



Departamento de Física Aplicada

***Modificación de
superficies e
intercaras mediante
haces de iones***

Memoria presentada por:
Noelia Benito Gómez
para optar al grado de:
Doctora en Ciencias Físicas
Madrid, Abril de 2014



Departamento de Física Aplicada

TESIS DOCTORAL

***Modificación de
superficies e intercargas
mediante haces de iones***

Memoria presentada por:
Noelia Benito Gómez
para optar al grado de:
Doctora en Ciencias Físicas
Madrid, Abril de 2014

Directores:
Prof. Carlos Palacio Orcajo
Dr. Ramón Escobar Galindo

*A ti papá,
porque sé que te sentirías orgulloso*

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría dar las gracias a mis directores de tesis: al Profesor Carlos Palacio por acogerme en su grupo, la confianza depositada en mí desde el primer momento y enseñarme todo lo que sé del mundo de la investigación, y al Dr. Ramón Escobar por sus valiosas aportaciones en el desarrollo de este trabajo.

A Domingo Díaz, no sólo por su ayuda técnica (fundamental para mí), sino también por su paciencia y compañía estos años.

Al Proyecto FUNCOAT (CSD 2008/0023), integrado dentro de la convocatoria CONSOLIDER-INGENIO 2010, por la financiación económica.

También me gustaría agradecer a Gonzalo G. Fuentes, Francisco Martín y Ángel Medrano de la Asociación de Industria Navarra (AIN) su esfuerzo para planificar y realizar las implantaciones a media energía, al igual que a Agurtzane Martínez por las imágenes SEM.

Al personal del Servicio Interdepartamental de Investigación de la UAM (SIDI), en particular a Isidoro Poveda Barriga por las imágenes FESEM, y a Noemí González Díaz y Mario Ramírez Fernández por las medidas de difracción de rayos X.

A Víctor Joco, del Centro de Microanálisis de Materiales (CMAM), por las medidas ERDA-ToF.

A Pilar Herrero, por el adelgazamiento de muestras y las imágenes TEM y STEM realizadas en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME).

A Olga Sánchez, Lucía Vergara y Miriam Yuste, del ICMM-CSIC, por su colaboración con la síntesis de muestras mediante pulverización catódica.

A Vicente Torres, de Grupo de Materiales Fotónicos y Biofuncionales Avanzados de la UAM, por su ayuda con las medidas de espectrofotometría UV-VIS

A los doctorandos del departamento, tanto los ya doctores como los que están en ello, porque muchos días ellos son los que mejor me entienden.

A los “desparramaos”, por todos esos buenos momentos que me han hecho vivir en la facultad (y fuera de ella).

A las “Chiquis”, por devolverme a la realidad cada día y enseñarme que no todo es Ciencia.

A mi madre por darme su apoyo en este largo viaje y confiar en mí. Y por su puesto a ti Gon, por estar a mi lado en cada momento.

Índice

Capítulo 1: Introducción

1.1. Interacción ion-sólido	3
1.2. Antecedentes sobre la utilización de haces de iones en el estudio de los materiales.....	7
1.3. Motivación y esquema.....	9
1.4. Referencias	11

Capítulo 2: Técnicas experimentales: Instrumentación y análisis de datos

2.1. Dispositivo experimental.....	17
2.1.1. Equipamiento principal	17
• Cámara de preparación	18
• Cámara de análisis	21
2.1.2. Equipamiento externo	25
• Sistema de pulverización catódica tipo magnetrón.....	25
• Implantador de media energía.....	26
2.2. Técnicas de caracterización	27
2.2.1. Espectroscopias de fotoemisión	27
• Espectroscopia de fotoelectrones producidos por rayos X (XPS)	28
• Espectroscopia Auger (AES)	37
• Espectroscopia de fotoelectrones producidos por radiación UV (UPS)	38
2.2.2. Microscopías	38
• Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).....	39
• Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	42
• Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	44
2.2.3. Técnicas de caracterización en profundidad mediante iones	45
• Espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS).....	45
• Análisis de detección por retroceso elástico - tiempo de vuelo (ERDA-ToF) 46	

2.2.4	Otras técnicas de caracterización estructural y óptica.....	48
	• Difracción de rayos X (XRD).....	48
	• Espectrofotometría ultravioleta - visible.....	48
2.3.	Referencias	49

Capítulo3: Mezclado de intercaras mediante haces de iones: formación de óxidos mixtos

3.1.	Bombardeo de la intercara Ti/Si con O_2^+ a baja energía	57
3.1.1.	Estudio de la formación de la intercara Ti/Si.....	586
3.1.2.	Oxidación de la intercara Ti/Si por exposición a oxígeno	60
3.1.3.	Bombardeo de la intercara Ti/Si con O_2^+ a baja energía.....	68
3.2.	Bombardeo de la intercara Cr/Si con iones de oxígeno a media energía	79
3.2.1.	Efecto de la energía	79
3.2.2.	Efecto de la fluencia.....	87
3.2.3.	Análisis químico de la muestra bombardeada con 80 keV y fluencia 1×10^{18} ion/cm ²	95
3.3.	Referencias	103

Capítulo 4: Formación de nanoestructuras mediante haces de iones

4.1.	Modificaciones producidas por el bombardeo con Ar^+ a baja energía sobre superficies de Ta_2O_5	110
4.1.1	Capa alterada producida durante el bombardeo	111
4.1.2	Cambios químicos producidos por el bombardeo	118
4.1.3	Análisis no destructivo de la capa alterada	121
	• Variación de la capa alterada en función de la energía de los iones.....	121
	• Variación de la capa alterada en función del ángulo de incidencia de los iones	123
4.1.4	Cambio morfológico producidos por el bombardeo	127
4.2.	Modificaciones producidas por el bombardeo con O_2^+ a baja energía sobre superficies de Zn.....	132
4.2.1	Crecimiento de nanohilos de ZnO.....	133
4.2.2	Caracterización morfológica de los nanohilos	138
4.2.3	Caracterización química de los nanohilos.....	140

4.2.4	Caracterización óptica de los nanohilos	147
4.3.	Referencias	149

Capítulo 5: Conclusiones generales

5.1.	Mezclado reactivo de intercaras mediante haces de iones	157
5.2.	Formación de nanoestructuras mediante haces de iones	159

	Publicaciones que ha dado lugar esta tesis	107
	Participaciones en congresos	107
	Otras publicaciones.....	107

Acrónimos

AES: Espectroscopia de electrones Auger, “*Auger Electron Spectroscopy*”

AFM: Microscopio de fuerzas atómicas, “*Atomic Force Microscope*”

AIN: Asociación de Industria Navarra

ARXPS: Espectroscopia de fotoemisión de rayos X resuelta en ángulo, “*Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy*”

BE: Energía de enlace, “*Binding Energy*”

BV: Banda de Valencia, “*Valence Band*”

CMAM: Centro de Micro-Análisis de Materiales

CMOS: semiconductores complementarios de óxido metálico, “*Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*”

CNME: Centro Nacional de Microscopía Electrónica

CSIC: Consejo Superior de Investigaciones Científicas

CVD: Evaporación en fase vapor, “*Chemical Vapor Deposition*”

EBL: Litografía de haces de electrones, “*Electron - Beam Lithography*”

EOT: Espesor de óxido equivalente, “*Equivalent Oxide Thickness*”

ERDA- ToF: Análisis de detección por retroceso elástico – tiempo de vuelo, “*Elastic Recoil detection analysis – Time of Flight*”

FESEM: Microscopio electrónica de Barrido por Emisión de Campo, “*Field Emission Scanning Electron Microscopy*”

FFT: Transformada rápida de Fourier, “*Fast Fourier Transform*”

FWHM: Anchura a media altura, “*Full Width at Half Maximum*”

HAXPES: Espectroscopia de fotoemisión de rayos – X duros, “*HARd X- ray PhotoElectron Spectroscopy*”

IBICVD: Evaporación en fase vapor inducida por iones, “*Ion Beam Induced Chemical Vapor Deposition*”

IBM: Mezclado por haces de iones, “*Ion Beam Mixing*”

ICDD: Centro Internacional de datos de Difracción, “*International Centre for Diffraction Data*”

ICMM: Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid

KE: Energía cinética, “*Kinetic Energy*”

MOCVD: Evaporación metal-orgánica en fase vapor, “*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*”

MOS: Metal-óxido-semiconductor “*Metal-Oxide-Semiconductor*”

PECVD: Evaporación en fase vapor asistida por plasma, “*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*”

PIGE: Rayos-Gamma inducidos por partículas, “*Particle-Induced Gamma-ray Emission*”

PIXE: Rayos X inducidos por partículas, “*Particle-Induced X-ray Emission*”

PLD: Deposición con Laser Pulsado, “*Pulsed Laser Deposition*”

PSD: Densidad espectral de potencia, “*Power Spectral Density*”

RBS: Espectrometría de retrodispersión Rutherford, “*Rutherford Backscattering Spectrometry*”

rms: Rugosidad cuadrática media, “*root mean square*”

SEM: Microscopio electrónico de Barrido, “*Scanning Electron Microscopy*”

SIDI: Servicio Interdepartamental de Investigación

sos: Separación entre picos, “*spin orbital splitting*”

STEM: Microscopía electrónica de barrido en modo transmisión, “*Scanning Transmission Electron Microscope*”.

STM: Microscopio de efecto túnel, “*Scanning Tunneling Microscope*”

SVD: Descomposición del valor singular, “*Singular Value Decomposition*”

SWS: Estructura de longitud de onda corta, “*SubWavelength Structure*”.

TEM: Microscopía electrónica de transmisión, “*Transmission electron microscopy*”

TTP-2M: algoritmo Tanuma Powell y Penn, “*Tanuma Powell and Penn algorithm*”

UAM: Universidad Autónoma de Madrid

UHV: Ultra alto vacío, “*Ultra High Vacuum*”

UPS: Espectroscopia de fotoemisión de rayos – UV, “*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*”

UV-VIS: Ultravioleta - visible

XPS: Espectroscopia de fotoemisión de rayos X, “*X-ray Photoelectron Spectroscopy*”

XRD: Difracción de rayos X, “*X-Ray Diffraction*”

Capítulo 1:

Introducción

La “nanotecnología” nació en 1959, en la charla titulada “*There is Plenty of Room at the Bottom*” de Richard Feynman [1] en la que se hablaba de miniaturizar la tecnología hasta tamaños incapaces de ser vistos por el ojo humano. Sin embargo, esta idea no tuvo relevancia hasta que Gerd Binnig y Heinrich Rohrer inventaron el microscopio de efecto túnel (STM), por lo que consiguieron el premio Nobel en 1986 [2]. A este invento le siguieron el descubrimiento de los fulerenos [3], el desarrollo del microscopio de fuerzas atómicas (AFM) [4] y la manipulación atómica, pero hasta este siglo no ha sido posible realizar dispositivos a escala nanométrica [5-6] gracias al avance tecnológico. Dentro de este progreso cabe destacar el papel que han desempeñado los haces de iones en el desarrollo de la nanotecnología, no solo por las técnicas de síntesis basadas en ellos [7], sino también por las técnicas de caracterización que los utilizan [8]. La posibilidad de controlar fácilmente el tipo de ion, así como su energía, dirección y fluencia junto con la bien establecida probabilidad de interacción entre iones o átomos y electrones, convierten a los haces de iones en una poderosa herramienta para el análisis cualitativo, cuantitativo y controlable de muestras y además permiten la modificación de materiales en el ámbito de la nanotecnología.

A lo largo de este capítulo se realiza una descripción de los aspectos básicos relacionados con los haces de iones, partiendo de los efectos que tienen lugar debido a la interacción-ion-sólido (apartado 1.1). A continuación, se realiza un recorrido por los antecedentes sobre la utilización de los haces de iones en el estudio de los materiales (apartado 1.2) para terminar con la motivación del presente trabajo y un esquema del mismo (apartado 1.3).

1.1. Interacción ion-sólido

Los fenómenos físicos que tienen lugar durante la interacción ion-sólido han sido muy estudiados a lo largo de la historia [9-10]. En la Figura 1. 1 se encuentran esquematizados los principales procesos que pueden ocurrir durante el bombardeo de una superficie con iones.

