SIMS y por TRIM. El perfil de profundidad muestra que la máxima concentración se encuentra a **21.6 nm** y con TRIM a **22.7 nm**. Estos valores tan cercanos indican que la implantación de los iones de In provoca una baja erosión en la superficie del Si. También se observa muy baja difusión de los iones en la matriz del Si, puesto que no se observó iones más allá de los 70 nm.

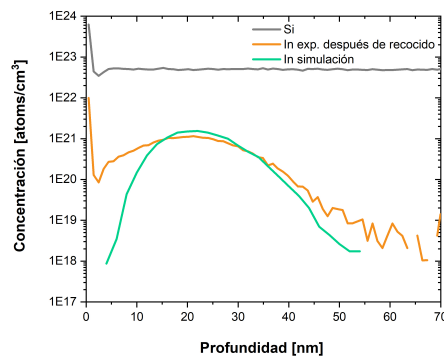


Figura 3.35: Perfil de profundidad de los iones de In implantados en Si después del tratamiento térmico a 600°C x 10 min.

Se realizó análisis por Raman antes y después del tratamiento térmico para observar como varía la estructura cristalina del sustrato implantado. En la Fig. 3.36 se muestran las señales obtenidas. En la muestra sin recocer se observa solo una ligera amortización en la región de 150 cm^{-1} a 800 cm^{-1} , caso contrario a lo visto con las implantaciones del Al y Sb, donde se pudo observar la típica señal del Si amorfo. Esta diferencia puede ser causada por el efecto de la cristalización estimulada por iones (ion-stimulated epitaxial crystallization, **IBEC**). Este efecto se ha observado en el Si y en otros semiconductores. Además este efecto se ve incrementado aun más cuando se implantan iones

metálicos [122]. En este caso se cree que este efecto se debe a la masa mucho mayor de los iones de In en comparación con el Si, lo que provoca la formación de cascadas de colisiones más densas. Después del recocido la señal muestra el pico característico del Si cristalino, 520 cm^{-1} , pero con un ligero corrimiento hacia mayor número de onda, 525 cm^{-1} , además de presentar un pico asimétrico. Estas características son asociadas a la formación de capas porosas en el silicio [123].

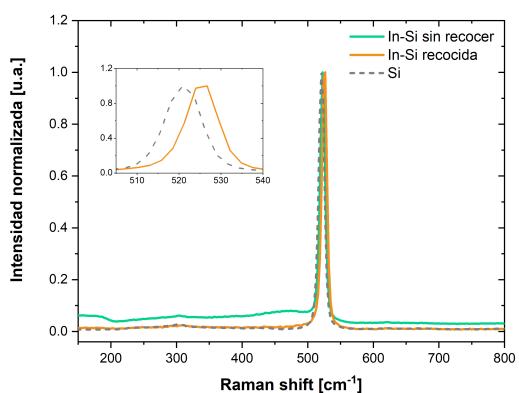


Figura 3.36: Espectro Raman del Si implantado con iones de In. Se muestran las señales obtenidas antes y después de tratamiento térmico a 600°C x 10 min.

Para observar la morfología de la capa porosa se analiza la superficie con AFM y SEM. Primero se realiza un decapado de aproximadamente **10 nm** para acceder a la capa nanoestructurada. En la Fig. 3.37 se observan las imágenes obtenidas, en las cuales se logra ver la formación de poros de formas diversas. En la Fig. 3.37a se muestra la imagen obtenida por AFM; se observan poros con tamaños de **40 nm** a **90 nm** y midiendo sus perfiles se estima una profundidad de aproximadamente **2 nm**. En las Figuras 3.37b y 3.37c se muestran unas micrografías obtenidas por SEM donde se puede observar la superficie irradiada a dos ampliificaciones diferentes. Aquí podemos apreciar poros de mayor tamaño similares a grietas, así como poros más pequeños con una forma más redondeada. En la Fig. 3.37d se muestra el resultado obtenido al realizar un mapeo químico. Se observa la

3.3. FORMACIÓN DE SEMICONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS POR IRRADIACIÓN DE IONES

presencia de Si, el sustrato, así como de C y O. Estos elementos suelen presentarse después del tratamiento térmico por la formación de óxidos en la cámara del RTA. Sin embargo, no se pudo detectar la presencia del In. Puede ser que el In se haya evaporado con el recocido o que la cantidad presente se encuentre por debajo de lo que puede ser detectado por el equipo de EDS.

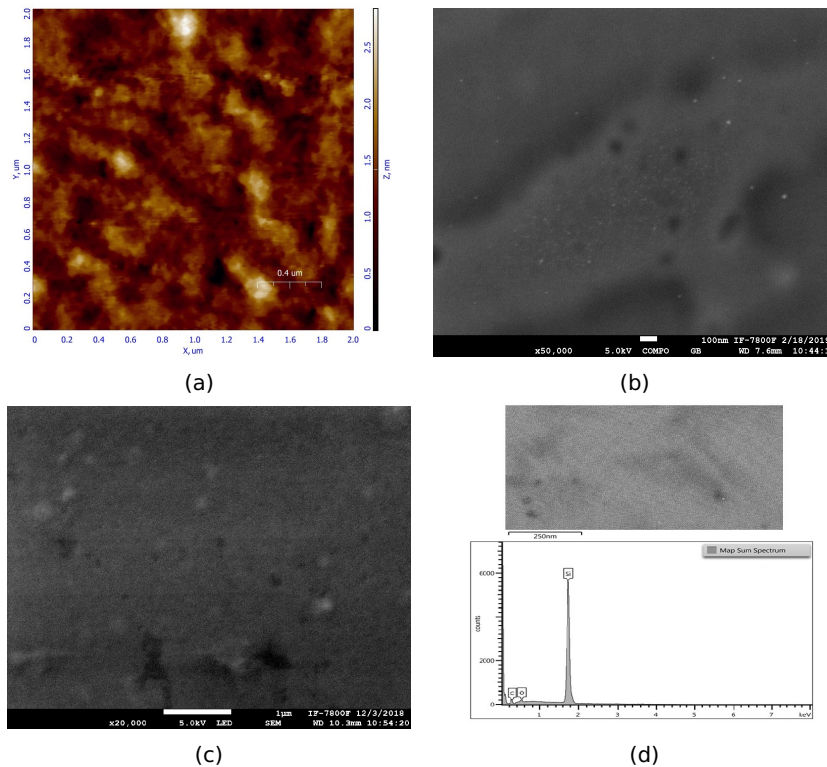


Figura 3.37: a) Imagen de AFM de los poros obtenidos por la implantación de In, b) y c) Micrografías de SEM que muestran la forma y distribución de los poros sobre la superficie irradiada, d) Análisis de EDS: se muestra la región analizada y los elementos detectados.

Para estudiar las propiedades ópticas de estos poros se mide la fotoluminiscencia. En la Fig. 3.38 se muestra la señal luminiscente medida. Se observa una señal que comprende de los **400 nm** a **700 nm** con un corrimiento hacia la banda azul, aunque presenta una menor intensidad que en los casos anteriores. Esto puede ser debido a la baja dosis de implantación y baja temperatura de

recocido, para este caso se usó una menor temperatura de recocido ya que el In se evapora con facilidad. La señal de PL medida se le atribuye a una combinación de defectos provocados por la implantación, como la formación de finas capas de óxido (SiO o SiO-Si), así como a la formación de silicio nanoestructurado [124].

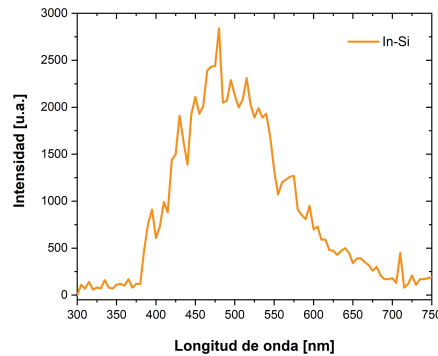


Figura 3.38: Espectro de fotoluminiscencia del Si implantado con iones de In.

Irradiación de O_2^+ sobre Si

Los sustratos de Si fueron irradiados por clusters de iones de O_2^+ a muy altas dosis ($> 1 \times 10^{17}$ ion/cm²) y a una energía de 500 eV. Cuando se trabaja con dosis tan altas es importante notar que el efecto dominante es el sputtering de la superficie de la muestra, es decir, pulverización catódica. La implantación a altas dosis se transforma en pulverización. Si tenemos coeficiente de sputtering de uno (un átomo emitido por el ión primario), entonces la dosis de implantación de 1×10^{15} ion/cm² corresponde a lo implantado, porque se erosiona solo una capa monoatómica, aproximadamente (la concentración superficial será de 1×10^{15} ion/cm²). Pero en el caso de 1×10^{17} ion/cm² tenemos 100 capas monoatómicas que se pierden por la erosión. Para esta sección se usaron dosis de 2.5×10^{17} , 4.2×10^{17} , 6.3×10^{17} , 1.3×10^{18} , 2.5×10^{18} y 5×10^{18} ion/cm². Se describen a continuación los resultados encontrados.

3.3. FORMACIÓN DE SEMICONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS POR IRRADIACIÓN DE IONES

Al igual que los casos anteriores se realiza análisis por Raman para estudiar los cambios en la estructura cristalina de los sustratos. En la Fig. 3.39 se muestran los espectros Raman obtenidos de la mayor y una de menor dosis, que son representativas de las otras dosis usadas. En todas las señales se observó el pico característico del silicio cristalino, aunque estas presentan un pequeño corrimiento al rojo, 518 cm^{-1} de la menor dosis a 517 cm^{-1} con la mayor dosis. De hecho, entre más aumenta la dosis de irradiación, mayor es el corrimiento que se observa. Aunque no se notó un cambio en el ancho de pico ($3.6 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$), el cambio en la posición, así como la asimetría que presentan los picos, sobretudo a mayores dosis, se le atribuye a la formación de poros. En ninguna de las señales se observó silicio amorfo (bandas a 300 cm^{-1} y 480 cm^{-1}), caso similar al observado para la implantación de iones de In. Esto se puede deber a que la capa amorfizada es demasiado delgada para ser observada o al efecto de cristalización estimulada (IBEC).

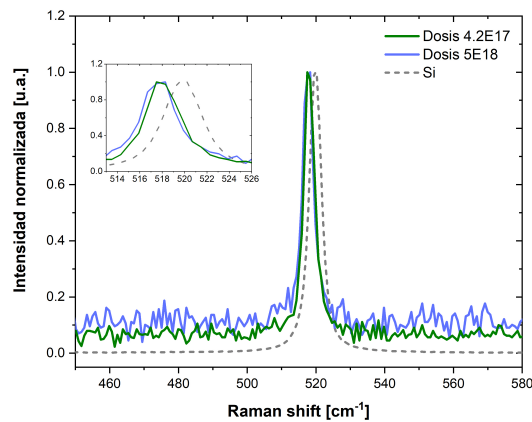


Figura 3.39: Espectro Raman del Si irradiado con iones de O₂. Se muestran las señales obtenidas solo para la menor y mayor dosis.