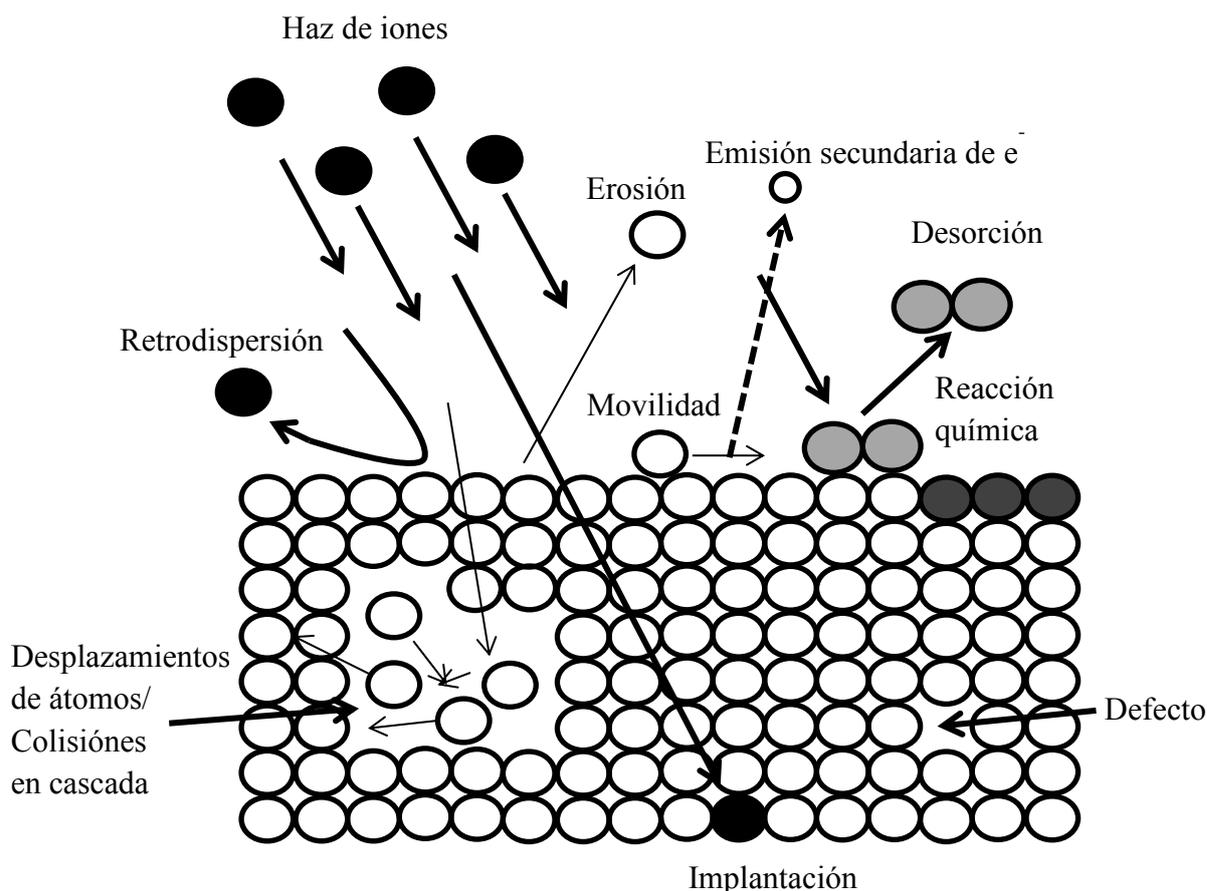


Figura 1. 1: Procesos que tienen lugar como consecuencia de la interacción ion-sólido

Al hacer incidir un ion sobre un blanco sólido, el ion puede adentrarse en el blanco o ser retrodispersado. Los iones retrodispersados llevan información de los átomos con los que impactan y dan lugar a diversas técnicas de caracterización de materiales como la espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS) [8]. Por su parte, los iones que penetran en el sólido sufren una serie de colisiones con los átomos del blanco, perdiendo energía elástica e inelásticamente hasta quedar atrapados en el interior del sólido. Estos iones dan lugar a la implantación iónica [11]. Además, si los iones son reactivos, la química del sólido cambia, formando nuevos compuestos. Los átomos con los que colisionan los iones pueden desplazarse si reciben una cantidad de energía suficiente para romper sus enlaces. Estos átomos sufren un proceso de frenado similar al del ion, experimentando pérdidas inelásticas por la interacción con los electrones, y colisionan con otros átomos, que a su vez pueden moverse en el interior del sólido, y así sucesivamente. A este conjunto de generaciones sucesivas de átomos en movimiento se le denomina colisión en cascada. Una vez que todos los átomos de la

cascada se han frenado, la distribución espacial que presentan los átomos del sólido es distinta a la inicial. El mezclado atómico es la recolocación de los átomos del sólido inducida por haces de iones [12]. Este proceso es especialmente notable en la intertercara formada por dos materiales diferentes, produciendo fases que de otra manera no serían estables.

Tras el proceso de bombardeo, el sólido se amorfiza por la multitud de defectos que se generan en su interior. Los átomos involucrados en la colisión en cascada dejan vacantes, los átomos frenados por la red quedan colocados en una posición intersticial, o producen defectos sustitucionales. Además, algunos átomos de la cascada pueden alcanzar la superficie y salir del sólido, produciendo la erosión de átomos de blanco. Este proceso cuenta con gran número de aplicaciones como el crecimiento de películas delgadas mediante pulverización catódica [7]. También se utiliza en técnicas de análisis, como en la realización de perfiles de concentraciones al combinarlo con una técnica de análisis superficial como la espectroscopia de rayos X (XPS) [13]. Otro de los fenómenos que ocurren como consecuencia del bombardeo iónico es la emisión de radiación en forma de rayos X, fotones, electrones secundarios, etc. Estos fenómenos constituyen una fuente adicional de caracterización de materiales [14] con técnicas como rayos X inducidos por partículas (PIXE) o Rayos Gamma inducidos por partículas (PIGE).

La competición entre los procesos mencionados anteriormente está determinada por la energía cinética de los iones y las propiedades de la superficie del sólido. Así, se pueden distinguir diferentes rangos de energías en función de los procesos químicos y físicos que tienen lugar (Figura 1. 2). Los haces de iones con energía de 100 meV-10 eV sondan el rango de potenciales atómicos y muestran los efectos de la mecánica cuántica y la difracción. En este rango de energías aumenta la reactividad superficial de especies gaseosas y la movilidad de ad- átomos y se produce la desorción de especies. Al aumentar la energía de los iones, la longitud de onda de de Broglie se hace más pequeña que las distancias interatómicas en la red del cristal, y los procesos de dispersión se pueden tratar con la mecánica clásica. A energías en torno a 10 eV, la interacción ion-sólido está dominada por la transferencia de carga para neutralizar el ion, lo que produce la emisión de electrones secundarios. En el rango de 10-100 eV, es difícil conseguir que los haces de iones tengan suficiente intensidad como para ser dispersados debido a las limitaciones por la carga espacial, y se produce el

desplazamiento de átomos y la formación de defectos en la superficie. En el régimen de baja energía, entre 100 eV y 10 keV, las limitaciones por carga espacial decrecen y los iones interactúan con los núcleos atómicos de los átomos de la red. Por tanto, la superficie parece más abierta y los iones penetran a través de ella. Varias interacciones como la erosión, implantación, reacciones superficiales, o deposición de átomos pueden acompañar a los procesos de dispersión. En el rango de energía media, de 10 a 500 keV, la mayoría de las partículas penetran en la red y son implantadas, la erosión no domina el proceso [11]. Las energías por encima de 500 keV se consideran alta energía y se utilizan, entre otras aplicaciones, para dopar semiconductores y como sonda en técnicas de caracterización como RBS.

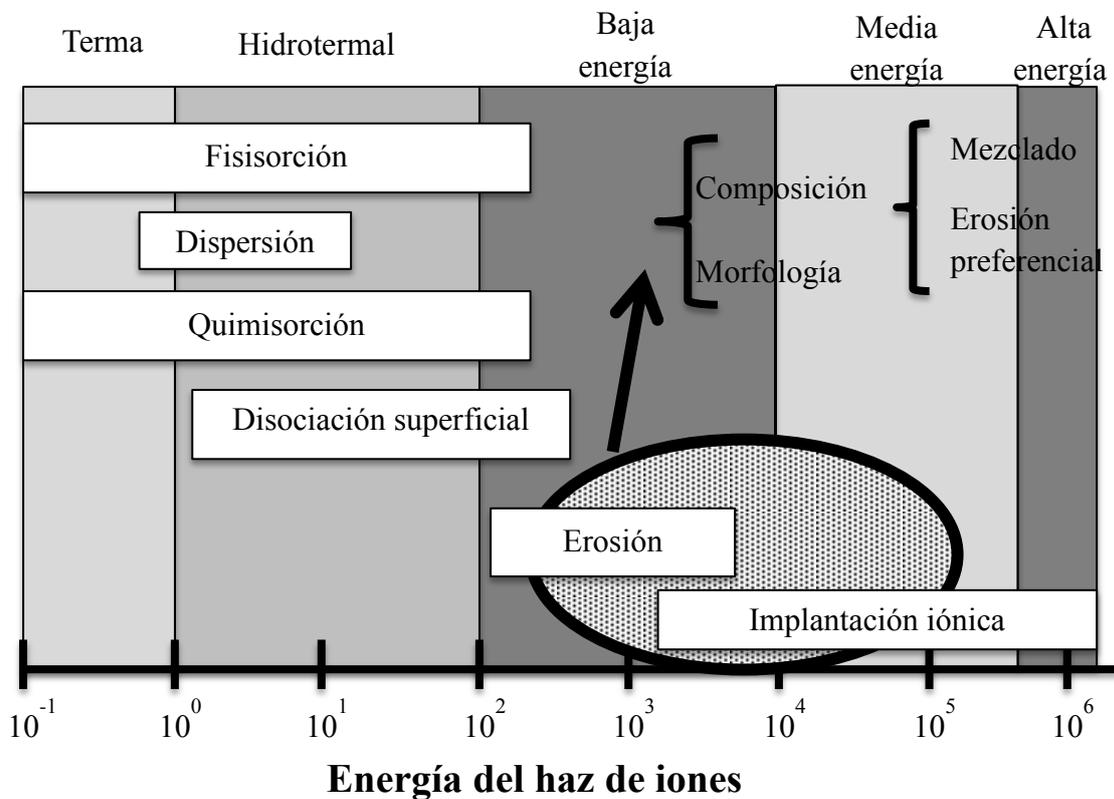


Figura 1. 2: Procesos físicos y químicos producidos como consecuencia de la interacción ion-sólido en función de la energía del ion

1.2. Antecedentes sobre la utilización de haces de iones en el estudio de los materiales

Un haz de iones es un conjunto de átomos cargados y acelerados gracias a un campo eléctrico. Su uso y manera de generarse ha evolucionado a lo largo de la historia, desde los primeros experimento realizados por Grove en 1852 al descubrir que en un tubo de descarga de gas la superficie del cátodo es erosionada por los iones energéticos del gas y el material erosionado se deposita en las paredes internas del tubo [15]. El fenómeno de erosión surgió como un fenómeno no deseado. Sin embargo, en la actualidad la erosión por haces de iones se utiliza para modificar materiales para su uso en biomedicina [16], realizar imágenes moleculares de tejido biológico [17], identificar y estudiar obras de arte [18], dopar nanoestructuras [19], sintetizar materiales con propiedades específicas [20], etc.

La evolución del procesado con haces de iones ha sido rápida. Las primeras fuentes de iones, configuradas tal y como las conocemos hoy, se desarrollaron en el siglo XX, entre finales de los años 50 y principios de los 60, para su uso como sistemas de propulsión en experimentos espaciales [21]. Shotckley fue el primero que documentó el potencial de la implantación iónica para dopar semiconductores [22], con su patente de 1954, aunque no fue hasta los años 60 cuando llegaron las herramientas necesarias para llevarlo a cabo y sus posibles aplicaciones. Fue también en esta época cuando empezaron a utilizarse los haces de iones como técnica de análisis, tras el éxito de Rubin *et al.* con la dispersión Rutherford y el uso de las interacciones ion-ion e ion gamma para el análisis de superficies [23].

En los años 60, hubo un gran interés teórico y experimental por la interacción de las partículas cargadas con los sólidos. Así, por ejemplo, Lindhard, Scharff y Schiøtt realizaron una discusión teórica sobre el rango de implantación de iones pesados con velocidad moderada [24], mientras que el interés experimental estaba puesto fundamentalmente en la modificación de metales [25], y en la implantación iónica para dopar semiconductores. El proceso de implantación iónica era rápido, proporcionaba muestras homogéneas, con alta reproducibilidad en el proceso de dopado y control del número de átomos de impureza introducidos [26].

No fue hasta los años 70 cuando se desarrollaron los primeros cañones de iones comerciales tipo Kaufman y los primeros implantadores comerciales [27]. En este momento empezaron a aparecer las primeras publicaciones sobre ataque y deposición utilizando gases no reactivos. Además, la implantación iónica había adquirido aceptación comercial, y por tanto, tenía el futuro asegurado como una parte fundamental de la fabricación de microcircuitos. El empuje tecnológico de la industria de la microelectrónica estimuló nuevas investigaciones sobre los procesos básicos que llevaba asociado el bombardeo iónico. En 1973 se desarrolló la investigación sobre el mezclado iónico con los experimentos de Van der Weg *et al.* sobre la formación de siliciuro de paladio durante el bombardeo con Ar^+ de una lámina delgada de paladio depositada sobre un sustrato de silicio [28].

A principios de los 80, el uso de los haces de iones aumentó sustancialmente, y se empezaron a utilizar iones reactivos como proyectiles [29] y a estudiar la modificación de superficies como efecto del bombardeo [30]. En los 90, los haces de iones empezaron a utilizarse como herramienta para texturizar la superficie y crear patrones en ella utilizando máscaras [31].

A partir del año 2000, los haces de iones empezaron a utilizarse como técnica de producción de nanoestructuras, ya sea sobre aleaciones como el GaAs [32] o sobre metales o semiconductores [33]. La evolución morfológica de una superficie durante el bombardeo iónico a baja energía es una cuestión muy compleja. Sin embargo, en nanotecnología, el bombardeo iónico frecuentemente se considera como una alternativa para la formación de nano-patrones auto-organizados.