Se estudian las superficies irradiadas con AFM para observar la morfología que presentan estos poros. En la Fig. 3.40 se muestran las imágenes obtenidas. Se observa que a medida que aumenta la dosis de irradiación mayor número de hoyos se producen, así como el aumento de sus tamaños. Se tiene poros de **200 nm** con

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE DATOS

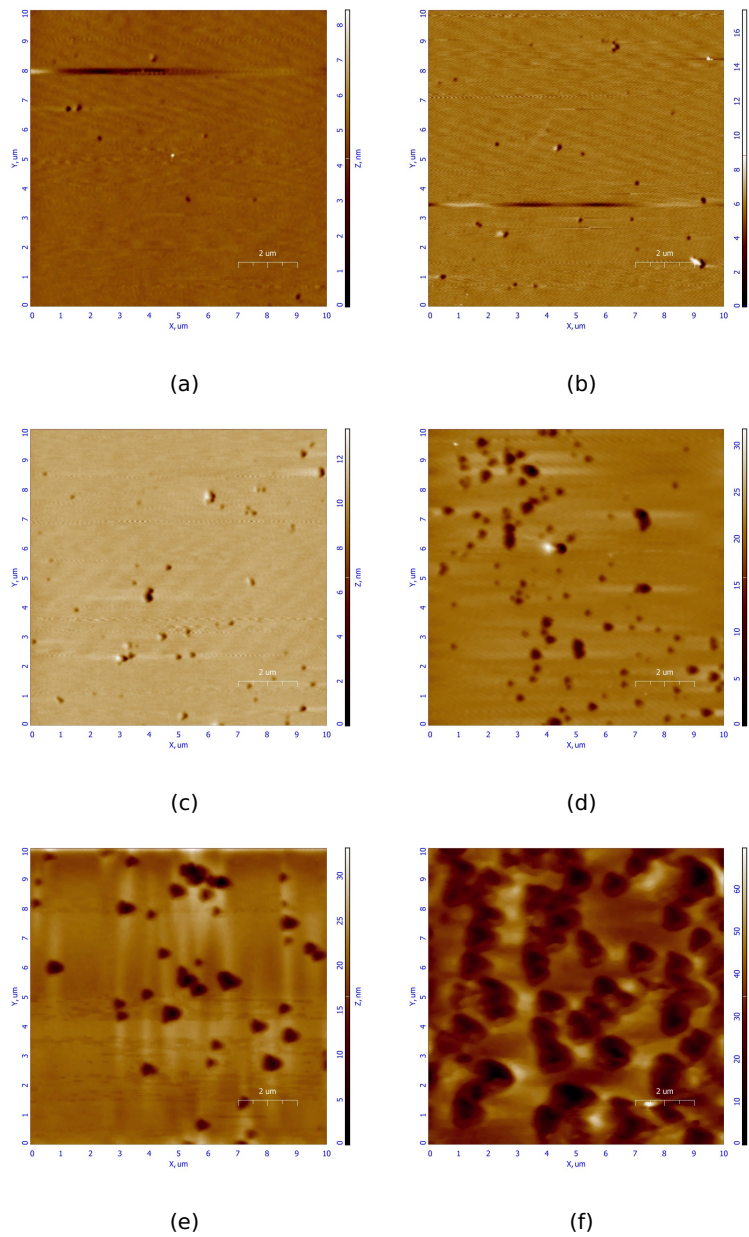


Figura 3.40: Imagen de AFM de las superficies irradiadas a diferentes dosis. a) 2.5×10^{17} , b) 4.2×10^{17} , c) 6.3×10^{17} , d) 1.3×10^{18} , e) 2.5×10^{18} , f) 5×10^{18} ion/cm².

3.3. FORMACIÓN DE SEMICONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS POR IRRADIACIÓN DE IONES

profundidad de **2 nm** en las dosis menores a casi **2 μm** con **20 nm** de profundidad a mayores dosis.

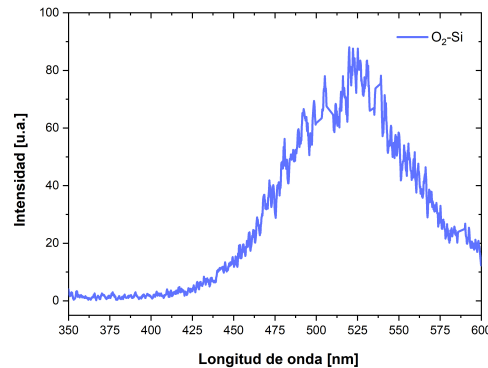


Figura 3.41: Espectro de fotoluminiscencia del Si implantado con iones de O_2 .

Ya que el silicio por sí no presenta respuesta óptica, el espectro medido por fotoluminiscencia en estas muestras se le atribuye a la formación de los poros por sputtering [125]. En la Fig. 3.41 se muestra una señal representativa de estas muestras obtenida de la dosis a 2.5×10^{18} ion/cm². El espectro muestra una señal de **400 nm** a **600 nm**, la parte central de la señal tiende hacia el verde. Se considera que la luminiscencia es el resultado de la formación de nanocristalitos en la superficie de los poros, así como la formación de finas capas de óxidos. Las vacantes en el sistema SiO-Si provocan la emisión de fotones en la parte azul del espectro.

3.3.4. FeSi_2

Se implanta iones de Fe con dosis de 1×10^{17} ion/cm² con energía de 40 keV y posterior tratamiento térmico a 900°C x 8 min. Se usa SIMS para determinar la distribución de los iones de Fe implantados. En la Fig. 3.42 se muestra el perfil de profundidad obtenido tanto en SIMS como en TRIM. Se observa que la máxima concentración de los iones se encuentra a **32 nm** y con TRIM a **38 nm**. La diferencia puede estar relacionada al efecto de sputtering que surge por la irradiación de iones a altas dosis. De hecho,

los datos obtenidos por simulación donde se toman en cuenta los efectos de sputtering muestran que a mayor dosis de irradiación el pico de máxima concentración se presenta más cerca de la superficie [126]. Con el recocido hubo difusión de los iones de Fe en la matriz del Si hasta una profundidad de **160 nm**. En la región de **15 nm** a **45 nm** del perfil se muestra una banda que sugiere la formación de una nueva fase en esta región del sustrato.

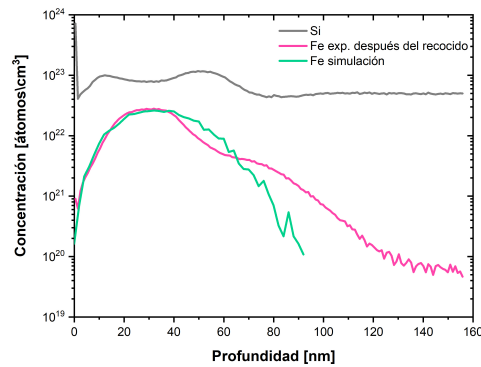


Figura 3.42: Perfil de profundidad de los iones de Fe implantados en Si después del tratamiento térmico a 900°C x 8 min.

Se realiza espectroscopía Raman antes y después del recocido para obtener información de los cambios de la estructura cristalina de la muestra. En la Fig. 3.43 se muestran las señales Raman obtenidas. Antes del recocido se puede observar la señal del silicio amorfo, banda **480 cm⁻¹**, y también el pico del silicio cristalino, **520 cm⁻¹**. Probablemente durante la irradiación solo las capas más superficiales en la muestra fueron amorfizadas, sin que el sustrato perdiera su estructura cristalina del todo, como se plantea a partir del perfil obtenido en SIMS, en el que en los primeros 45 nm se presentan las capas amorfizadas y la formación de una nueva fase. Después del recocido se observa claramente el pico del silicio cristalino, además de dos picos localizados a **192 cm⁻¹** y **247 cm⁻¹**. La presencia de estos picos indica la formación de $\beta\text{-FeSi}_2$ [127, 128] y su intensidad indica la concentración relativa de siliciuro en la matriz de silicio.

Con AFM y SEM se estudia la morfología de la superficie irradiada.

3.3. FORMACIÓN DE SEMICONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS POR IRRADIACIÓN DE IONES

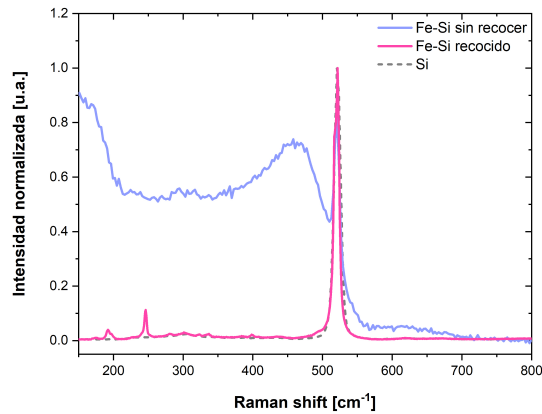


Figura 3.43: Espectro Raman del sustrato de Si implantado con iones de Fe. Se muestran las señales obtenidas antes y después de tratamiento térmico a 900°C x 8 min.

da. En este caso se hizo un análisis después de un decapado de **10 nm** y luego se repitió el análisis después de un decapado de **60 nm** para observar la capa nanoestructurada. En la Fig. 3.44 se muestran las imágenes obtenidas. En la Fig. 3.44a se observa la imagen de AFM de la superficie irradiada, se exhiben estructuras de formas y tamaños diversos del orden de micras con profundidad de **6 nm**. En la Fig. 3.44b se observa el mismo patrón de estructuras similares a islas sobre la superficie. Estas estructuras observadas se deben al efecto de sputtering selectivo. La simulación hecha en TRIM indica que el coeficiente de erosión para el silicio es diferente al del siliciuro: $Y(\text{Si}) = 1$ átomo/ion y $Y(\text{FeSi}_2) = 2.2$ átomo/ion. Por lo tanto, esta estructura se produce cuando se realiza el decapado con los iones de Ar debido a una diferencia en los coeficientes de erosión. En la Fig. 3.44c se muestran los resultados obtenidos al realizar EDS (cuadro azul) sobre la micrografía de SEM, el cual indica la presencia de Si y Fe. En el mapeo químico se encontró que aunque los iones de Fe están distribuidos en toda la superficie, su concentración es mayor en las regiones que se observan en gris claro en la micrografía. Por tanto, podemos inferir que las estructuras observadas no se deben a la presencia de porosidades en la matriz de Si, sino que están relacionadas con la formación de un nuevo compuesto a partir de la combi-

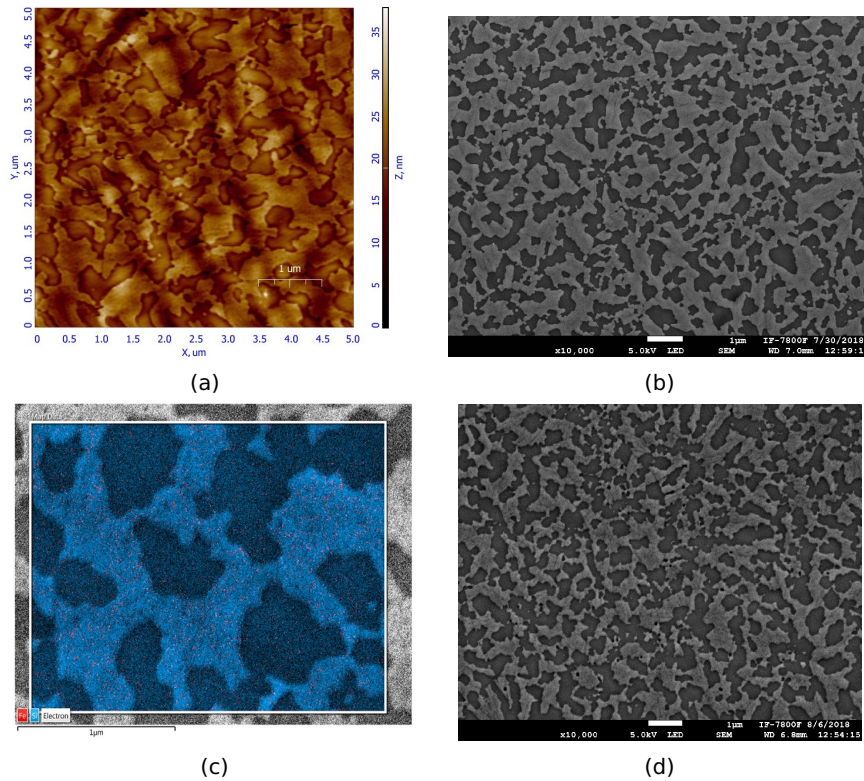


Figura 3.44: a) Imagen de AFM de los poros obtenidos por la implantación de Fe, así como el perfil de dichos poros, b) Micrografía de SEM que muestra la distribución de los poros sobre la superficie irradiada después de un decaído de 10 nm, c) Análisis de EDS obtenida de la micrografía mostrada en b), d) Micrografía de SEM después de un decaído de 60 nm de la superficie.

nación de Fe y Si. Del perfil SIMS sabemos que la concentración de Fe disminuye a mayor profundidad, y es por ello que en la Fig. 3.44d obtenida después de remover **60 nm** se observan islas más pequeñas que en el caso en el que se remueve solo unos nanómetros. Se cree que la formación del $\beta\text{-FeSi}_2$ se encuentra en mayor concentración en la región de 15 nm a 45 nm del perfil de profundidad.

Se pudo observar respuesta fotoluminiscente en la muestra implantada con iones de Fe. En la Fig. 3.45 se observa el espectro obtenido, que muestra un pico intenso a **1456 nm** (0.852 eV). Esta señal se le atribuye a la formación de $\beta\text{-FeSi}_2$, ya que el Si

3.3. FORMACIÓN DE SEMICONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS POR IRRADIACIÓN DE IONES

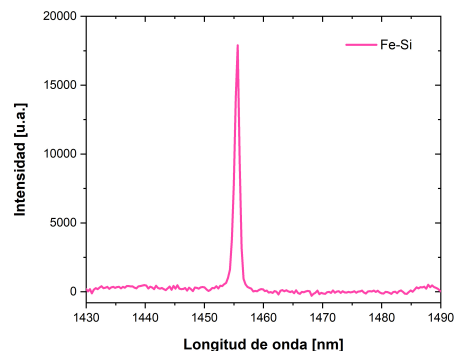


Figura 3.45: Espectro de fotoluminiscencia del Si implantado con iones de Fe.

cristalino no presenta respuesta óptica y tampoco se formaron Si nanocristalino que podría dar una respuesta óptica. Comparando esta señal de PL con otros trabajo reportados para el β -FeSi₂ se observa gran similitud a la señal PL reportada para nanocristales de β -FeSi₂ [129–131]. Además, el pico extremadamente estrecho, con FWHM 1 ± 0.02 nm, se atribuye a alta monodispersidad de los nanocristales de β -FeSi₂. Este es un buen resultado para su aplicación en láseres infrarrojos.

Para observar la característica morfológica y estructural de estos nanocristales se realizó análisis por TEM. En la Fig. 3.46 se muestran los resultados obtenidos. En la fig. 3.46a se muestra una imagen TEM a menor amplificación para observar los nanocristales de β -FeSi₂, ubicados al azar en la capa de Si amorfizado cerca de la superficie. La mayoría de los nanocristales se encuentran a **40-60 nm** de la superficie. En la Fig. 3.46b se muestra una imagen representativa de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de un monocristal de β -FeSi₂ con diámetro de **4.8 ± 0.49 nm**. Del patrón de difracción obtenido de este nanocristal se obtiene que la distancia interplanar es de **3.08 Å**, correspondiente al plano [220] (JCPDS database, No. 01-071-0642).

Los resultados de esta sección fueron publicados en [132].

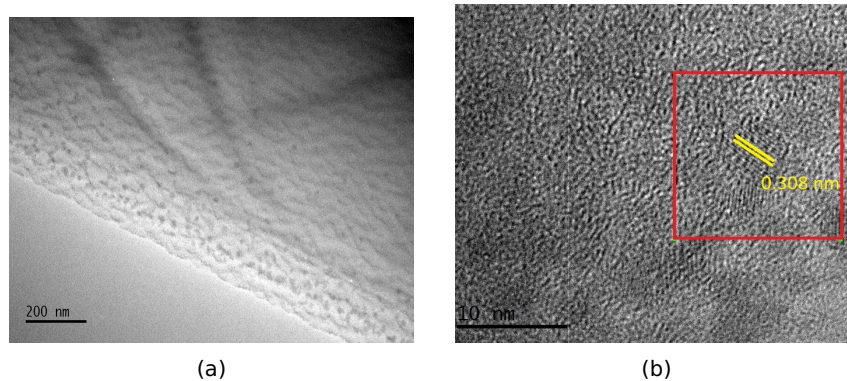


Figura 3.46: a) Imagen TEM que muestra los nanocristales de β -FeSi₂ en la matriz del silicio, b) Imagen a alta resolución de un nanocristal de β -FeSi₂.

3.3.5. Formación de GaSb tipo esponja

Sobre GaSb se implantaron iones de In con dosis de 5×10^{16} ion/cm² y energía de 25 keV. Posteriormente se le dio un tratamiento térmico a 500°C x 20 min. Como se ha mencionado anteriormente, el In es un elemento que se evapora con facilidad, por eso se usan bajas temperaturas en el proceso de la recristalización del sustrato.

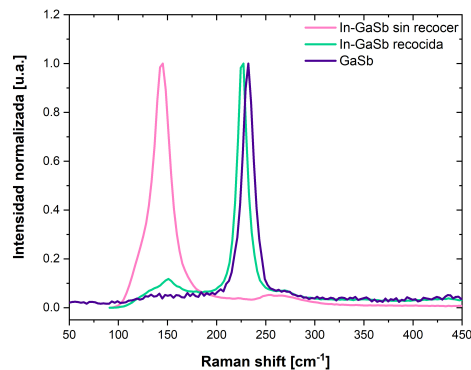


Figura 3.47: Espectro Raman del GaSb implantado con iones de In. Se muestran las señales obtenidas antes y después de tratamiento térmico a 500°C x 20 min y la del cristal de GaSb puro.

Como en casos anteriores, para analizar los cambios estruc-

3.3. FORMACIÓN DE SEMICONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS POR IRRADIACIÓN DE IONES

turales del sustrato irradiado antes y después del recocido se realiza espectroscopía Raman. En la Fig. 3.47 se muestran los resultados obtenidos. Antes del recocido se observa un pico en la posición a **143.6 cm⁻¹**. En trabajos previos han reportado que la banda principal del GaSb cristalino localizado a **234 cm⁻¹** presenta un corrimiento al rojo cuando está severamente amorfizado. Bandas localizadas en la región de 58 cm⁻¹ a 158 cm⁻¹ son consideradas modos del GaSb amorfo [133]. Después del recocido se observa un pico localizado a **226 cm⁻¹**. Comparando con el GaSb puro, también presenta un ligero corrimiento al rojo además de presentar una asimetría en el pico (característica asociada a formación de nanoestructuras). Esta señal se ha reportado en otros trabajos y se asocia a estados parcialmente cristalinos del GaSb [134]. Con esta información se puede suponer que después del recocido la muestra parece recuperar parcialmente su cristalinidad y se forman capas nanoestructuradas.

Para estudiar la morfología del GaSb irradiado con iones de In se analiza la superficie con AFM y SEM. En la Fig. 3.48 se observan los resultados obtenidos. En la Fig. 3.48a se muestra la imagen obtenida por AFM. Aunque se aprecia la formación de una capa nanoestructurada no se tenía la certeza del patrón observado.

Las micrografías de SEM ayudaron a confirmar la formación de la superficie tipo esponja. En las Figs. 3.48b y 3.48c se muestran las micrografías obtenidas por SEM a diferentes ampliaciones. La primera nos muestra con detalle la estructura que presenta la superficie tipo esponja, en la otra se observa mayor área del sustrato mostrando la formación continua de esta estructura en toda la superficie irradiada. En la Fig. 3.48d se muestra uno de los análisis hechos sobre diferentes puntos en la superficie para estudiar la composición química de esta estructura. Se detectó Ga y Sb así como la presencia de O y C, sin embargo no se pudo detectar la presencia del In. Como en el caso antes descrito puede que el In en el proceso de recocido se haya evaporado en su totalidad o lo suficiente para no poder ser detectado. En este caso se han realizado mediciones donde se ha observado un espectro de PL, pero estas mediciones deben repetirse para confirmar dicha señal.