Hoy en día, la tecnología depende de materiales con propiedades controladas con mucha precisión y los haces de iones son un método apropiado para modificar la superficie y la región cercana a ella de manera controlada. Además de la tecnología de los circuitos integrados, los haces de iones se pueden utilizar para modificar las propiedades mecánicas, tribológicas y químicas en la superficie de metales, semiconductores y cerámicas sin modificar las propiedades del material masivo. Las propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, magnéticas y superconductoras del material se ven alteradas, y de hecho, pueden ser dominadas por la presencia de los átomos incorporados mediante el control de la energía, la masa y la fluencia de los mismos.

1.3. Motivación y esquema

Los haces de iones son una potente herramienta capaz de modificar los materiales, otorgándoles propiedades que de otra manera no se podrían conseguir. Además, es una técnica rápida, de bajo coste y con gran cantidad de aplicaciones tecnológicas. Debido al amplio rango de energías que pueden tener los iones, desde los meV a las decenas de MeV, no es posible realizar un estudio sistemático de los efectos que estos iones producen en la superficie al variar la energía, por no hablar del cambio producido en función de la masa, reactividad, ángulo de incidencia o fluencia de los mismos, y el blanco sobre el que impactan. Por eso, en este trabajo de tesis se han estudiado los efectos producidos por el bombardeo iónico a baja y media energía, centrándonos principalmente en los cambios químicos y morfológicos producidos en los materiales y correlacionándolos.

El primer objetivo de este trabajo ha sido la modificación de intercaras mediante haces de iones reactivos a baja y media energía, prestando especial interés en el mezclado producido y los cambios químicos debidos a la potencial aplicación de la técnica para el crecimientos de óxidos mixtos con propiedades controlables.

El segundo objetivo ha sido la modificación de superficies con iones a baja energía. En primer lugar se ha utilizado un ion no reactivo (Ar^+) sobre un blanco binario para estudiar la influencia de la erosión preferencial en la nanoestructuración de la superficie, tratando de establecer la correlación que puede existir entre los cambios químicos producidos y la morfología inducida. A continuación, se han utilizado iones reactivos (O_2^+) sobre un sustrato metálico para analizar la interacción del ion con el sustrato, desde el proceso de oxidación hasta la formación de nanoestructuras superficiales.

Finalmente destacar que aparte de utilizar los haces de iones como técnica de modificación, durante el desarrollo de esta tesis doctoral se han utilizado técnicas de caracterización que hacen uso de ellos. Se han realizado perfiles de concentración de manera no destructiva (RBS) y perfiles analizando mediante espectroscopia de rayos X (XPS) la superficie que queda tras la erosión con haces de iones inertes de Ar^+ del material.

El texto se ha dividido en 5 capítulos. En el esquema de la Figura 1. 3 se puede ver la estructura central del mismo.

En el presente capítulo se ha introducido la interacción ion-sólido, así como el estado del arte de la utilización de los haces de iones, la motivación para la realización de este trabajo de tesis y el esquema de la misma.

En el capítulo 2 se describen los dispositivos experimentales utilizados para el crecimiento y modificación de superficies, así como las técnicas empleadas para la caracterización de las mismas (XPS, ARXPS, AFM...).

En el capítulo 3 se estudia la síntesis de óxidos mixtos a partir del bombardeo con haces de iones reactivos de una bicapa Metal/Si. En primer lugar se caracteriza la formación de la intercara Ti/Si y su exposición a una atmósfera controlada de O₂, para a continuación oxidarla por bombardeo iónico de O₂⁺ a baja energía. En este caso, se pone especial interés en el estudio de la intercara formada tras el mezclado producido por los iones y su evolución a medida que aumenta la fluencia de los mismos. En este capítulo también se utilizan iones O⁺ a media energía para bombardear la intercara Cr/Si y así formar también óxidos mixtos. En este caso, se realiza un estudio sistemático de las condiciones necesarias para la formación de estos óxidos, variando la energía y la fluencia de los iones. Además, se realiza un estudio químico y microestructural más detallado de la muestra irradiada a mayor fluencia (1×10^{18} ion/cm²) con el objetivo de estudiar la química resultante como consecuencia del mezclado en la intercara.

En el capítulo 4 se estudia la formación de nanoestructuras como consecuencia del bombardeo sobre dos superficies distintas a baja energía. En primer lugar, se utilizan iones no reactivos de Ar⁺ para bombardear un compuesto (Ta₂O₅), y utilizar el fenómeno de la erosión preferencial del sistema para producir nanoestructuras y relacionar su formación con los cambios químicos que se producen en la superficie. En segundo lugar, se realiza el bombardeo con iones reactivos O₂⁺ de una superficie de Zn metálico, con el objetivo de formar nanoestructuras de óxido.

Por último, en el capítulo 5, se resumen las principales conclusiones extraídas de este trabajo de Tesis.

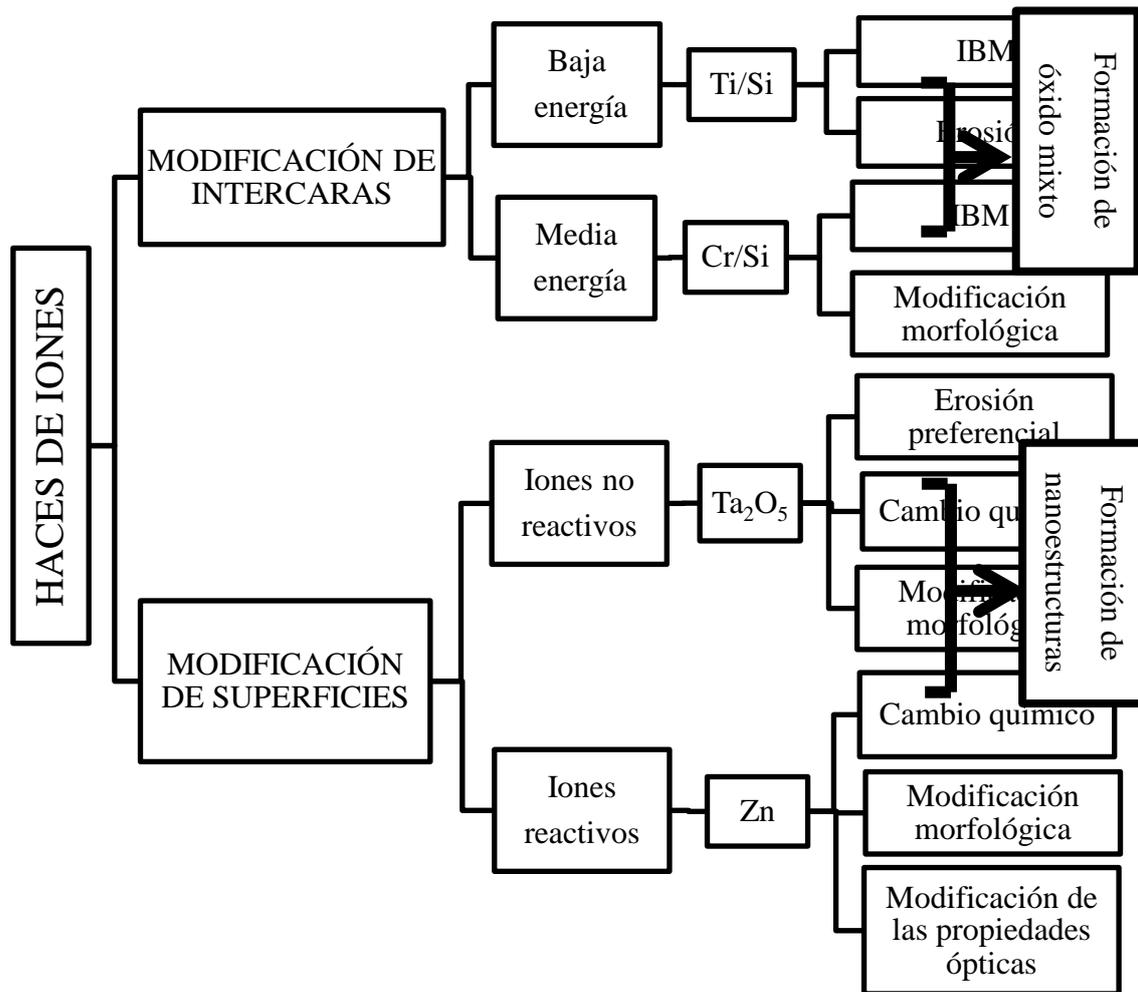


Figura 1. 3: Esquema de la parte central de la memoria de tesis

1.4. Referencias

- [1] R. P. Feynman, «There's plenty of room at the bottom» Pasadena, 1959.
- [2] G. Binnig y H. Rohrer, «Scanning tunneling microscopy-from birth to adolescence,» de *Nobel Lecture*, 1986.
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl y R. E. Smalley, *Nature*, vol. 318, p. 162, 1985.
- [4] G. Binnig, C. F. Quate y Ch. Gerber, *Physical Review Letters*, vol. 56, nº 9, p. 930, 1986.

- [5] Y. Li, F. Qian, J. Xiang y C. M. Lieber, *Materials Today*, vol. 9, nº 10, p. 18, 2006.
- [6] T. Zhai, X. Fang, M. Liao, X. Xu, H. Zeng, B. Yoshio y D. Golberg, *Sensors*, vol. 9, p. 6504, 2009.
- [7] K. Wasa, M. Kitabatake y H. Adachi, de *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compounds Materials*, New York, Springer, 2004.
- [8] J. E. E. Baglin y J. S. Williams, de *Ion Beam for Materials Analysis*, Sydney, Academic Press, 1989, p. 103.
- [9] G. Dearnaley, *Reports on Progress in Physics*, vol. 32, p. 405, 1969.
- [10] G. M. McCracken, *Reports on Progress in Physics*, vol. 38, p. 241, 1975.
- [11] I. P. Jain y G. Agarwal, *Surface Science Reports*, vol. 66, p. 77, 2011.
- [12] M. Nastasi y J. W. Mayer, *Materials Science and Engineering: R*, vol. 12, p. 1, 1994.
- [13] R. Escobar Galindo, R. Gago, D. Duday y C. Palacio, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 396, p. 2725, 2010.
- [14] J. S. Williams, *Reports on Progress in Physics*, vol. 49, p. 491, 1986.
- [15] W. R. Grove, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 142, p. 87, 1852.
- [16] F. Z. Cui y Z. S. Luo, *Surface and Coatings Technology*, vol. 112, p. 278, 1999.
- [17] P. J. Todd, T. G. Schaaff, P. Chaurand y R. M. Caprioli, *Journal of Mass Spectrometry*, vol. 36, p. 355, 2001.
- [18] J. C. Dran, J. Salomon, T. Calligaro y P. Walter, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 219, p. 7, 2004.
- [19] C. Ronning, C. Borschel, S. Geburt y R. Niepelt, *Materials Science and Engineering: R*, vol. 70, p. 30, 2010.
- [20] N. Benito, D. Díaz, L. Vergara, R. Escobar Galindo, O. Sánchez y C. Palacio, *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, p. 1484, 2011.
- [21] R. J. Cybulski, D. M. Shellhammer, R. R. Lovell, E. J. Domino y J. T. Kotnik, *Results from sert i ion rocket flight test*, Washington D. C: NASA, 1965.

- [22] W. Shockley. USA Patente 2787564, 1954.
- [23] J. R. Bird y J. S. Williams, de *Ion Beam for Materials Analysis*, Sidney: Academic Press, 1989.
- [24] J. Lindhard, M. Scharff y H. E. Schiott, *Matematisk-Fysiske Meddelelser Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab*, vol. 33, p. 3, 1963.
- [25] W. J. Moore, S. Nagakura, N. T. Dzoanh, D. Klemperer y J. Traetteberg, de *Application of ionic beams to study of corrosion of metal by gases*, Indiana University Chemical Laboratory, Bloomington, 1964.
- [26] S. Roosild, R. Donal y B. Buchanan, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 115, p. 307, 1968.
- [27] R. K. Fitch, T. Mulvey, W. J. Thatcher y A. H. McIlraith, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 3, p. 1399, 1970.
- [28] W. F. van der Weg, D. Sigurd y J. W. Mayer, de *Applications of Ion Beams to Metals*, New York, Picraux S T, 1974, p. 209.
- [29] K. Moriwaki, Y. Enomoto, S. Kubo y T. Murakami, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 27, p. 2075, 1988.
- [30] J. R. Conrad, J. L. Radtke, R. A. Dodd, F. J. Worzala y N. C. Tran, *Journal of Applied Physics*, vol. 62, p. 4591, 1987.
- [31] B. D. Terris, L. Folks, D. Weller, J. E. E. Baglin, A. J. Kellock, H. Rothuizen y P. Vettiger, *Applied Physics Letters*, vol. 75, p. 403, 1999.
- [32] C. Palacio, J. Olvera, J. L. Plaza y E. Diéguez, *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, p. 3146, 2012.
- [33] J. A. Sánchez-García, R. Gago, R. Caillard, A. Redondo-Cubero, J. A. Martín-Gago, F. J. Palomares, M. Fernandez y L. Vázquez, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 224009, 2009.

Capítulo 2:
Técnicas
experimentales:
Instrumentación y
análisis de datos

A lo largo de este capítulo se describen las distintas técnicas utilizadas para la síntesis, modificación y caracterización de muestras utilizadas a lo largo de este trabajo de tesis. Se detalla el dispositivo experimental, tanto el equipamiento disponible en el laboratorio como el utilizado en colaboración con otros grupos de investigación. También se presentan las técnicas de caracterización empleadas y los métodos de análisis de datos utilizados.