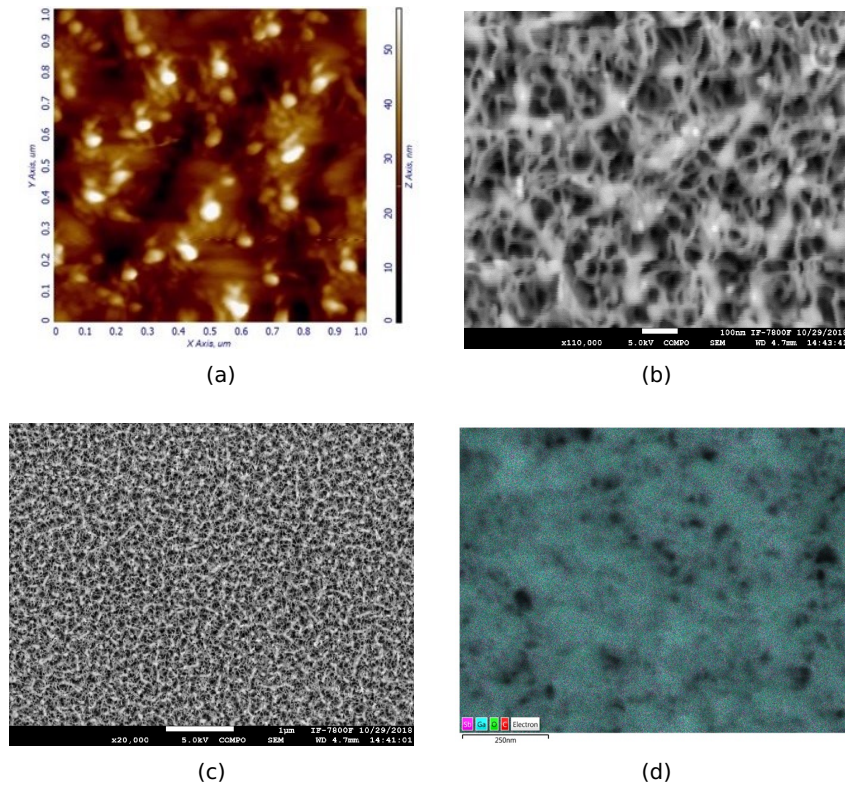


Figura 3.48: a) Imagen de AFM del GaSb implantado con iones de In después del recocido, b) y c) Micrografías de SEM que muestran la superficie tipo esponja, d) Análisis de EDS en una región de la muestra para estudiar su composición química.

3.3.6. Análisis de la irradiación de iones

Se obtiene la formación de estructuras nanométricas como poros, nanocristales y superficie tipo esponja con irradiación de iones a bajas energías y con dosis de intermedias a altas. Se formaron capas porosas en los sustratos de GaAs que fueron irradiadas con iones de Ge y Si. Para el caso de la irradiación con iones de Ge se obtuvieron poros de tamaño de **600 a 800 nm** con profundidad de **9 nm**. Caso contrario para la irradiación con iones de Si donde se obtuvo una porosidad de menor tamaño acompañada de estructuras de mayor tamaño similares a grietas en la superficie con profundidad de **1.2 nm**. Se supone la formación

3.3. FORMACIÓN DE SEMICONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS POR IRRADIACIÓN DE IONES

de estas grietas a la unión de estos pequeños poros que con el recocido pudieron haber unido a los poros vecinos dando lugar a estas estructuras.

En los sustratos de Si irradiados con iones de In y clusters de iones de O_2 también se obtuvo la formación de poros. La porosidad obtenida con los iones de In es de **40 a 90 nm** y profundidad de **2 nm**. También se observó la presencia de estructuras de mayor dimensión y de formas irregulares, como en el caso Si/GaAs. Cabe mencionar que estos poros se formaron bajo la superficie del sustrato y fue necesario remover algunos nanómetros de material para observar su morfología.

En caso de la irradiación a altas dosis con clusters de O_2^+ se tiene la formación de hoyos similares a cráteres sobre la superficie, que aumentan en tamaño y profundidad al aumentar la dosis irradiada, **de 200 nm con profundidad de 2 nm** a menos dosis y poros de **casi 2 μm con profundidad de 20 nm** a mayor dosis. Estos cráteres son observados después de la irradiación sin tener que hacerles decapado.

El sustrato irradiado con iones de Fe no presentó la formación de poros sino la formación de una nueva fase que se cree se encuentra **de 15 a 45 nm** de profundidad en la matriz del silicio. Esta fase está formada de nanocristales de β -FeSi₂ inmersos en capas amorfas de silicio. Al usar una alta dosis se provoca concentraciones que exceden el límite de solubilidad de los iones de Fe en la matriz del Si y con el recocido se provoca la nucleación en este sistema sobre-saturado, obteniendo la formación de nanocristales. Además en este caso parece que tenemos un efecto químico adicional, la formación de siliciuro.

Finalmente, en el sustrato de GaSb irradiado con iones de In se obtuvo la formación de una superficie tipo esponja la cual se supone se forma por la aparición de una gran cantidad de poros en la superficie del GaSb, que terminan uniéndose formando esta malla con forma de esponja, aunque aun no se tiene la certeza de los procesos que conllevan a la formación de las capas porosas y las superficies tipo esponja. En la Tabla 3.1 se resumen los resultados obtenidos.

En todas las superficies que presentaron formación de poros, nanocristales y estructura tipo esponja se observó respuesta fo-

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE DATOS

Ion/ Sustrato	Dosis [ion/cm ²]/ Energía [keV]	RTA	Estructura	PL
Ge/GaAs	2 × 10 ¹⁶ /25	900°C x 1 min	poros 600 a 800 nm	400-700 nm
Si/GaAs			poros diversos	400-700 nm
Al/Si	5 × 10 ¹⁶ /25	850°Cx5 min	-	-
Sb/Si	1 × 10 ¹⁶ /90	700°Cx20 min	-	-
In/Si	2.5 × 10 ¹⁵ /25	600°Cx10 min	poros 40-90 nm	400-700 nm
O ₂ /Si	3 × 10 ¹⁷ - 5 × 10 ¹⁸ /0.5	-	poros 200 nm a 2 μm	400-600 nm
Fe/Si	1 × 10 ¹⁷ /40	900°Cx8 min	nanocristales de β-FeSi ₂	1456 nm
In/GaSb	5 × 10 ¹⁶ /25	500°Cx20 min	esponja	

Tabla 3.1: Datos experimentales para el bombardeo iónico.

toluminiscente. Los poros mostraron una señal óptica en un rango de **400 nm a 700 nm**, región visible. En el caso del Ge/GaAs la señal se centra en la banda a **572 nm** (amarillo), para el Si/GaAs la señal se centra en la banda a **505 nm** (verde). La señal PL de los poros obtenidos del In/Si está centrada a **475 nm** (azul) y la señal de O₂/Si a **526 nm** (verde). Para el caso de los nanocristales de β-FeSi₂ se obtuvo una respuesta fotoluminiscente en el infrarrojo cercano de **1456 nm**. La señal de PL muestran un pico bien definido, extremadamente estrecho, FWHM~**1 nm** y con gran intensidad. En todos los casos, la señal de PL se atribuye al efecto de confinamiento cuántico en nanocristales [135], así como formación de defectos como óxidos en las paredes de los poros. Dada la banda tan ancha que presentan las señales de PL en las muestras con formación de poros, se plantea la formación de nanocristales de diferentes tamaños en el interior de los poros. Cada cristalito así como los óxidos contribuyen con una longitud

3.3. FORMACIÓN DE SEMICONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS POR IRRADIACIÓN DE IONES

de onda, por lo que podemos obtener una señal tan amplia. Para el caso de la señal tan estrecha del pico en infrarrojo, se supone la presencia monodispersas de los nanocristales. La emisión característica de estos nanocristales en el infrarrojo puede ser muy útil para desarrollar dispositivos en el área de telecomunicaciones.

3.3.7. Efectos no-lineales en la interacción ión-sólido: Modelo de puntos térmicos

En este trabajo se considera la formación de poros como resultado de interacciones no lineales de los iones a bajas energías con los átomos del sólido. En este modelo que fue propuesto en [121, 136], se parte de la suposición de que el ion primario puede generar tanto cascadas lineales, interacciones por pares, como cascadas no lineales (o puntos térmicos) en las que el ion primario puede interactuar con más de un átomo de la superficie del sustrato. Esto provoca cascadas de colisión que presentan gran movilidad de los átomos y por tanto mayor densidad de energía en el pequeño volumen de la cascada. En las cascadas muy densas, la mayoría de los átomos está en movimiento por varias decenas de picosegundos, lo que puede considerarse como un estado cuasi-líquido. Si la energía liberada por el ión primario es lo suficientemente grande, la masa fundida se expande térmicamente, lo que produce un efecto de formación de protuberancias sobre la superficie. Partiendo de que los átomos se encuentran separados de sus vecinos como en un líquido lo estarían las partículas que lo forman, cuando estos puntos térmicos se enfrían, existe un cambio brusco en el volumen de la cascada de colisiones y debido a esta diferencia aparecen nano-poros (ver Fig. 3.49). Cuando aumenta la dosis de irradiación y/o la temperatura (tiempo) de recocido, se combinan en poros más grandes. Si las zonas de masa fundida se encuentra cerca de la superficie, entonces se pueden formar nano-puntos en la superficie. Este modelo de régimen mixto también ofrece una posible explicación de los cráteres o superficies tipo esponja formados cuando se usan altas dosis de irradiación o para sustratos densos. Cuando se irradia con altas dosis, primero se forman los poros como

consecuencia de los puntos térmicos, pero al mismo tiempo la dosis tan alta provoca sputtering sobre la superficie del sustrato lo que conlleva a que los poros previamente formados salgan a la superficie del sustrato. Con la alta dosis de irradiación se provoca la formación de poros cerca de la superficie e incrementando la dosis a la superficie del sustrato se le provoca una erosión trayendo los poros a la superficie, como lo observado en O_2/Si . Si además tenemos un sustrato denso y con bajo punto de fusión se generara un mayor número de cascadas tipo puntos térmicos, esto significa mayor formación de poros de diferentes tamaños lo que culmina con la formación de una superficie tipo esponja, como en $In/GaSb$.

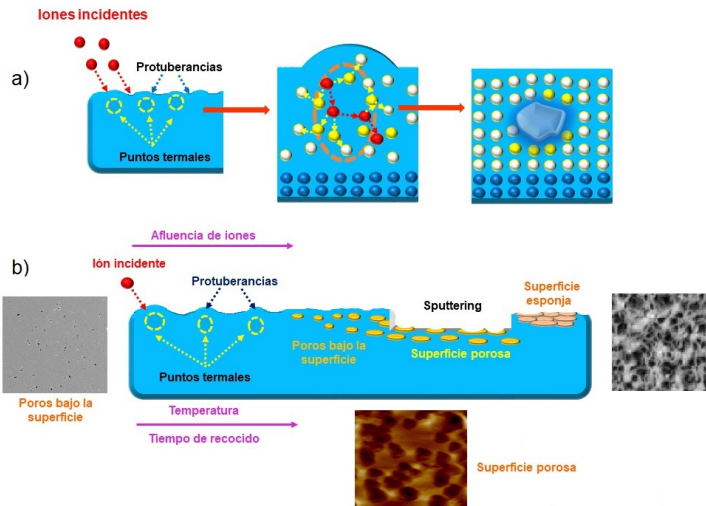


Figura 3.49: a) Formación de cascadas punto térmico que provocan la formación de nano-poros bajo la superficie, b) Representación gráfica del modelo de régimen mixto para la formación de poros y superficies tipo esponja.

En este modelo de régimen mixto (cascadas lineales y cascadas puntos térmicos) que se presenta para tratar de explicar los resultados obtenidos en este trabajo, se define a las cascadas tipo puntos térmicos como un régimen intermedio entre las cascadas lineales y los picos térmicos que se presentan a altas energías de irradiación (En la table 3.2 se muestran las principa-

3.3. FORMACIÓN DE SEMICONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS POR IRRADIACIÓN DE IONES

les características para cada régimen). En los picos térmicos se parte de energías tan altas en las cascadas que algunos autores sugieren la posibilidad no solo de zonas que se funden sino que se presente hasta la evaporación del material por las altas temperaturas. Sin embargo nosotros consideramos los puntos térmicos como cascadas donde se provoca una gran movilidad de los átomos al punto de considerar a estas zonas como en un estado cuasi-líquido.

Régimen	Cascadas lineales	Punto térmico	Picos térmicos
Tiempo de vida [ps]	≤ 0.5	0.5/50	0.5/50
Tamaño de cascada [nm]	$\sim 1/50$	$\sim 1/100$	$\sim 10/100$
Fase	Sólido	Líquido después de ~ 0.5 ps	Gas denso y caliente
Temperatura instantánea [eV]	$\sim 0.1/0.5$	$\sim 0.5/5$	$\sim 5/10$
Y [átomos/ión]	$\sim 1-10$	$\sim 10-25$	$\sim 100-1000$
Espectro de masa de partículas pulverizadas	Espectro monoatómico con pequeños clústeres	MS con un gran número de grandes clústeres	MS con un gran número de grandes clústeres
Distribución de energía de partículas pulverizadas	Sigmund-Thompson	Combinación de S-T y M-B	Maxwell-Boltzmann
Relieve superficial	Ondas, superficie lisa	Poros, nano-puntos y tipo esponja	Cráteres profundos

Tabla 3.2: Comparación de los diferentes regímenes de Sputtering.

Capítulo 4

Conclusiones

Conclusiones particulares

Se obtuvieron nanopirámides de Au de tres tamaños diferentes con la técnica de Litografía con nanoesferas. Las nanopirámides fueron funcionalizadas con la molécula R6G para determinar la capacidad de estos arreglos ordenados para detectarlas a diferentes concentraciones. En todos los casos se observó la amplificación de la señal Raman de la rodamina para los sustratos Nps Au-R6G e incluso para las concentraciones más pequeñas se distingue con claridad la señal proveniente de la molécula R6G. Caso contrario sucede en las muestras de referencia, film Au-R6G, donde los picos característicos de la molécula se aprecian con menos intensidad. Por lo que podemos concluir que estos arreglos ordenados de nanopirámides de Au presentan efecto SERS, lo cual las hace una buena opción para el desarrollo de bio-sensores capaces de detectar sustancias en concentraciones de hasta 10^{-7} M.

Se obtuvieron estructuras de DLC-Au nanoestructurado usando una combinación de las técnicas de Litografía y erosión. Se observó que al aplicar plasma de O_2 se obtienen estructuras nanométricas de DLC que en la parte superior se encuentran recubiertos de Au. Este tipo de nanoestructuras se proponen para su potencial uso como filamentos emisores de electrones (cátodo frío), así como sensores SERS, por presentar una terminación sumamente estrecha.

Se obtuvo la formación de GaAs poroso por irradiación de haces de iones. Tanto al implantar iones de Ge como iones de Si sobre diferentes sustratos de GaAs se observó la formación de capas porosas, aunque la porosidad en el sustrato de GaAs implantado con iones de Ge presenta mayor tamaño en comparación con la porosidad obtenida al implantar con iones de Si. Sin embargo en ambos casos los poros presentaron una respuesta de PL en el rango visible. Para los poros obtenidos con los iones de Ge la señal de PL se centra en la banda amarilla y para los iones de Si está centrada en la banda verde.

Se obtuvo la formación de Si poroso por irradiación de iones de In. La porosidad obtenida al implantar iones de In en el sustrato de Si presenta formas y dimensiones variadas, muy parecido al caso de la implantación del GaAs con los iones del Si. Esta porosidad presenta una señal PL en el rango visible centrada en la banda azul.

Se obtuvo la formación de relieves parecidos a cráteres sobre la superficie del sustrato de Si al ser irradiado con clusters de O_2 a altas dosis. Al aumentar la dosis de irradiación se observó que los cráteres aumentan de tamaño y profundidad. Como resultado del efecto de sputtering, la superficie del sustrato de Si es erosionada, por lo que los cráteres formados salen a la superficie y son observados sin tener que hacer un decapado adicional como en los casos anteriores. Estos cráteres presentan una señal de PL en la región del visible centrada en la banda verde.

Al implantar iones de Fe sobre el sustrato de Si se obtuvo la formación de una nueva fase en la matriz del sustrato compuesta por nanocristales de β -FeSi₂. Esto se debe a la alta concentración de Fe por la alta dosis de implantación que con el recocido provoca la nucleación de nanocristales. Los nanocristales de β -FeSi₂ presentan una señal de PL en infrarrojo cercano, muy útil para potenciales aplicaciones en telecomunicaciones.

Se obtuvo la formación de superficie tipo esponja en el sustrato de GaSb al ser irradiado con iones de In. Se supone la formación de este tipo de relieve por la creación de una gran cantidad de poros que conllevan a la apariencia de una capa tipo esponja. Esta estructura presenta una señal de PL en el infrarrojo cercano.

Todas estas estructuras obtenidas por irradiación con haces de

iones a bajas energías pueden ser de gran interés en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, así como para el desarrollo de láseres en infrarrojo y otras aplicaciones tecnológicas.

Conclusiones generales

En el presente trabajo se fabricaron y analizaron nanoestructuras superficiales en semiconductores, para el estudio de sus propiedades optoelectronicas. Para ello se utilizaron dos técnicas diversas, la litografía con nanoesferas y la irradiación con haces de iones a bajas energías, las cuales nos permitieron obtener nanoestructuras con diversas morfologías y dimensiones, tales como nanopirámides, capas porosas, nanocristales y superficies tipo esponja, para así estudiar las propiedades ópticas correspondientes a los diferentes patrones nanoestructurados. De particular relevancia para su uso en aplicaciones en la nanotecnología, en la mayoría de los casos estudiados se observó una respuesta fotoluminiscente tanto en el rango visible como en el infrarrojo cercano. Finalmente, el estudio de las nanoestructuras obtenidas por la técnica de irradiación con haces de iones nos permitió contribuir a desarrollar el modelo de puntos térmicos propuesto por nuestro grupo de trabajo. Este modelo fenomenológico explica por primera vez la formación de capas porosas y de relieves superficiales como huecos y tipo esponja en el proceso de implantación iónica como un régimen intermedio entre las cascadas lineales y los picos térmicos que se presentan a altas energías de irradiación.

Apéndice A

Trabajo a futuro

- Estudiar el uso de las capas porosas que presentan fotoluminiscencia en el visible como emisores de luz blanca.
- Las capas GaAs porosas presentan alta absorción de fotones en el visible, por lo que se estudiará su aplicación como capas aislantes en celdas solares.
- En el caso de las capas porosas que presentan aumento en el coeficiente de reflexión, se estudiará sus aplicaciones como capas antirreflejantes en celdas solares.
- Se estudiará el uso de los nanocristales de β -FeSi₂ como diodo láser, debido a la señal de fotoluminiscencia tan estrecha que presentan.
- Se estudiarán las NPsAu piramidales con diferentes moléculas y concentraciones para caracterizar la eficiencia de estas partículas como sustrato SERS.

Apéndice B

Pérdida de energía del ión implantado

Cuando un ión interactúa con un sólido, éste puede colisionar con los átomos que conforman el sólido. Estas colisiones pueden ser producto de la interacción con los núcleos o con los electrones de los átomos del sólido. Cuando la interacción se da entre ión-núcleo se le denomina colisiones elásticas y cuando la interacción es entre ión-electrones del átomo del sólido se le denomina colisiones inelásticas. A causa de estas colisiones que sufre el ión en su recorrido por el interior del sólido, los iones pueden ir perdiendo su energía y modificar su trayectoria. En las colisiones elásticas, el ión tiende a sufrir mayor dispersión en su trayectoria y poca pérdida de energía. Sin embargo, en las colisiones inelásticas el cambio que sufre el ión en su trayectoria es menor, pero con mayor pérdida de energía. Es decir, al interactuar el ión con los núcleos o los electrones del átomo, éste les transfiere parte de su energía inicial. Esta energía transferida a los átomos del sólido es la que provoca que los átomos se muevan de sus posiciones en la red del cristal.

La transferencia de energía del ión al átomo a través de las colisiones se expresa de la siguiente forma [137]

$$T = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_0 \cdot \text{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (\text{B.1})$$

donde E_0 es la energía inicial del ión, m_1 y m_2 son las masas del

ión y de la partícula del blanco respectivamente y ϑ es el ángulo con el que es dispersado el ión después de la colisión.

Las múltiples colisiones que los iones sufren en su recorrido en el interior del sólido hacen que poco a poco se frene su movimiento, hasta el punto de detenerse por completo (iones implantados). El tipo de frenado que los iones pueden presentar depende de su energía inicial. El frenado nuclear, que está dado por las colisiones elásticas, es el que tiende a dominar en el poder total de frenado del ión a bajas energías (< 40 keV). En cambio a altas energías del ión (> 100 keV), lo que domina es el frenado electrónico, que está dado por las colisiones inelásticas.

El poder total de frenado del ión describe la pérdida de energía del ión por unidad de longitud (dE/dx), la cual se expresa como la suma de las dos componentes de frenado como

$$S_{\text{total}} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{nuclear}} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{electrónico}}, \quad (\text{B.2})$$

donde el frenado nuclear se calcula en función de la transferencia de energía y la probabilidad de colisión nuclear como

$$S_n = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{nuclear}} = N \int_0^{T_{\text{max}}} T d\sigma, \quad (\text{B.3})$$

con N la densidad atómica del blanco, σ la sección de dispersión y donde la máxima energía transferida, por (B.1), es

$$T_{\text{max}} = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_0. \quad (\text{B.4})$$

A altas energías, el ión incidente se mueve a velocidades que exceden la velocidad orbital media del electrón en el átomo del sólido, por lo que predominan las interacciones ión-electrón. El frenado electrónico se describe por la teoría de frenado de Bohr y está dado por

$$S_e = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{electrónico}} = \frac{2\pi Z_1^2 e^4}{E_0} N \cdot Z_2 \cdot \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \cdot \ln \frac{2m_e \cdot v_2}{I} \quad (\text{B.5})$$

donde m_1 es la masa del ión, m_2 y m_e son las masas del átomo y de un electrón del átomo del sólido respectivamente, Z_1 y Z_2 son el número atómico del ión y del átomo e I es la energía promedio de excitación.

En la Fig. B.1 se puede observar la gráfica que muestra cómo cambia el frenado de los iones dependiendo de su energía inicial de acuerdo a los modelos anteriores, basados en la teoría clásica de sputtering de blancos monoatómicos. Existen también otros modelos, como el de Lindhard [138], que se han desarrollado para describir el frenado electrónico del ión en blancos amorfos o compuestos.