2.1. Dispositivo experimental

Este trabajo es fruto de la colaboración entre varios grupos de investigación, por lo que las muestras han sido sintetizadas en varios dispositivos experimentales. Por este motivo, se describe en primer lugar el equipamiento principal, perteneciente al grupo de Físico-Química de Superficies de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM), y a continuación el equipamiento externo.

2.1.1. Equipamiento principal

El equipamiento del grupo de Físico-Química de Superficies de la UAM consta esencialmente de un sistema de síntesis y caracterización de muestras *in situ*, todo ello en condiciones de ultra alto vacío (UHV) (10^{-9} mbar) y un microscopio de fuerzas atómicas (AFM).

El sistema de crecimiento y caracterización de muestras *in situ* está formado por dos partes principales: la cámara de preparación de muestras, en la que se pueden evaporar distinto tipo de metales y bombardear con diferente tipo de iones a distinta energía y ángulo, y la campana de análisis, en la que se pueden realizar medidas de espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS), espectroscopia de electrones Auger (AES) y espectroscopia de fotoemisión de rayos UV (UPS) (Figura 2. 1). Ambas cámaras están unidas por una válvula de aislamiento. Todo el sistema se mantiene en condiciones de UHV, por debajo de 1×10^{-9} mbar. Además, el sistema posee una pre-cámara que se utiliza para introducir las muestras en el sistema manteniendo las condiciones de UHV del equipo en todo momento. La principal ventaja de este dispositivo experimental reside en la posibilidad de realizar síntesis y análisis de muestras simultáneamente, sin la necesidad de exponer las muestras a la atmósfera

permitiendo, por ejemplo, la realización de perfiles de concentración [1], el estudio de las primeras etapas del crecimiento de intercaras [2], la realización de cinéticas de oxidación [3], nitruración [4], etc.

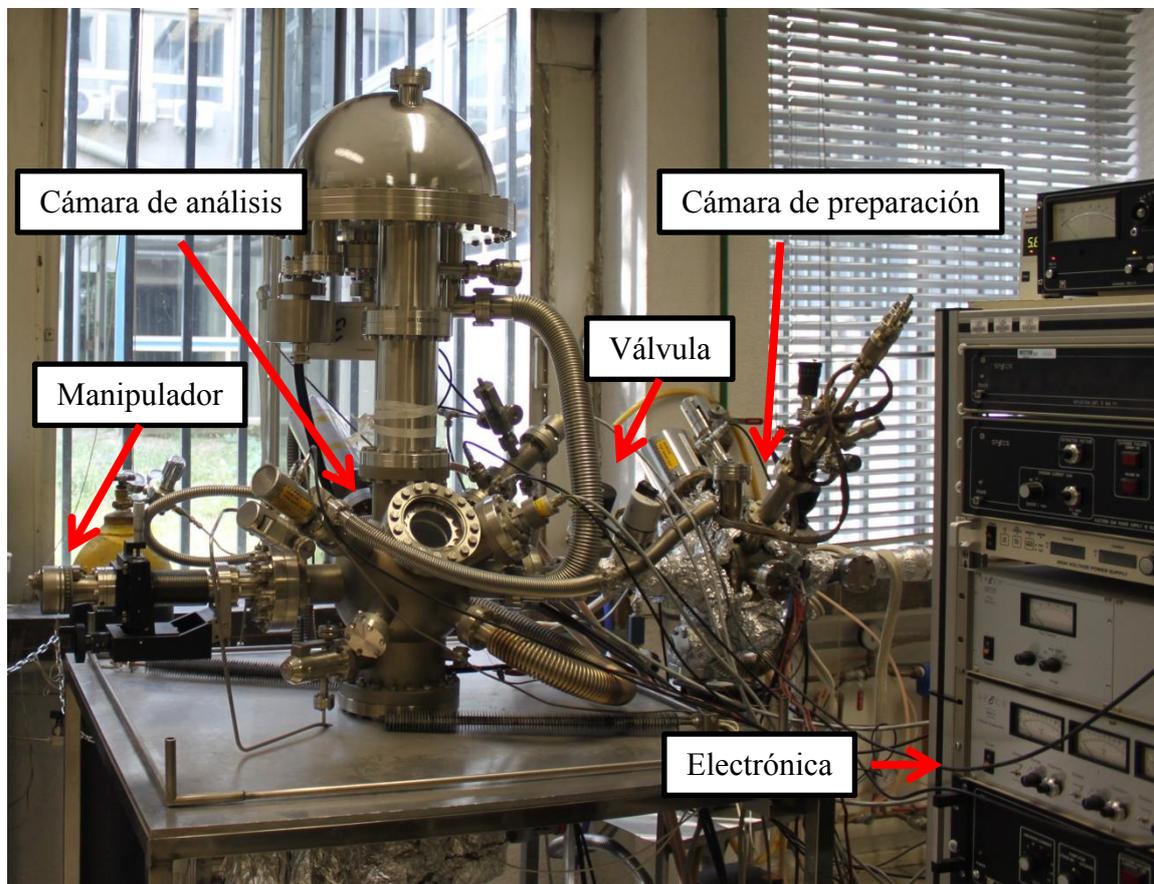


Figura 2. 1: Sistema de crecimiento y caracterización de muestras in situ del grupo de Físico-Química de Superficies de la UAM

- **Cámara de preparación**

La cámara de preparación de muestras es una pequeña campana de UHV de 30 cm de diámetro anexa a la cámara de análisis (Figura 2. 2). En esta cámara se alcanzan presiones residuales de 1×10^{-9} mbar por medio de una bomba rotatoria y una bomba turbo-molecular. Las muestras se introducen en ella a través de la pre-cámara con la ayuda de la barra de transferencia, garantizando así la preservación de unas condiciones óptimas de trabajo. En esta cámara se pueden evaporar distintos tipos de materiales por medio de los dos evaporadores instalados, y realizar bombardeo iónico con cualquier tipo de gas a energías comprendidas entre 0.5 y 6 keV, usando el cañón de iones tipo “Penning” que se encuentra instalado en la cámara.

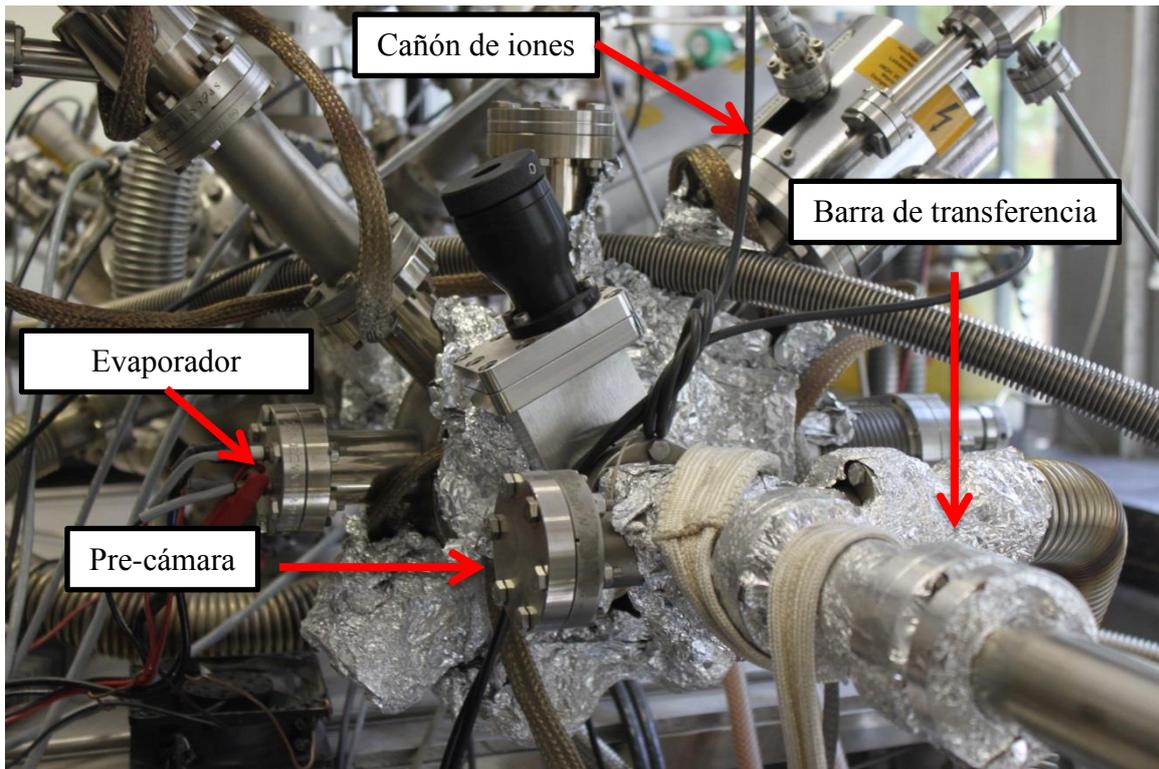


Figura 2. 2: Cámara de preparación de muestras

► *Evaporador*

Las evaporaciones se realizaron dentro de la cámara de preparación con un evaporador para metales refractarios diseñado en nuestro laboratorio [5]. Todas las evaporaciones se realizaron en condiciones de presión inferiores a 5×10^{-9} mbar, para preservar la limpieza del depósito.

El evaporador está constituido por un filamento de tungsteno, soldado a puntos a dos barras de cobre, separado 1-2 cm de la fuente de evaporación. La fuente de evaporación, en este caso Ti, es una barra de 6 cm de longitud y 3 mm de diámetro, rodeada por un cilindro de tantalio conectado a tierra, tal y como muestra la Figura 2. 3. Para operar, se hace circular una corriente de 3.4 A por el filamento, que emite electrones por calentamiento. A continuación, se aplica un voltaje de 1.5 kV sobre la barra de Ti, produciéndose así un campo eléctrico que acelera los electrones procedentes del filamento. Como efecto del bombardeo con electrones sobre la barra, ésta se pone incandescente y se produce la evaporación del metal. Se puede controlar el ritmo de evaporación a través del control de la potencia aplicada.

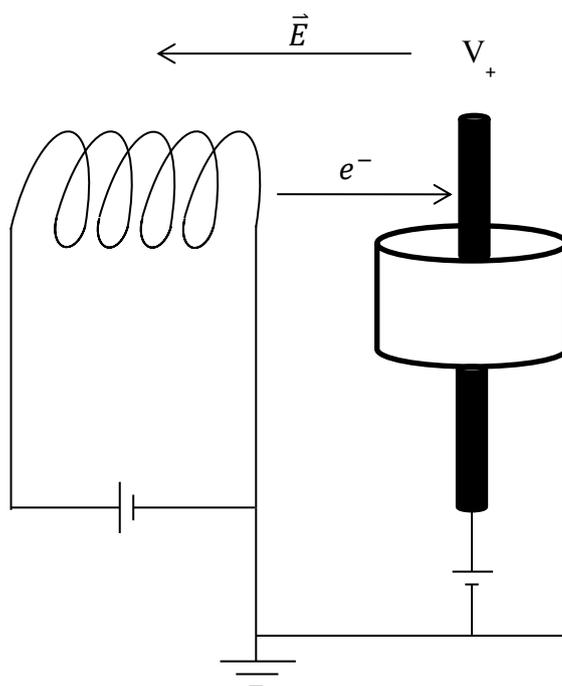


Figura 2. 3: Esquema del evaporador para metales refractarios

► Cañón de iones

Los bombardeos iónicos realizados a baja energía, entre 0.5 y 6 keV, se llevaron a cabo en la cámara de preparación gracias a una fuente de iones de descarga tipo “*Penning*”. Este tipo de cañones puede funcionar durante horas bajo condiciones muy estables, lo que los convierte en una herramienta fundamental en la limpieza de muestras, la realización de perfiles de concentración, al combinar la erosión con técnicas de análisis de superficies como XPS, UPS y AES [1,6] y el mezclado de intercaras [7-8]. Además, al no tener filamento, pueden utilizarse para ionizar gases reactivos como el oxígeno.

Para conseguir el haz de iones, se introduce el gas que se quiere ionizar dentro del cañón a través de una válvula, llegando al cátodo por un tubo cerámico. En el cátodo se generan electrones que son acelerados hacia el ánodo gracias a la diferencia de potencial existente entre ambos, y al mismo tiempo, se superpone un campo magnético que obliga a los electrones a seguir un camino de forma helicoidal. Debido a la baja presión existente en el interior del cañón, el recorrido libre medio de los electrones es lo bastante largo (10^3 - 10^4 cm) para que alcancen energía suficiente para ionizar el gas. Además, gracias al movimiento helicoidal, las probabilidades de choque entre los

electrones y las moléculas de gas son mayores. El resultado es un plasma electrón-ion en la zona de descarga. Los iones abandonan la zona de descarga a través de una apertura en el cátodo y son acelerados y focalizados por una lente iónica, formando así el haz de iones [9].

- **Cámara de análisis**

La cámara de análisis (Figura 2. 4) es una campana de vacío bombeada por una bomba iónica, además de una rotatoria y una turbo-molecular, lo que permite alcanzar presiones residuales inferiores a 8×10^{-10} mbar. Esta cámara aloja un analizador hemisférico, que permite realizar medidas UPS, AES y XPS al analizar los electrones procedentes de la muestra tras ser excitados por las fuentes de rayos UV o rayos X. Además, la cámara cuenta con un manipulador de muestras con 4 grados de libertad, que permite realizar medidas de espectroscopia de fotoemisión de rayos X resuelta en ángulo (ARXPS).