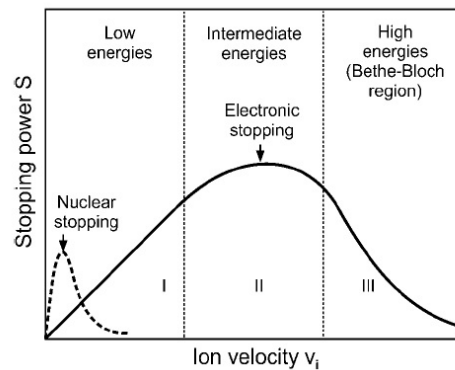
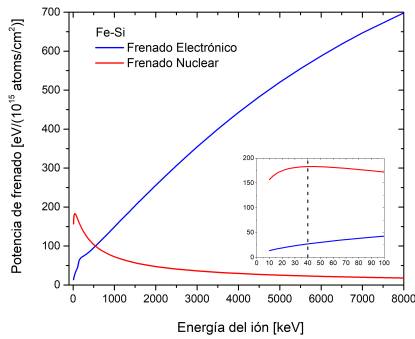
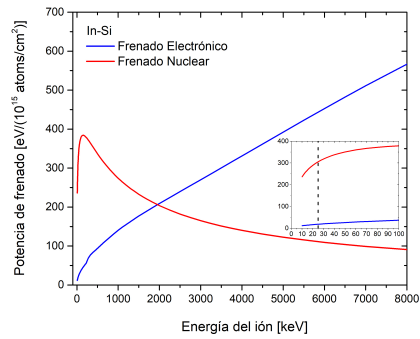


Figura B.1: Se muestra cómo cambia el frenado nuclear y electrónico de un ión dependiendo de la velocidad del ión (proporcional a su energía) [139].

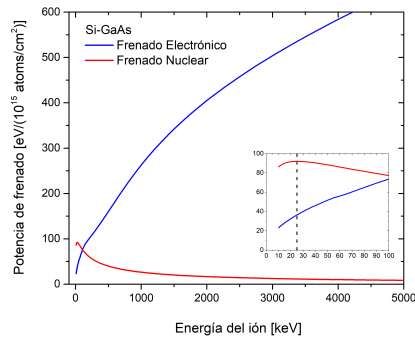
En este trabajo se utilizó bajas energías de implantación a dosis medias y altas. En la Fig. B.2 se muestran los datos encontrados en el cálculo del poder de frenado para cada caso.



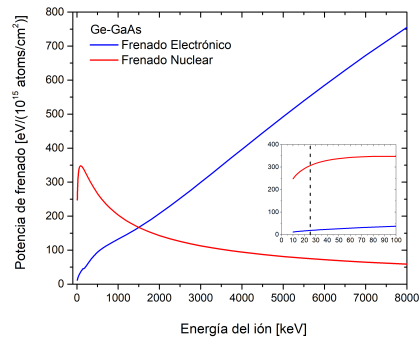
(a)



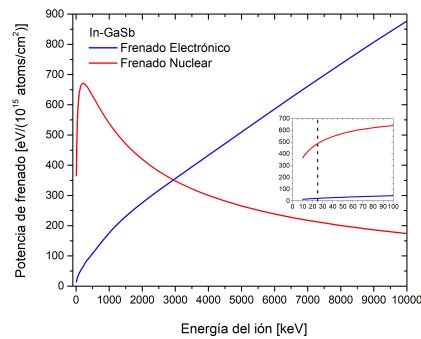
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura B.2: Frenado nuclear y electrónico para cada caso considerado, a) Fe implantado en Si, b) In implantado en Si, c) Si implantado en GaAs, d) Ge implantado en GaAs, e) In implantado en GaSb.

Dado que el ión puede perder toda su energía por el frenado nuclear y/o electrónico, éste quedará atrapado en el interior del sólido a cierta distancia de la superficie. La profundidad de penetración a la que el ión se encuentre implantado, es el alcance promedio proyectado (en dirección del ión incidente). Esta distancia, denotada R_p , nos indica la distancia de la superficie del sólido a la posición del ión implantado, sin tomar en cuenta el recorrido total (R) que el ión pudo tener en el interior del sólido debido a las varias colisiones con los átomos, Fig. B.3.

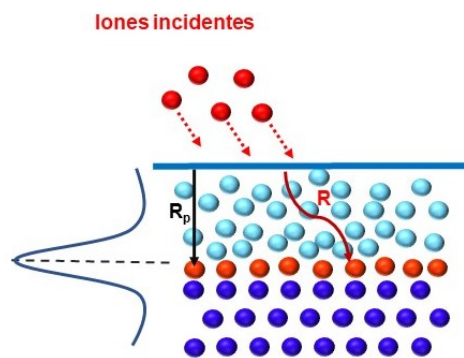


Figura B.3: Representación gráfica del alcance promedio proyectado y el recorrido total del ión en el interior del sólido.

Podemos obtener una buena aproximación para R_p , sobre todo a bajas energías y para $m_1 > m_2$, usando la siguiente expresión [140]

$$R_p = R \left(1 + \frac{m_2}{3m_1} \right)^{-1} . \quad (\text{B.6})$$

Apéndice C

Artículos publicados en revistas indexadas

1. Salinas, C., Rodríguez-Sevilla, E., Flores-Romero, E., & Cheang-Wong, J. C. (2019). Fabrication and Characterization of Surface-enhanced Raman Scattering Substrates With Ordered Arrays of Gold Nanopyramids By Means of Nanosphere Lithography. *Materials Express*, 9(2), 141-149.
2. Hernandez, A., Kudriavtsev, Y., Salinas-Fuentes, C., Hernandez-Gutierrez, C., & Asomoza, R. (2020). Optical properties of porous GaAs formed by low energy ion implantation. *Vacuum*, 171, 108976.
3. Kudriavtsev, Y., Hernandez-Zanabria, A., Salinas, C., & Asomoza, R. (2020). The formation of porous silicon by irradiation with low-energy ions. *Vacuum*, 177, 109393.
4. Salinas-Fuentes, C., Hernández-Zanabria, A., Kudriavtsev, Y., & Cheang-Wong, J. C. (2021). Optical characterization of nanostructured β -FeSi₂ layers obtained by Fe⁺ implantation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 54(2), 025105.

Bibliografía

- [1] Feynman, R. (2018). There's plenty of room at the bottom. In Feynman and computation (pp. 63-76). CRC Press.
- [2] Hornyak, G. L., Dutta, J., Tibbals, H. F., Rao, A. (2008). Introduction to nanoscience. CRC press.
- [3] Qazi, U. Y., Javaid, R. (2016). A review on metal nanostructures: preparation methods and their potential applications. *Advances in Nanoparticles*, 5(01), 27.
- [4] Lindsay, S. (2010). Introduction to nanoscience. Oxford University Press.
- [5] Genç, A., Patarroyo, J., Sancho-Parramon, J., Bastús, N. G., Puntès, V., Arbiol, J. (2017). Hollow metal nanostructures for enhanced plasmonics: synthesis, local plasmonic properties and applications. *Nanophotonics*, 6(1), 193-213.
- [6] Tian, F., Bonnier, F., Casey, A., Shanahan, A. E., Byrne, H. J. (2014). Surface enhanced Raman scattering with gold nanoparticles: effect of particle shape. *Analytical Methods*, 6(22), 9116-9123.
- [7] Cuerno, R., Kim, J. S. (2020). A perspective on nanoscale pattern formation at surfaces by ion-beam irradiation. *Journal of Applied Physics*, 128(18), 180902.
- [8] Le Roy, S., Barthel, E., Brun, N., Lelarge, A., Søndergård, E. (2009). Self-sustained etch masking: A general concept to initiate the formation of nanopatterns during ion erosion. *Journal of Applied Physics*, 106(9), 094308.

- [9] Munoz-Garcia, J., Vazquez, L., Castro, M., Gago, R., Redondo-Cubero, A., Moreno-Barrado, A., Cuerno, R. (2014). Self-organized nanopatterning of silicon surfaces by ion beam sputtering. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 86, 1-44.
- [10] Dupas, C., Lahmani, M. (Eds.). (2007). *Nanoscience: Nanotechnologies and nanophysics*. Springer Science & Business Media.
- [11] Hornyak, G. L., Moore, J. J., Tibbals, H. F., Dutta, J. (2018). *Fundamentals of nanotechnology*. CRC press.
- [12] Cao, G. (2004). *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*. Imperial college press.
- [13] Burkhardt, C., Fuchsberger, K., Nisch, W., Stelzle, M. (2010). Micro-and Nanopatterning of Surfaces Employing Self Assembly of Nanoparticles and Its Application in Biotechnology and Biomedical Engineering. In *Lithography*. IntechOpen.
- [14] Fischer, U. C., Zingsheim, H. P. (1981). Submicroscopic pattern replication with visible light. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 19(4), 881-885.
- [15] Deckman, H. W., Dunsmuir, J. H. (1982). Natural lithography. *Applied Physics Letters*, 41(4), 377-379.
- [16] Hulteen, J. C., Van Duyne, R. P. (1995). Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 13(3), 1553-1558.
- [17] Haynes, C. L., Van Duyne, R. P. (2001). Nanosphere lithography: a versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(24), 5599-5611.
- [18] Burmeister, F., Badowsky, W., Braun, T., Wieprich, S., Boneberg, J., Leiderer, P. (1999). Colloid monolayer lithography-A flexible approach for nanostructuring of surfaces. *Applied Surface Science*, 144, 461-466.

- [19] Inger, D. (2007). Alternative Masks for Nanolithography. *The Open Physical Chemistry Journal*, 1(1).
- [20] Stöber, W., Fink, A., Bohn, E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of colloid and interface science*, 26(1), 62-69.
- [21] Scriven, L. E. (1988). Physics and applications of dip coating and spin coating. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 121.
- [22] Mihi, A., Ocaña, M., Míguez, H. (2006). Oriented colloidal-crystal thin films by spin-coating microspheres dispersed in volatile media. *Advanced materials*, 18(17), 2244-2249.
- [23] Jiang, P., McFarland, M. J. (2004). Large-scale fabrication of wafer-size colloidal crystals, macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating. *Journal of the American Chemical Society*, 126(42), 13778-13786.
- [24] Colson, P., Henrist, C., Cloots, R. (2013). Nanosphere lithography: a powerful method for the controlled manufacturing of nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*, 2013(21), 21.
- [25] Pieranski, P. (1980). Two-dimensional interfacial colloidal crystals. *Physical Review Letters*, 45(7), 569.
- [26] Denkov, N., Velev, O., Kralchevski, P., Ivanov, I., Yoshimura, H., Nagayama, K. (1992). Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates. *Langmuir*, 8(12), 3183-3190.
- [27] Kralchevsky, P. A., Denkov, N. D. (2001). Capillary forces and structuring in layers of colloid particles. *Current opinion in colloid & interface science*, 6(4), 383-401.
- [28] Ye, X., Qi, L. (2011). Two-dimensionally patterned nanostructures based on monolayer colloidal crystals: Controllable fabrication, assembly, and applications. *Nano Today*, 6(6), 608-631.

- [29] Wang, Y., Zhang, M., Lai, Y., Chi, L. (2018). Advanced colloidal lithography: From patterning to applications. *Nano Today*, 22, 36-61.
- [30] Nozawa, J., Uda, S., Guo, S., Toyotama, A., Yamanaka, J., Niinomi, H., Okada, J. (2020). Effects of solution flow on the growth of colloidal crystals. *Langmuir*, 36(16), 4324-4331.
- [31] Denis, F. A., Hanarp, P., Sutherland, D. S., Dufrêne, Y. F. (2002). Fabrication of nanostructured polymer surfaces using colloidal lithography and spin-coating. *Nano Letters*, 2(12), 1419-1425.
- [32] Haynes, C. L., McFarland, A. D., Smith, M. T., Hulteen, J. C., Van Duyne, R. P. (2002). Angle-resolved nanosphere lithography: manipulation of nanoparticle size, shape, and interparticle spacing. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(8), 1898-1902.
- [33] Li, Y., Duan, G., Liu, G., Cai, W. (2013). Physical processes-aided periodic micro/nanostructured arrays by colloidal template technique: fabrication and applications. *Chemical Society Reviews*, 42(8), 3614-3627.
- [34] Kosiorek, A., Kandulski, W., Chudzinski, P., Kempa, K., Giersig, M. (2004). Shadow nanosphere lithography: simulation and experiment. *Nano Letters*, 4(7), 1359-1363.
- [35] Wang, H. F., Shi, J. X., Qian, L. Y., Yan, C. C., Han, C. Q., Zhao, Y. P. (2018). Large-area broadband optical absorber fabricated by shadowing sphere lithography. *Optics express*, 26(6), 7507-7515.
- [36] Myint, B., Yap, D. S. F., Ng, V. (2020). Stepwise nanosphere lithography: an alternate way of fabricating nanostructures. *Nano Express*, 1(2), 020029.
- [37] Posseme, N. (Ed.). (2017). *Plasma Etching Processes for CMOS Devices Realization*. Elsevier.

- [38] Nageswaran, G., Jothi, L., & Jagannathan, S. (2019). Plasma assisted polymer modifications. In *Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials* (pp. 95-127). Elsevier.
- [39] Smekal, A. (1923). Zur quantentheorie der dispersion. *Naturwissenschaften*, 11(43), 873-875.
- [40] Raman, C. V. (1928). A change of wave-length in light scattering. *Nature*, 121(3051), 619-619.
- [41] Jones, R. R., Hooper, D. C., Zhang, L., Wolverson, D., Valev, V. K. (2019). Raman techniques: fundamentals and frontiers. *Nanoscale research letters*, 14(1), 1-34.
- [42] Smith, E., Dent, G. (2019). *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. John Wiley & Sons.
- [43] Long, D. A. (2002). *The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*. Wiley.
- [44] Opel, M., Venturini, F., & der Wissenschaften, B. A. (2002). Raman scattering in solids. *European Pharmaceutical Review*, 7(3), 76-82.
- [45] McCreery, R. L. (2005). *Raman spectroscopy for chemical analysis* (Vol. 225). John Wiley & Sons.
- [46] Turrell, G., Corset, J. (Eds.). (1996). *Raman microscopy: developments and applications*. Academic Press.
- [47] Schrader, B. (Ed.). (2008). *Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications*. John Wiley & Sons.
- [48] Shi, H., Zhu, X., Zhang, S., Wen, G., Zheng, M., Duan, H. (2021). *Plasmonic Metal Nanostructures with Extreme Small Features: New Effects, Fabrication and Applications*. *Nanoscale Advances*.
- [49] Maier, S. A. (2007). *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media.

- [50] Rider, A. E., Ostrikov, K., Furman, S. A. (2012). Plasmas meet plasmonics. *The European Physical Journal D*, 66(9), 1-19.
- [51] Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., & Schatz, G. C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(3), 668-677.
- [52] Kuppe, C., Rusimova, K. R., Ohnoutek, L., Slavov, D., Valev, V. K. (2020). "Hot" in Plasmonics: Temperature-Related Concepts and Applications of Metal Nanostructures. *Advanced Optical Materials*, 8(1), 1901166.
- [53] Le Ru, E., Etchegoin, P. (2008). *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects*. Elsevier.
- [54] Park, J. E., Yonet-Tanyeri, N., Vander Ende, E., Henry, A. I., Perez White, B. E., Mrksich, M., Van Duyne, R. P. (2019). Plasmonic microneedle arrays for in situ sensing with surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). *Nano letters*, 19(10), 6862-6868.
- [55] Bell, S. E., Charron, G., Cortés, E., Kneipp, J., de la Chapelle, M. L., Langer, J., ... Schlücker, S. (2020). Towards reliable and quantitative surface-enhanced raman scattering (SERS): from key parameters to good analytical practice. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(14), 5454-5462.
- [56] Le Ru, E. C., Blackie, E., Meyer, M., Etchegoin, P. G. (2007). Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: a comprehensive study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(37), 13794-13803.
- [57] Wang, D. S., Kerker, M. (1981). Enhanced Raman scattering by molecules adsorbed at the surface of colloidal spheroids. *Physical Review B*, 24(4), 1777.
- [58] Gago, R., Vázquez, L., Cuerno, R., Varela, M., Ballesteros, C., Albella, J. M. (2002). Nanopatterning of silicon surfaces by

- low-energy ion-beam sputtering: dependence on the angle of ion incidence. *Nanotechnology*, 13(3), 304.
- [59] Frost, F., Schindler, A., Bigl, F. (2000). Roughness evolution of ion sputtered rotating InP surfaces: pattern formation and scaling laws. *Physical review letters*, 85(19), 4116.
- [60] Rutherford, E. (1911). LXXIX. The scattering of α and β particles by matter and the structure of the atom. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 21(125), 669-688.
- [61] Som, T., Kanjilal, D. (Eds.). (2012). *Nanofabrication by Ion-Beam Sputtering: Fundamentals and Applications*. CRC press.
- [62] Sigmund, P. (1969). Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets. *Physical review*, 184(2), 383.
- [63] Mashkova, E. S., Molchanov, V. A. (1972). Medium-energy ion scattering by solid surfaces. Part I. radiation effects, 16(3-4), 143-187.
- [64] Sigmund, P. (2006). *Ion Beam Science: Solved and Unsolved Problems*. Part I.
- [65] Sigmund P (2006) Ion beam science: solved and unsolved problems, part 2. *Mat Fys Medd* 52:756f
- [66] Hofer, C., Teichert, C., Oehme, M., Werner, J., Lyutovich, K., Kasper, E. (2009). Ion-bombardment induced morphology change of device related SiGe multilayer heterostructures. *Applied surface science*, 256(1), 267-273.
- [67] Sigmund, P. (1981). Sputtering by ion bombardment theoretical concepts. In *Sputtering by particle bombardment I* (pp. 9-71). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [68] Benninghoven, A., Rudenauer, F. G., Werner, H. W. (1987). *Secondary ion mass spectrometry: basic concepts, instrumental aspects, applications and trends*.

- [69] Sigmund, P. (2012). Elements of sputtering theory. Nanofabrication by Ion-Beam Sputtering. T. Som, D. Kanjilal (Pan Stanford Publishing, 2013).
- [70] Belykh, S. F., Tolstoguzov, A. B., Lozovan, A. A. (2015). Energy spectra of ions and the energy dependence of the degree of ionization of atoms emitted from metals in a non-linear sputtering mode. JETP letters, 101(9), 638-642.
- [71] El-Atwani, O., Norris, S. A., Ludwig, K., Gonderman, S., Allain, J. P. (2015). Ion beam nanopatterning of III-V semiconductors: consistency of experimental and simulation trends within a chemistry-driven theory. Scientific reports, 5(1), 1-13.
- [72] Erlebacher, J., Aziz, M. J., Chason, E., Sinclair, M. B., Floro, J. A. (1999). Spontaneous pattern formation on ion bombarded Si (001). Physical review letters, 82(11), 2330.
- [73] Gago, R., Vázquez, L., Cuerno, R., Varela, M., Ballesteros, C., Albella, J. M. (2001). Production of ordered silicon nanocrystals by low-energy ion sputtering. Applied Physics Letters, 78(21), 3316-3318.
- [74] Mollick, S. A., Ghose, D., Shipman, P. D., Mark Bradley, R. (2014). Anomalous patterns and nearly defect-free ripples produced by bombarding silicon and germanium with a beam of gold ions. Applied Physics Letters, 104(4), 043103.
- [75] Andersen, H. H., Bay, H. L. (1981). Sputtering yield measurements. In Sputtering by particle bombardment I (pp. 145-218). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [76] Allmers, T., Donath, M., Rangelov, G. (2006). Pattern formation by erosion sputtering on GaSb: Transition from dot to ripple formation and influence of impurities. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 24(2), 582-586.

- [77] Facsko, S., Dekorsy, T., Koerdts, C., Trappe, C., Kurz, H., Vogt, A., Hartnagel, H. L. (1999). Formation of ordered nanoscale semiconductor dots by ion sputtering. *Science*, 285(5433), 1551-1553.
- [78] Hernández, A. G., Kudriavtsev, Y., Gallardo, S., Avendaño, M., Asomoza, R. (2015). Formation of self-organized nano-surfaces on III-V semiconductors by low energy oxygen ion bombardment. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 37, 190-198.
- [79] Brown, A. D., Erlebacher, J. (2005). Temperature and fluence effects on the evolution of regular surface morphologies on ion-sputtered Si (111). *Physical Review B*, 72(7), 075350.
- [80] Hernández Zanabria, A. G. (2017). Fabricación y caracterización de semiconductores nano-estructurados. Tesis de doctorado.
- [81] Grove, W. R. (1852). On the electrochemical polarity of gases. *Phil Trans R Soc B*, 142.
- [82] Navez, M., Sella, C., Chaperot, D. (1962). Investigation of the attack on glass by ion bombardment. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 254, 240-244.
- [83] Seshan, K. (Ed.). (2012). *Handbook of thin film deposition*. William Andrew.
- [84] Bohdanský, J., Roth, J., & Bay, H. L. (1980). An analytical formula and important parameters for low-energy ion sputtering. *Journal of Applied Physics*, 51(5), 2861-2865.
- [85] Kelly, R. (1984). The mechanisms of sputtering part I. Prompt and slow collisional sputtering. *Radiation effects*, 80(3-4), 273-317.
- [86] Matsunami, N., Yamamura, Y., Itikawa, Y., Itoh, N., Kazumata, Y., Miyagawa, S., Morita, K., Shimizu, R., & Tawara, H. (1984). Energy dependence of the ion-induced sputtering

- yields of monatomic solids. Atomic data and nuclear data tables, 31(1), 1-80.
- [87] Chan, W. L., Chason, E. (2007). Making waves: kinetic processes controlling surface evolution during low energy ion sputtering. *Journal of Applied Physics*, 101(12), 1.
- [88] Frost, F., Fechner, R., Flamm, D., Ziberi, B., Frank, W., Schindler, A. (2004). Ion beam assisted smoothing of optical surfaces. *Applied Physics A*, 78(5), 651-654.
- [89] Chason, E., Mayer, T. M., Kellerman, B. K., McIlroy, D. T., Howard, A. J. (1994). Roughening instability and evolution of the Ge (001) surface during ion sputtering. *Physical review letters*, 72(19), 3040.
- [90] Valbusa, U., Boragno, C., De Mongeot, F. B. (2002). Nanostructuring surfaces by ion sputtering. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(35), 8153.
- [91] Koponen, I., Hautala, M., Sievänen, O. P. (1997). Simulations of ripple formation on ion-bombarded solid surfaces. *Physical review letters*, 78(13), 2612.
- [92] Cuerno, R., Makse, H. A., Tomassone, S., Harrington, S. T., Stanley, H. E. (1995). Stochastic model for surface erosion via ion sputtering: Dynamical evolution from ripple morphology to rough morphology. *Physical Review Letters*, 75(24), 4464.
- [93] Bradley, R. M., & Harper, J. M. (1988). Theory of ripple topography induced by ion bombardment. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 6(4), 2390-2395.
- [94] Keller, A., & Facsko, S. (2010). Ion-induced nanoscale ripple patterns on Si surfaces: theory and experiment. *Materials*, 3(10), 4811-4841.
- [95] Nastasi, M. A., Mayer, J. W. (2006). *Ion implantation and synthesis of materials* (Vol. 80). Berlin: Springer.