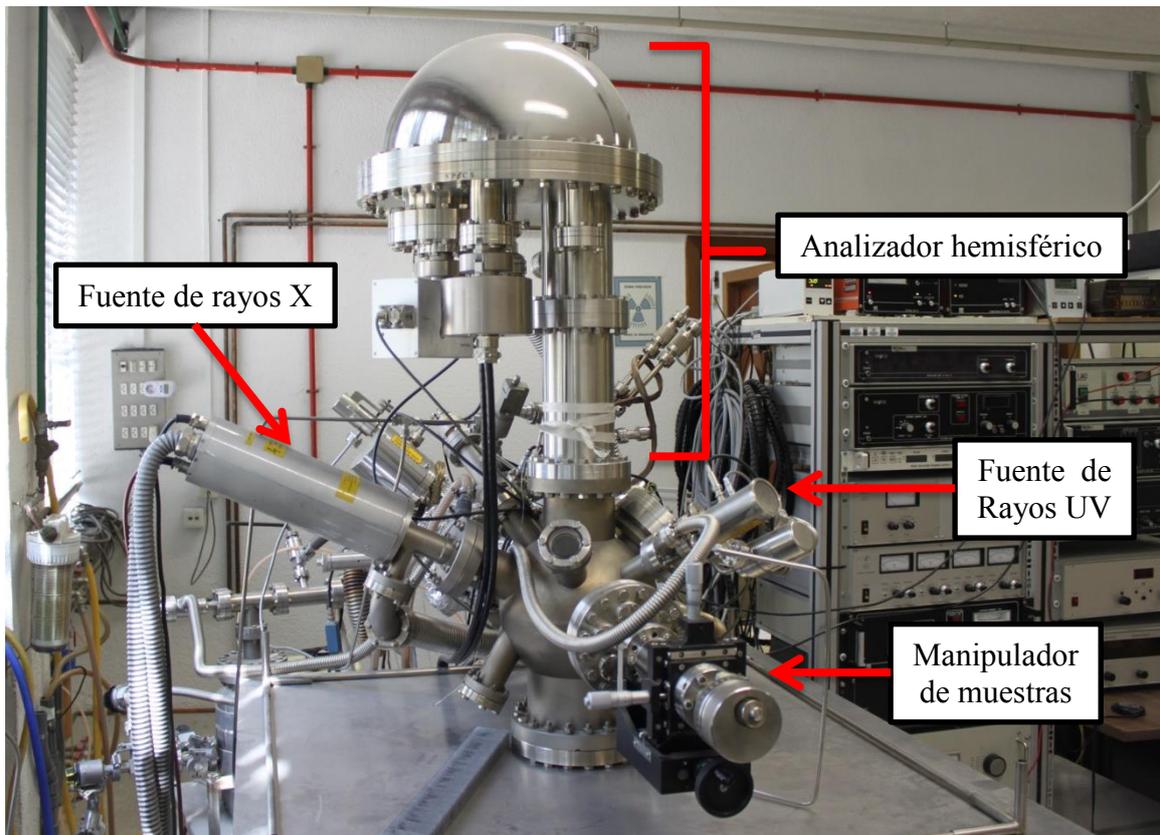


Figura 2. 4: Cámara de análisis

► *Analizador hemisférico*

El analizador hemisférico *SPECS Phoibos 100 MCD-5* es una parte fundamental del equipo de análisis. Permite medir la energía de los electrones emitidos por las muestras al ser irradiadas con fotones procedentes de la fuente de rayos X o de la fuente de rayos UV. Este analizador está compuesto por dos semiesferas concéntricas, de radios R_1 y R_2 , entre las cuales se aplica una diferencia de potencial, ΔV (Figura 2. 5). La energía cinética de las partículas medida en cada momento es función de la diferencia de potencial aplicada entre las semiesferas.

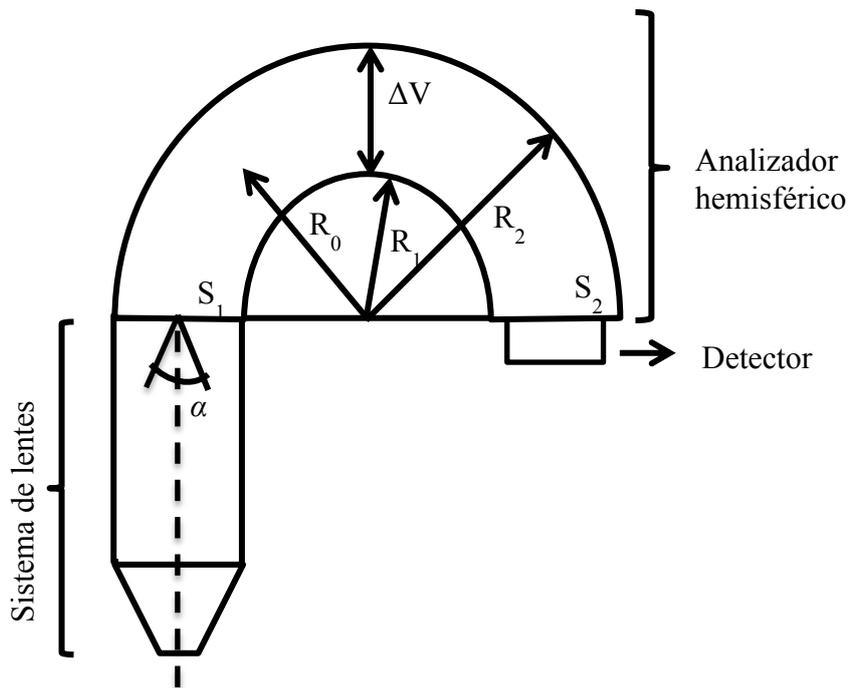


Figura 2. 5: Esquema del analizador hemisférico

Las partículas emitidas por la muestra atraviesan un sistema de lentes antes de entrar en el analizador. Dicho sistema define el ángulo de aceptación, α , y el área de análisis enfocando las partículas hacia la ranura de entrada del analizador S_1 . Además, el sistema de lentes puede actuar como elemento retardador cambiando la energía cinética de los electrones que entran en el analizador [10]. Una vez en el analizador, sólo las partículas con energía cinética comprendida entre un rango determinado por la diferencia de potencial aplicada entre las semiesferas son capaces de pasar entre la rendija de entrada, S_1 , y la rendija de salida, S_2 , y llegar al detector.

► Fuente de Rayos UV

La cámara de análisis posee una fuente *Specs UVS 10/35* de descarga capilar con bombeo diferencial para la producción de radiación ultravioleta (Figura 2. 6). Esta radiación se consigue al someter un gas, en este caso helio, a descargas eléctricas en el interior de la lámpara. El flujo de fotones UV se conduce hacia el interior de la cámara de UHV con la ayuda de un capilar de cuarzo, que actúa como guía para el haz. La lámpara está separada del sistema principal de UHV por dos etapas de bombeo diferencial: la primera etapa utiliza una bomba rotatoria y la segunda una bomba turbomolecular. Este tipo de fuentes se utilizan en espectroscopia UPS, y permite trabajar con la línea He I (fotones de 21.2 eV), energía utilizada para analizar la banda de valencia de los materiales.

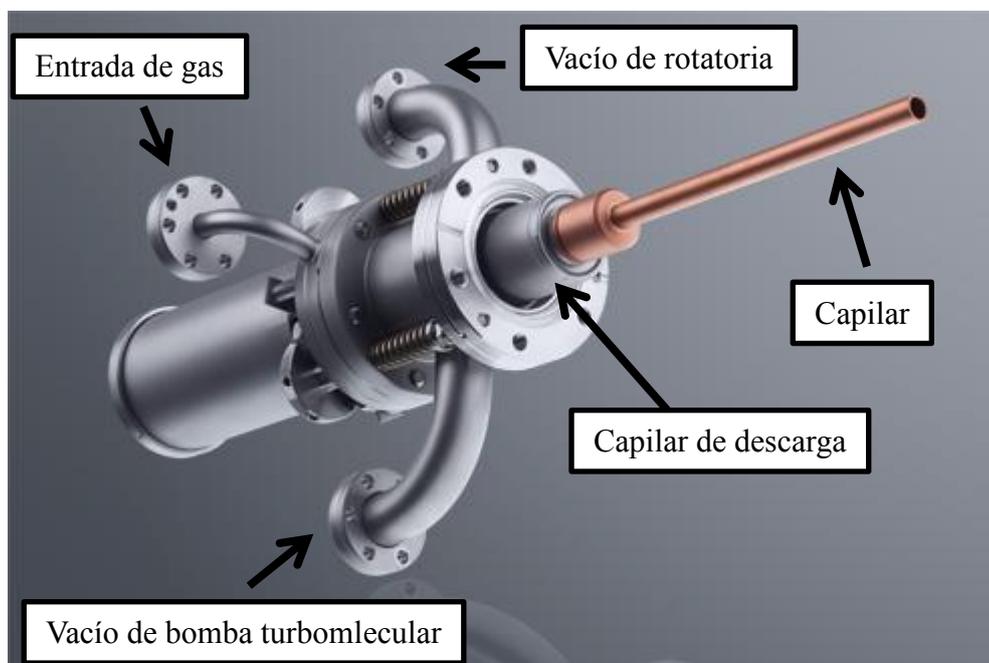


Figura 2. 6: Imagen de la fuente de radiación Specs UVS 10/35

► Fuente de Rayos X

La otra fuente de radiación disponible en el dispositivo experimental es una fuente de rayos X *Specs RQ 20/63* con ánodo dual de magnesio y aluminio, cuyo esquema se muestra en la Figura 2. 7 .

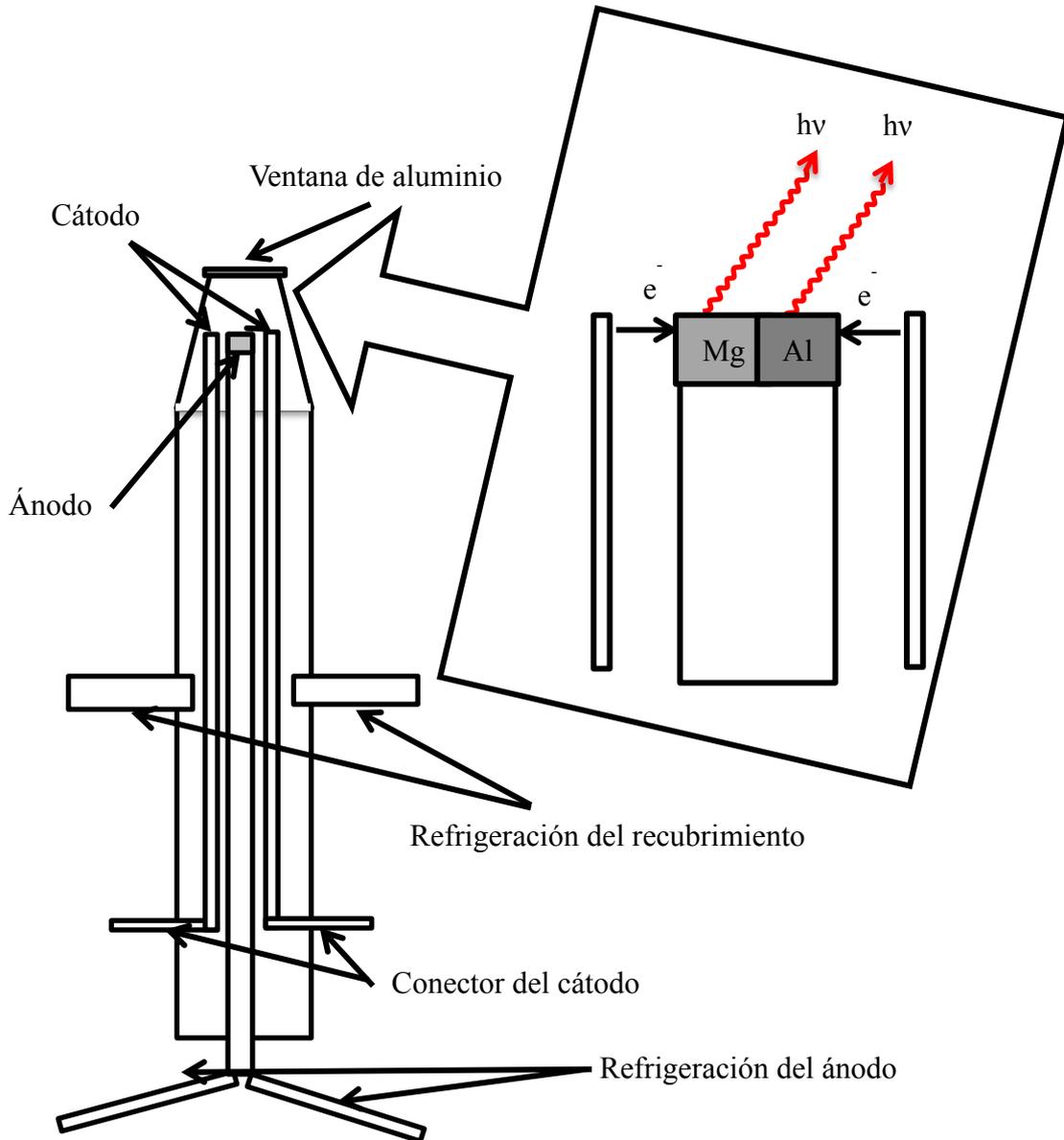


Figura 2. 7: Esquema de la fuente de rayos X

En la fuente de rayos X se producen electrones en un filamento de tungsteno (cátodo) [11], que son acelerados e impactan contra el ánodo. Al chocar los electrones contra los átomos del ánodo, consiguen arrancar los electrones situados en los niveles profundos. Los huecos que producen los ocupan electrones procedentes de los niveles más externos. Durante la desexcitación de estos últimos electrones se emiten rayos X. La fuente de rayos X *Specs RQ 20/63* tiene dos cátodos de tungsteno, uno a cada lado del ánodo dual de magnesio y aluminio refrigerado por agua. Este ánodo dual permite obtener rayos X de dos energías distintas: 1253.6 eV utilizando el ánodo de magnesio y 1486.6 eV utilizando el de aluminio.

2.1.2. Equipamiento externo

A continuación se describen brevemente los dispositivos experimentales utilizados para la síntesis de muestras que no pertenecen al laboratorio de Físico-Química de Superficies de la UAM.

- **Sistema de pulverización catódica tipo magnetrón**

El crecimiento de muestras mediante pulverización catódica se realizó en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC-ICMM), en colaboración con el departamento de Superficies y Recubrimientos.

Esta técnica consiste en el bombardeo de un blanco con iones producidos en una descarga eléctrica en forma de plasma. Cuando los iones impactan con energía suficiente, los átomos de la superficie del blanco son arrancados y se depositan en forma de lámina delgada sobre el sustrato deseado. En el caso de tratarse de pulverización catódica reactiva, se introduce un gas reactivo (por ejemplo oxígeno) en el sistema, lo que da lugar a la formación de una película delgada de óxido del metal que se esté evaporando. Además, por ser pulverización de tipo magnetrón, se colocan imanes debajo del cátodo que aumentan la densidad del plasma en las proximidades de su superficie consiguiendo así un mayor ritmo de crecimiento [12].

El equipamiento utilizado se muestra en la Figura 2. 8. Dicho sistema consta de una cámara de deposición formada por una campana de vacío que permite incorporar hasta tres blancos. El porta-muestras se encuentra conectado a un motor externo que permite girar el sustrato para la exposición selectiva a cada uno de los cátodos [13]. En este caso, sólo se ha utilizado un blanco, un cátodo de Cr de 3", para la síntesis de bicapas Cr/Si (apartado 3.2).



Figura 2. 8: Sistema de pulverización catódica

- **Implantador de media energía**

Las implantaciones a media energía se realizaron en colaboración con la Asociación de Industria Navarra (AIN). Para ello, se utilizó un implantador *Whickham Ion Beam System 200* de alta corriente (Figura 2. 9). El sistema está equipado con un cañón iónico tipo “*Freeman*”, capaz de producir haces de iones de la mayoría de los elementos, y un imán analizador de masas que separa todos los isótopos desde el hidrógeno hasta el plomo. Con este sistema se pueden implantar iones con energías de hasta 200 keV [14]. En el caso que nos ocupa, el implantador se ha utilizado para realizar irradiaciones con O^+ a media energía de bicapas Cr/Si (apartado 3.2).



Figura 2. 9: Implantador Whickham Ion Beam System 200 de alta corriente

2.2. Técnicas de caracterización

Para la realización de este trabajo se utilizaron diversas técnicas de caracterización. Las más empleadas fueron las espectroscopias XPS, AES y UPS por la información química, composicional y de estructura electrónica que proporcionan, y la microscopía de fuerzas atómicas por la información morfológica. Además, se utilizaron otras técnicas complementarias como la espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS), y medidas ópticas, para una caracterización completa de las propiedades de las distintas muestras estudiadas.

2.2.1 Espectroscopias de fotoemisión

En este trabajo se han utilizado tres tipos de espectroscopia de fotoemisión, todos ellos basados en la interacción de fotones con sólidos y la producción y detección de electrones procedentes de la muestra irradiada. Las espectroscopias utilizadas fueron: XPS (un esquema del proceso puede verse en la Figura 2. 10 (a)), AES (b) y UPS (c), diferenciadas entre sí por la energía de los fotones utilizados para irradiar la muestra y la manera de generarse los electrones detectados [15].

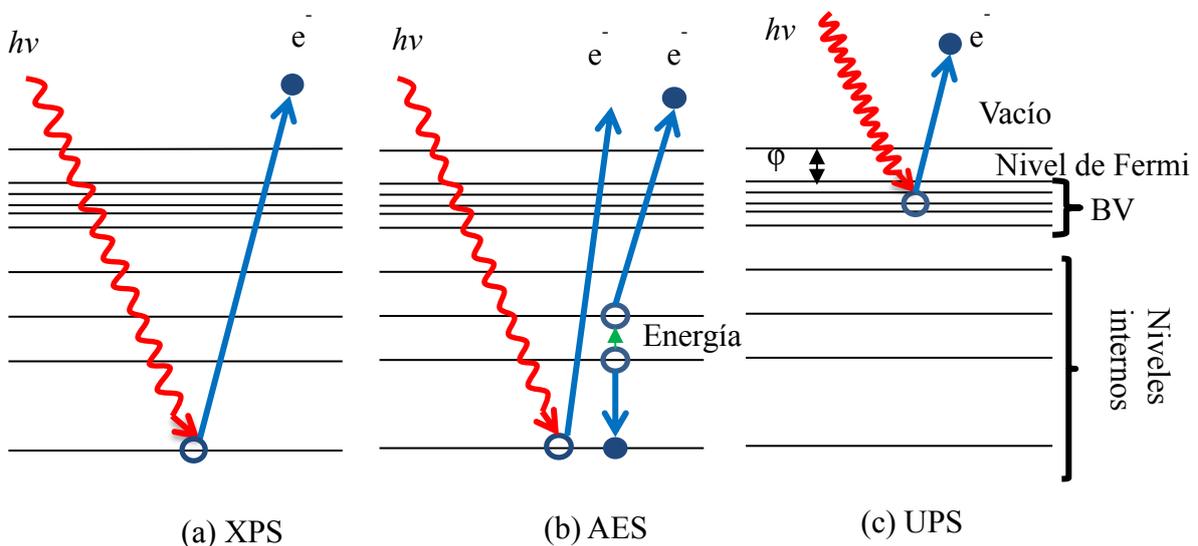


Figura 2. 10: Esquema de las espectroscopias de fotoemisión. (a) XPS, (b) AES y (c) UPS

- **Espectroscopia de fotoelectrones producidos por rayos X (XPS)**

La espectroscopia XPS es una técnica de análisis elemental que permite estudiar la superficie de los materiales. Esta técnica proporciona información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos por encima del He, además de información acerca del enlace químico [16]. Asimismo, permite realizar perfiles de concentración no destructivos de películas de espesores por debajo de 10 nm, mediante medidas ARXPS, y perfiles destructivos en conjunción con bombardeo iónico para decapado, sin límite de espesor [1].

La espectroscopia XPS está basada en el efecto fotoeléctrico. Al hacer incidir un haz de rayos X de energía fija, $h\nu$, sobre la superficie de una muestra, ésta emite electrones procedentes de los estados enlazados del átomo con una energía cinética, KE , dada por:

$$KE = h\nu - BE - \varphi \quad (2. 1)$$

donde BE es la energía de enlace del electrón arrancado y φ la función de trabajo del analizador [17]. La Figura 2. 10 (a) muestra esquemáticamente este proceso.

La energía de enlace es un parámetro esencial para cualquier experimento de fotoemisión ya que para cada elemento se tiene una energía de enlace característica asociada a los niveles internos, es decir, cada elemento produce un espectro con un conjunto de picos característicos. En un sistema con fuente fija, las radiaciones utilizadas en la mayoría de los casos son Mg $K\alpha$, con una energía de 1253.6 eV, o Al $K\alpha$, con una energía de 1486.6 eV, midiendo la energía cinética de los electrones emitidos, se puede conocer su energía de enlace a partir de la ecuación (2. 1) y, por tanto, conocer los elementos que componen la muestra y su estado químico. En los primeros experimentos realizados con XPS se encontró que los electrones de un mismo elemento y de un mismo nivel pueden dar lugar a picos con diferencias medibles de energía de enlace, que se conocen como corrimiento químico [15]. Este efecto de los átomos puede deberse a: diferente estado de oxidación, distinto entorno químico, diferente posición en la red cristalina, etc. El corrimiento químico se puede calcular mediante el modelo de potencial de carga a través de la siguiente ecuación:

$$E_i = E_i^o + kq_i + \sum_{i \neq j} \frac{q_i}{r_{ij}} \quad (2. 2)$$

donde E_i es la energía de enlace de un nivel atómico concreto del átomo i , E_i^o es la energía de referencia, q_i es la carga del átomo i , y el último término de la expresión (2. 2) corresponde a la suma de los potenciales en el átomo i debido a las cargas puntuales de los átomos j que lo rodean.

Si consideramos el átomo como una esfera hueca en cuya superficie reside la carga de valencia q_i , entonces el potencial es el mismo en todos los puntos del interior de la esfera y tiene un valor q_i/r_v , donde r_v es el radio medio del orbital de valencia. Un cambio en la densidad de carga electrónica de la banda de valencia Δq_i varía el potencial dentro del interior de la esfera en un valor $\Delta q_i/r_v$. Por tanto, la energía de enlace de los niveles internos cambiará dicha cantidad. Además, al aumentar el radio r_v , el corrimiento en la energía de enlace, para un Δq_i dado, disminuye. Si el término del sumatorio de la ecuación (2. 2) lo definimos como V_i , el corrimiento de la energía de enlace para un nivel del átomo i en dos entornos químicos distintos viene dado por:

$$E_i^{(1)} - E_i^{(2)} = k(q_i^{(1)} - q_i^{(2)}) + (V_i^{(1)} - V_i^{(2)}) \quad (2. 3)$$

El primer término, $k\Delta q_i$, asegura que un aumento de la energía de enlace va acompañado de una disminución en la densidad electrónica de la banda de valencia del átomo i . No se puede despreciar el segundo término ya que tiene signo contrario a Δq_i . En sólidos moleculares, los átomos j están básicamente ligados al átomo i , pero en los sólidos iónicos la suma se extiende a toda la red, lo que relaciona a este término con la energía de Madelung del sólido. Por esta razón a V se le llama potencial de Madelung.

► *Perfiles de concentración*

Es importante señalar que mediante XPS se analizan los electrones emitidos por un sólido tras ser irradiados con rayos X, pero la profundidad de análisis queda restringida a la capa más externa del material (≈ 10 nm). Esto es debido a que la longitud de atenuación de los electrones emitidos, λ , es muy pequeña (típicamente de 3 nm [18]) y el 95% de la señal detectada proviene de una profundidad 3λ del sólido.

Existen dos maneras de hacer un perfil de concentración usando XPS: de manera destructiva mediante bombardeo iónico para erosionar la superficie combinado con XPS o de manera no destructiva variando la profundidad de muestreo de los fotones, ya sea cambiando su ángulo de incidencia (ARXPS) o su energía (espectroscopia de rayos X duros (HAXPES)) [1]. La elección de un método u otro dependerá del espesor de la capa a analizar.

- Perfil de concentración destructivo:

El bombardeo iónico combinado con XPS es una manera destructiva de realizar perfiles de concentración. Esta técnica se basa en la eliminación sucesiva de capas de la muestra bombardeando su superficie con iones de baja energía, en general de un gas noble, analizándose simultáneamente la superficie de la muestra mediante una técnica de caracterización superficial, XPS en este caso [19]. Este procedimiento se suele utilizar para películas de espesores, d , en el rango de $10 \text{ nm} \leq d < 200 \text{ nm}$, ya que la velocidad de erosión típica es de $0.5\text{-}1 \text{ \AA}/\text{min}$. El resultado obtenido vendrá representado por la intensidad $I_i(t)$ de un pico característico de cada componente i de la muestra en función del tiempo de bombardeo. Sin embargo, el resultado deseado es el de la concentración de cada componente en función de la profundidad $c_i(z)$, de manera que es necesario realizar la calibración de la escala de espesores y de concentraciones.

Para calibrar la escala de espesores es necesario conocer la velocidad de erosión, es decir, la relación entre el espesor erosionado a partir de la superficie y el tiempo de bombardeo. Si $v(t)$ es la velocidad de erosión, el espesor erosionado hasta el tiempo t se puede escribir como:

$$z(t) = \int_0^t v(t) dt \quad (2.4)$$

donde v viene dada por la expresión

$$v = \frac{M}{\rho N_0 e} YJ \quad (2.5)$$

siendo M la masa atómica media, ρ la densidad de la muestra, N_0 el número de Avogadro, e la carga elemental, Y el número de átomos emitidos por cada ion incidente y J la densidad de corriente del haz primario de iones.