- [96] Karmakar, B., Rademann, K., & Stepanov, A. (Eds.). (2016). Glass nanocomposites: synthesis, properties and applications. William Andrew.
- [97] Jamieson, D. N., Yang, C., Hopf, T., Hearne, S. M., Pakes, C. I., Praver, S., Clark, R. G. (2005). Controlled shallow single-ion implantation in silicon using an active substrate for sub-20-keV ions. *Applied Physics Letters*, 86(20), 202101.
- [98] Brinker, C. J., Scherer, G. W. (2013). *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press.
- [99] Zárate-Reyes, J. M., Flores-Romero, E., & Cheang-Wong, J. C. (2022). Systematic preparation of high-quality colloidal silica particles by sol-gel synthesis using reagents at low temperature. *International Journal of Applied Glass Science*, 13(1), 54-62.
- [100] Y. A. Han, J. Ju, Y. Yoon, and S. M. Kim, Fabrication of Cost-Effective Surface Enhanced Raman Spectroscopy Substrate Using Glancing Angle Deposition for the Detection of Urea in Body Fluid, *Journal of nanoscience and nanotechnology* 14 (2014) 3797-3799.
- [101] R. Lu, A. Konzelmann, F. Xu, Y. Gong, J. Liu, Q. Liu, M. Xin, R. Hui, and J. Z. Wu, High sensitivity surface enhanced Raman spectroscopy of R6G on in situ fabricated Au nanoparticle/graphene plasmonic substrates, *Carbon* 86 (2015) 78-85.
- [102] Gnaser, H., (1999). *Low-energy ion irradiation of solid surfaces* (Vol. 146, pp. p-1). Berlin: Springer.
- [103] 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.
- [104] Yacamán, M. J., & Reyes Gasga, J. (1995). *Microscopía electrónica: una visión del microcosmos*. Fondo de Cultura Económica.

- [105] V.L. Mironov, *The Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*, (2004) 98. doi:10.1016/B0-12-227410-5/00675-X.
- [106] Xie, H., Onal, C., Régnier, S., & Sitti, M. (2011). *Atomic force microscopy based nanorobotics: modelling, simulation, set-up building and experiments* (Vol. 71). Springer.
- [107] Jalili, N., & Laxminarayana, K. (2004). A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences. *Mechatronics*, 14(8), 907-945.
- [108] Dieing, T., Hollricher, O., Toporski, J. (Eds.). (2011). *Confocal Raman microscopy* (Vol. 158). Springer.
- [109] 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.
- [110] Peter, Y. U., Cardona, M. (2010). *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. Springer Science & Business Media.
- [111] Salinas, C., Rodríguez-Sevilla, E., Flores-Romero, E., & Cheang-Wong, J. C. (2019). Fabrication and Characterization of Surfacenhanced Raman Scattering Substrates With Ordered Arrays of Gold Nanopyramids By Means of Nanosphere Lithography. *Materials Express*, 9(2), 141-149.
- [112] Yadav, V. S., Sahu, D. K., Singh, M., & Kumar, K. (2009, October). Study of Raman spectra of nano-crystalline diamond like carbon (DLC) films composition (sp²: sp³) with substrate temperature. In *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science* (Vol. 1, pp. 20-22).
- [113] Vink, R. L. C., Barkema, G. T., Van Der Weg, W. F. (2001). Raman spectra and structure of amorphous Si. *Physical Review B*, 63(11), 115210.

- [114] Hernandez, A., Kudriavtsev, Y., Salinas-Fuentes, C., Hernandez-Gutierrez, C., & Asomoza, R. (2020). Optical properties of porous GaAs formed by low energy ion implantation. *Vacuum*, 171, 108976.
- [115] I. M. Tiginyanu, G. Irmer, J. Monecke, A. Vogt, H. L. Hartnagel, (1997). Porosity-induced modification of the phonon spectrum of n-GaAs. *Semiconductor science and technology*, 12 (1997) 491.
- [116] Belogorokhov, A. I., Gavrilov, S. A., Belogorokhov, I. A., Tikhomirov, A. A. (2005). Optical properties of porous nanosized GaAs. *Semiconductors*, 39(2), 243-248.
- [117] Kroon, R. E., Botha, J. R., Neethling, J. H., Drummond, T. J. (1999). Photoluminescence of be implanted Si-doped GaAs. *Journal of Electronic Materials*, 28(12), 1466-1470.
- [118] Smida, A., Laatar, F., Hassen, M., Ezzaouia, H. (2016). Structural and optical properties of vapor-etched porous GaAs. *Journal of Luminescence*, 176, 118-123.
- [119] Rodríguez, A. G., Navarro-Contreras, H., Vidal, M. A. (2001). Raman scattering study of $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Si}_2)_x$ alloys epitaxially grown on GaAs. *Journal of Applied Physics*, 90(10), 4977-4980.
- [120] Dmitruk, N., Kutovyi, S., Dmitruk, I., Simkiene, I., Sabataityte, J., Berezovska, N. (2007). Morphology, Raman scattering and photoluminescence of porous GaAs layers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 126(1), 294-300.
- [121] Kudriavtsev, Y., Hernandez-Zanabria, A., Salinas, C., & Asomoza, R. (2020). The formation of porous silicon by irradiation with low-energy ions. *Vacuum*, 177, 109393.
- [122] Williams, J. S., Azevedo, G. D. M., Bernas, H., Fortuna, F. (2009). Ion-Beam-Induced Amorphization and Epitaxial Crystallization of Silicon. *Materials science with ion beams*, 73-111.

- [123] Tsu, R., Shen, H., Dutta, M. (1992). Correlation of Raman and photoluminescence spectra of porous silicon. *Applied Physics Letters*, 60(1), 112-114.
- [124] Kim, Y. S., Suh, K. Y., Yoon, H., Lee, H. H. (2001). Stable blue photoluminescence from porous silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 149(1), C50.
- [125] Mota-Pineda, E. (2012). Optical properties of Si nanocrystals self-nucleated onto SiO₂ surfaces. *Superficies y vacío*, 25(4), 231-233.
- [126] Hoshino, Y., Yachida, G., Yoneda, T., Nakata, J. (2015). Silicide synthesis by Fe⁺ implantation in Si substrates. *Science Journal of Kanagawa University*. 26, 7-12.
- [127] Maeda, Y., Umezawa, K., Hayashi, Y., & Miyake, K. (2001). Raman spectroscopic study of ion-beam synthesized polycrystalline β -FeSi₂ on Si (100). *Thin Solid Films*, 381(2), 219-224.
- [128] Wan, Q., Wang, T. H., & Lin, C. L. (2003). Synthesis and optical properties of semiconducting beta-FeSi₂ nanocrystals. *Applied physics letters*, 82(19), 3224-3226.
- [129] Shevlyagin, A. V., Goroshko, D. L., Chusovitin, E. A., & Galkin, N. G. (2016). VIS-NIR-SWIR multicolor avalanche photodetector originating from quantum-confined Stark effect in Si/ β -FeSi₂/Si structure. *Applied Physics Letters*, 109(17), 171101.
- [130] Shevlyagin, A. V., Goroshko, D. L., Chusovitin, E. A., Balagan, S. A., Dotsenko, S. A., Galkin, K. N., ... & Terai, Y. (2017). A room-temperature-operated Si LED with β -FeSi₂ nanocrystals in the active layer: μ W emission power at 1.5 μ m. *Journal of Applied Physics*, 121(11), 113101.
- [131] He, J. Y., Wang, X., Wu, X. L., & Chu, P. K. (2012). Anisotropic etching of microscale β -FeSi₂ particles: Formation, mechanism, and quantum confinement of β -FeSi₂ nanowhiskers. *RSC advances*, 2(8), 3254-3256.

- [132] Salinas-Fuentes, C., Hernández-Zanabria, A., Kudriavtsev, Y., & Cheang-Wong, J. C. (2021). Optical characterization of nanostructured β -FeSi₂ layers obtained by Fe⁺ implantation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 54(2), 025105.
- [133] Notthoff, C., Mota-Santiago, P., Hadley, A., Hossain, U. H., Jordan, S., Glover, C., ..., Kluth, P. (2018). Structural properties of nano-porous GaSb prepared by swift heavy-ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 435, 126-132.
- [134] Dias da Silva, J. H., Da Silva, S. W., Galzerani, J. C. (1995). Crystallization process of amorphous GaSb films studied by Raman spectroscopy. *Journal of applied physics*, 77(8), 4044-4048.
- [135] Ali, N. K., Hashim, M. R., Aziz, A. A., Hassan, H. A. (2008). Correlation of Raman and photoluminescence spectra of electrochemically prepared n-type porous GaAs. *Semiconductor science and technology*, 23(5), 055016.
- [136] Kudriavtsev, Y., Asomoza, R., Hernandez, A., Kazantsev, D. Y., Ber, B. Y., & Gorokhov, A. N. (2020). Nonlinear effects in low-energy ion sputtering of solids. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 38(5), 053203.
- [137] Schmidt, B., & Wetzig, K. (2012). *Ion beams in materials processing and analysis*. Springer.
- [138] Lindhard, J., Scharff, M., & Schiøtt, H. E. (1963). *Range concepts and heavy ion ranges*. Copenhagen: Munksgaard.
- [139] Götz, G., Gärtner, K., & Konrad Gärtner (1988). *High energy ion beam analysis of solids*. John Wiley & Sons Incorporated.
- [140] Lindhard, J., & Scharff, M. (1961). Energy dissipation by ions in the keV region. *Physical Review*, 124(1), 128.