Se puede obtener la velocidad media de erosión midiendo experimentalmente el tiempo necesario para erosionar películas de espesor conocido mediante técnicas adicionales como perfilometría. Conociendo el valor medio de la velocidad, v , se puede calibrar la escala de espesores a partir del tiempo que se tarda en erosionar la película, t , mediante la expresión:

$$z = vt \quad (2.6)$$

Para conocer la concentración relativa de los elementos que componen la muestra analizada existen varios métodos, aunque el más preciso es el que utiliza el área de los picos medidos y sus factores de sensibilidad [20]. Para una muestra homogénea en volumen, el número de fotoelectrones detectados por segundo de un pico específico viene dado por:

$$I = n f \sigma \theta y \lambda A T \quad (2.7)$$

donde n es el número de átomos por cm^3 de un elemento de la muestra, f es el flujo de rayos X expresado en fotones/ cm^2s , σ es la sección eficaz del orbital de interés (cm^2), θ es el factor de eficiencia angular para el dispositivo experimental, que es función del ángulo entre el camino del fotón y el electrón detectado, y es la eficiencia en el proceso fotoeléctrico para la formación de fotoelectrones, λ es la longitud de atenuación de los fotoelectrones, A es el área de la muestra y T es la eficiencia de detección del analizador.

De la ecuación (2.7) se tiene que el número de átomos del elemento analizado n es:

$$n = \frac{I}{f \sigma \theta y \lambda A T} \quad (2.8)$$

donde se puede renombrar el denominador como S , y definirlo como el factor de sensibilidad del elemento. Si consideramos dos elementos distintos que componen la misma muestra, la relación entre su número de átomos viene dada por la expresión:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\frac{I_1}{S_1}}{\frac{I_2}{S_2}} \quad (2.9)$$

Cantidades como σ y λ varían de un material a otro, pero las relaciones σ_1/σ_2 y λ_1/λ_2 son aproximadamente constantes. Por tanto, para cada analizador se puede desarrollar un conjunto de valores relativos de S para todos los elementos.

Para determinar la concentración C_x de un elemento se utiliza la generalización de la ecuación (2.9) dada por la expresión:

$$C_x = \frac{n_x}{\sum_i n_i} = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum_i \left(\frac{I_i}{S_i} \right)} \quad (2.10)$$

donde I_i es la intensidad del pico del elemento i , y S_i es su factor de sensibilidad, que en nuestro caso viene dado por el fabricante del software de análisis *CASA XPS* [21].

Esta manera de realizar perfiles de concentración tiene varios inconvenientes. En primer lugar, debido al bombardeo puede aparecer erosión preferencial de unos elementos frente a otros, cambiando la estequiometría de la muestra. Además, puede producirse mezclado de capas, cambio del estado químico de los elementos o ensanchamiento de las capas [1]. Aun así, en la mayoría de los casos estos efectos ocurren en una región muy delgada de la muestra comparada con el espesor total de la misma, por lo que es una de las técnicas más utilizadas para la realización de perfiles. En el caso que nos ocupa se han realizado perfiles destructivos de bicapas Cr/Si tras la implantación de iones de oxígeno (apartado 3.2).

- Perfil de concentración no destructivo

Para películas delgadas de espesor menor de 10 nm, el bombardeo iónico combinado con XPS no es la técnica más adecuada para la realización de perfiles de concentración debido a los cambios químicos y morfológicos que puede producir el impacto de los iones sobre la muestra. Una alternativa a este método es utilizar ARXPS, que es una técnica no destructiva que además preserva el estado químico de los elementos que componen la muestra. En la Figura 2. 11 (a) se muestra el esquema del dispositivo experimental necesario para este tipo de medidas, donde λ representa la longitud de atenuación de los fotoelectrones emitidos [22].

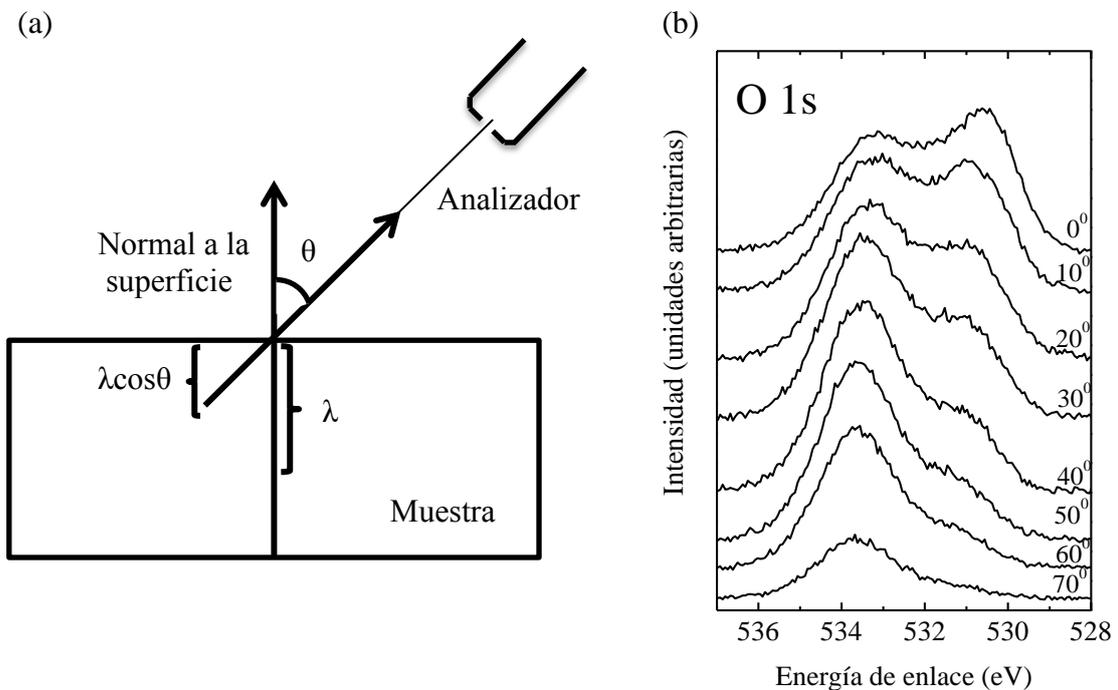


Figura 2. 11: (a) Esquema del dispositivo experimental necesario para realizar medidas ARXPS. (b) Conjunto de medidas ARXPS de la banda O 1s

Si el espectro XPS se mide a un ángulo de emisión, θ , distinto de 0° respecto a la normal a la superficie, la profundidad de escape del fotoelectrón, $\lambda \cos \theta$, varía. Asimismo, la profundidad muestreada también cambia. Por tanto, un conjunto de medidas angulares contiene la información del perfil en profundidad tal y como muestra la Figura 2. 11 (b). La intensidad de los fotoelectrones emitidos correspondientes a un nivel concreto de un elemento específico viene dado por:

$$I_i(\theta) = \frac{I_i^0}{\lambda_i \cos \theta} \int_0^{\infty} c_i(x) \exp\left(\frac{-x}{\lambda_i \cos \theta}\right) dx \quad (2.11)$$

donde $c_i(x)$ es la concentración del elemento i a la profundidad x , asumiendo que la superficie es uniforme, λ_i es la longitud de atenuación de los fotoelectrones del elemento i , θ es el ángulo de emisión respecto a la normal a la superficie e I_i^0 es una constante que depende de factores instrumentales, la asimetría angular y la sección eficaz de fotoionización. La ecuación (2.11) es una ecuación integral de primera especie y representa un ejemplo de problema mal condicionado. Se pueden utilizar dos procedimientos distintos para obtener el perfil de concentración no destructivo a partir de las medidas ARXPS: mediante métodos de regularización o mediante modelos paramétricos.

Los métodos de regularización utilizan técnicas numéricas para invertir la ecuación (2.11) y obtener la concentración $c_i(x)$ [22-24]. Un método general consiste en discretizar la ecuación (2.11), eligiendo una cuadratura de m puntos con factores de peso b_{kj} y x_k puntos de muestreo para reemplazar la integral de la ecuación por la cuadratura. Realizando esta transformación se obtiene un sistema lineal de ecuaciones de la forma:

$$I_i(\theta_j) = \frac{I_i^0}{\lambda_i \cos \theta_j} \sum_{k=1}^m b_{kj} c_i(x_k) \exp\left(\frac{-x_k}{\lambda_i \cos \theta_j}\right) \quad (2.12)$$

El número de ecuaciones, n , está determinado por el número de ángulos en los que se hayan tomado medidas, y el número de incógnitas, m , por el número de puntos usados en la cuadratura. En general, este sistema tiene más incógnitas que ecuaciones, y para resolverlo se utilizan técnicas de descomposición del valor singular (SVD). Pero estas técnicas no resuelven directamente la ecuación (2.12). En su lugar, se busca minimizar la expresión:

$$r = \left[\frac{I_i^0}{\lambda_i \cos \theta_j} \sum_{k=1}^m b_{kj} c_j(x_k) \exp\left(\frac{-x_k}{\lambda_i \cos \theta_j}\right) - I_i(\theta_j) \right]^2 \quad (2.13)$$

Las soluciones que se encuentran de este modo pueden ser inestables, es decir, pueden presentar oscilaciones sin significado físico. Por tanto, la solución debe ser regularizada añadiendo un término regularizador al segundo miembro de la ecuación (2. 13), que está dado por:

$$\alpha \sum_{k=1}^m [c_i(x_j)]^2 \quad (2. 14)$$

donde α es el parámetro de regularización. Este nuevo término penaliza las oscilaciones de la solución, obteniéndose un resultado menos sensible al ruido experimental de las medidas XPS. Esta aproximación es un ejemplo típico de los métodos de regularización de Tikhonov, y representa un algoritmo de inversión sin suposiciones iniciales sobre la forma del perfil. El problema de esta aproximación reside en el hecho de que α es un parámetro arbitrario y, por tanto, es necesario encontrar criterios que permitan seleccionar el valor adecuado que, simultáneamente, establezca la solución y evite excesivas oscilaciones o suavizado. Los métodos de regularización se han utilizado en el apartado 3.1.3 con el objetivo de obtener el perfil en profundidad a partir de las contribuciones de la banda O 1s tras el bombardeo de la intercara Ti/Si.

Otra alternativa para encontrar el perfil de concentración en la ecuación (2. 11) consiste en asumir modelos paramétricos, que en general están fundados en un análisis cualitativo previo de las propias medidas experimentales. Los modelos paramétricos más simples que se pueden asumir son: (a) capa homogénea de espesor d sobre un sustrato y (b) islas de espesor d y cubrimiento Θ sobre un sustrato [1]. Ambos modelos están esquematizados en la Figura 2. 12.

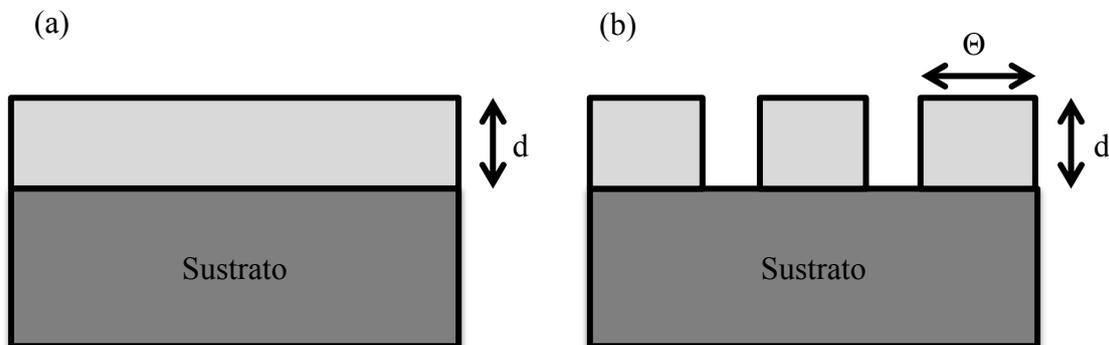


Figura 2. 12: (a) Representación gráfica del modelo paramétrico de capa homogénea.
(b) Representación gráfica del modelo paramétrico de islas.

El modelo de capa homogénea supone asumir un perfil de concentración en forma de función escalón hasta un espesor d . Entonces, la integración de la ecuación (2. 11) da:

$$I_{capa} = I_{capa}^{\infty} \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{capa}^{capa} \cos \theta}\right) \right] \quad (2. 15)$$

$$I_s = I_s^{\infty} \exp\left(\frac{-d}{\lambda_s^{capa} \cos \theta}\right) \quad (2. 16)$$

Y la relación entre ambas es:

$$\frac{I_{capa}}{I_s} = A \cdot \frac{\left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_s^{capa} \cos \theta}\right) \right]}{\exp\left(\frac{-d}{\lambda_{capa}^{capa} \cos \theta}\right)} \quad (2. 17)$$

En estas expresiones I_{capa}^{∞} e I_s^{∞} son las intensidades de patrones de la capa y el sustrato, respectivamente y $A = \frac{I_{capa}^{\infty}}{I_s^{\infty}}$. A partir de las medidas experimentales ARXPS, se obtienen I_{capa} e I_s y se busca el valor de d que optimiza, en el sentido mínimos cuadrados, la diferencia entre el primer y el segundo miembro de la ecuación (2. 17) para todos los ángulos medidos.

Con el modelo de islas, de espesor d y cubrimiento Θ , la integración de la ecuación (2. 11) da:

$$I_{isla} = I_{isla}^{\infty} \Theta \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{isla}^{isla} \cos \theta}\right) \right] \quad (2. 18)$$

$$I_s = I_s^{\infty} \left[(1 - \Theta) + \Theta \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{isla}^{isla} \cos \theta}\right) \right] \quad (2. 19)$$

y la relación entre las intensidades de la señal de las islas y el sustrato puede escribirse como:

$$\frac{I_{isla}}{I_s} = A \cdot \frac{\left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_s^{isla} \cos \theta}\right) \right]}{\left[\frac{1 - \Theta}{\Theta} + \exp\left(\frac{-d}{\lambda_s^{isla} \cos \theta}\right) \right]} \quad (2. 20)$$

con $A = \frac{I_{isla}^\infty}{I_s^\infty}$. De nuevo, en estas expresiones I_{isla}^∞ e I_s^∞ son las intensidades de patrones de las islas y el sustrato, y ahora se buscan los valores de d y Θ que optimizan la diferencia entre el primer y segundo miembro de la ecuación (2. 20) para todos los ángulos medidos.

Las medidas ARXPS se han utilizado con dos objetivos principales. En primer lugar se han utilizado para obtener información sobre la composición y la estructura de las muestras (apartado 3.1.3). También se han utilizado estas medidas para obtener un modelo simplificado de la morfología de las muestras y poder correlacionarlo con medidas AFM (apartado 4.1.3).

- **Espectroscopia Auger (AES)**

La emisión de electrones Auger se produce por la reordenación no radiativa de los electrones de un átomo excitado [15, 25]. Si un átomo es ionizado, se puede relajar llenando con electrones de un nivel superior el nivel interno ionizado. La energía liberada, que es la diferencia de energía entre los niveles involucrados, puede producir la emisión de un fotón o ser suministrada a otro electrón en el mismo nivel o en un nivel energético superior produciéndose la emisión de este segundo electrón. El primer proceso recibe el nombre de fluorescencia, y el segundo el de emisión Auger, y viene esquematizado en la Figura 2. 10 (b). Ambos procesos son complementarios, pero cuando la diferencia de energías es inferior a 2 keV, la probabilidad de que se produzca una emisión Auger es próxima a la unidad.

Al igual que ocurre con XPS, AES puede utilizarse para conocer la composición química de una superficie con una profundidad de muestreo de menos de 10 nm,

permite detectar cualquier elemento por encima del He y además suministra información cuantitativa sobre la composición. En el caso que nos ocupa, no se ha utilizado esta técnica para cuantificar, sino para conocer el estado químico de los átomos (apartado 4. 2. 3) ya que, al estar involucrados tres niveles, los desplazamientos químicos y los cambios de forma son más difíciles de interpretar.

- **Espectroscopia de fotoelectrones producidos por radiación UV (UPS)**

La espectroscopia UPS se utiliza para estudiar los niveles de energía de valencia y el enlace químico, especialmente el carácter de unión de orbitales moleculares. Esta técnica se basa en el mismo concepto que XPS, aunque la irradiación se produce con fotones de energía en el rango ultravioleta (21.2 eV), y por tanto, los electrones arrancados pertenecen a la banda de valencia (Figura 2. 10 (c)). Como los niveles de valencia están relacionados con la densidad de estados ocupados, la información que proporcionan es muy útil en el estudio de la estructura electrónica del material y en la comprobación de los cálculos de las estructuras de bandas [16].

En este caso, las medidas UPS se han utilizado para estudiar la variación en el borde de la banda de valencia al cambiar la composición de un óxido mixto ya que los cambios producidos en dicha banda están relacionados directamente con una variación en la energía de la banda prohibida, y, por tanto, son responsables de las propiedades electrónicas, dieléctricas y ópticas del material (apartado 3.1.3).

2.2.2 Microscopías

Una parte fundamental del estudio de nanoestructuras reside en el análisis morfológico de su superficie con resolución nanométrica, para lo que es necesario el uso de la microscopía. En el desarrollo de este trabajo de tesis se han utilizado distintas microscopías: AFM, microscopía de barrido (SEM) y microscopía de transmisión (TEM) con el objetivo de observar el mezclado producido por estos en las intercaras (capítulo 3).y cuantificar el tamaño de las estructuras formadas gracias al bombardeo con iones (capítulo 4).

- **Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)**

El AFM fue desarrollado por G. Binnig, C. F. Quate y Ch. Gerber en 1986 como resultado de la combinación de los principios fundamentales del microscopio de efecto túnel (STM) y el perfilómetro [26]. Este microscopio se utiliza como técnica de caracterización morfológica, y su funcionamiento está basado en la interacción entre una punta afilada y la muestra a estudiar cuando se encuentran separadas entre sí unos pocos angstroms.

El modo básico de funcionamiento consiste en mantener constante la fuerza de interacción entre la punta y la muestra cuando la punta barre la superficie, gracias a un sistema de retroalimentación. Las medidas se realizan fijando la punta del microscopio en el extremo de una lámina flexible (“cantilever”), que sufre una deflexión según la fuerza que actúe sobre la punta. Esta deflexión se mide gracias a un fotodiodo que recoge la reflexión de una luz láser que incide sobre la parte posterior del “cantilever”. El fotodiodo produce una señal eléctrica variable según cambia la deflexión del “cantilever” o la fuerza de interacción. En la Figura 2. 13 se puede ver un esquema del AFM, junto con una fotografía del dispositivo utilizado.

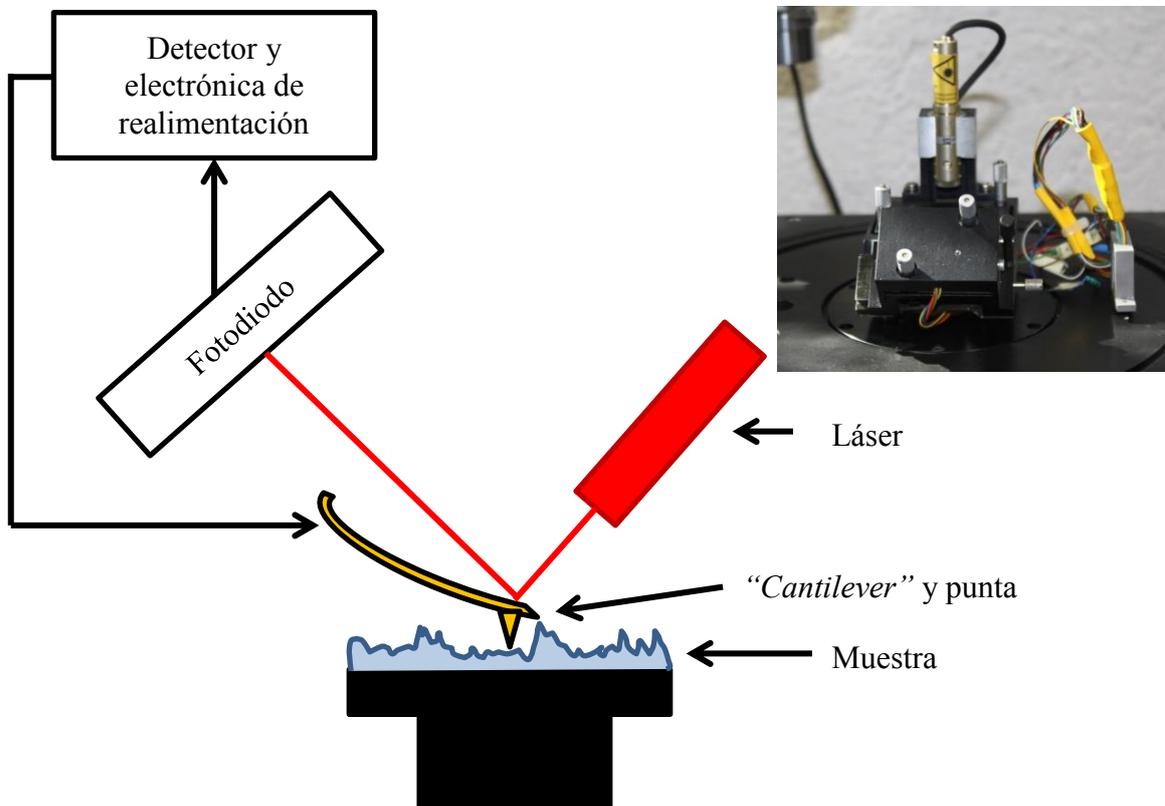


Figura 2. 13: Esquema de un AFM. En la esquina superior derecha se puede ver una fotografía del sistema utilizado.

Todas las imágenes realizadas a lo largo de esta tesis se han obtenido en el modo de operación de contacto intermitente (“*tapping mode*”), como la imagen que se muestra en la Figura 2. 14. En este modo de funcionamiento se hace oscilar verticalmente la punta a una frecuencia cercana a la frecuencia de resonancia del “*cantilever*”. La amplitud de oscilación se ve afectada por la distancia punta – muestra, lo que permite determinar las variaciones de altura existentes en la superficie analizada. El cambio en amplitud o en fase de la señal se utiliza como retroalimentación del piezoeléctrico, que varía la elevación de la punta respecto de la muestra hasta que la amplitud de la señal del “*cantilever*” recobra la amplitud de referencia. Por tanto, el voltaje aplicado al piezoeléctrico informa acerca de la topografía de la muestra. Las imágenes AFM adquiridas corresponden a una matriz M de números reales cuyas dimensiones están dadas en pixeles. Así, el elemento de la matriz M_{ij} representa la altura de la superficie en el punto (i, j) .

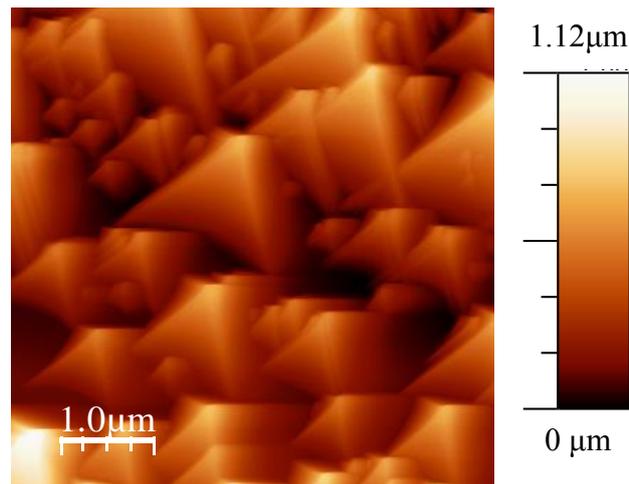


Figura 2. 14: Imagen AFM realizada en modo de contacto intermitente

Esta técnica ha sido de gran importancia a lo largo del desarrollo de este trabajo debido a la información que proporciona en el estudio de la variación de la morfología como consecuencia del bombardeo con iones (capítulo 4).

► *Procesado y análisis de las imágenes AFM*

En este trabajo se ha utilizado el software *WSxM* suministrado por *Nanotec* [27] para procesar las imágenes obtenidas por AFM. Este programa permite desde medir la

distancia entre nanoestructuras hasta calcular parámetros estadísticos como la rugosidad (w) o realizar el análisis de la distribución de frecuencias. A continuación se describen los principales parámetros estudiados [28]:

- Rugosidad (w):

La función estadística más utilizada para describir la rugosidad de una superficie es la desviación típica de las alturas de la superficie, w . A este parámetro también se le llama anchura de la intercara o rugosidad cuadrática media (*rms*). Si el sistema tiene un tamaño L , la anchura de la intercara se define como:

$$w(t) = \left\langle \frac{1}{L^2} \sum_i [h(i,t) - \bar{h}(t)]^2 \right\rangle^{1/2} \quad (2.21)$$

donde $h(\bar{x},t)$ representa el perfil de alturas de la superficie, es decir, la altura de la superficie con respecto al sustrato en una posición \bar{x} sobre la superficie en el instante t y $\bar{h}(t) \equiv \langle h(\bar{x},t) \rangle$ el valor medio del perfil de la superficie.

- Función de autocorrelación:

La función de autocorrelación de diferencia de alturas, $C(\bar{r},t)$ mide la correlación de alturas superficiales separadas lateralmente por el vector \bar{r} . Esta función está definida por:

$$C(\bar{r},t) = \left\langle \left[\frac{1}{L^d} \sum_i (h(i + \bar{r},t) - h(\bar{r},t))^2 \right]^{1/2} \right\rangle \quad (2.22)$$

La función de autocorrelación proporciona información sobre las longitudes características presentes en la superficie medida y sobre cualquier periodicidad o simetría de la imagen, además de permitir evaluar la existencia de simetría a corto alcance.

- Densidad espectral de potencia (PSD):

La *PSD* es una de las funciones más utilizadas para caracterizar la evolución de una superficie. Considerando una imagen de tamaño $L \times L$, la *PSD* para una superficie que no presente anisotropía se puede expresar como:

$$PSD(\vec{k}) = \frac{4\pi^2}{L^2} \langle H(k_x, k_y) \cdot H^*(k_x, k_y) \rangle_k \quad (2.23)$$

donde $H(k_x, k_y)$ representa la transformada de Fourier bidimensional discreta de $h(\vec{r})$ para el vector de onda \vec{k} y $H^*(k_x, k_y)$ su valor conjugado.

La *PSD* proporciona información sobre las distancias características entre las estructuras formadas por el bombardeo que llamaremos longitud de onda λ . Por ejemplo, en una superficie que presente una longitud característica como en el caso de estructuras ordenadas, se observará un máximo en torno al vector de onda asociado con la distancia característica entre estructuras.

- **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido permite caracterizar la morfología y la microestructura de un material haciendo incidir un haz de electrones acelerados, con energía comprendida entre unos pocos eV y unas decenas de keV, sobre una superficie opaca a los electrones. En un SEM, el haz de electrones pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra mientras que un detector cuenta el número de los electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie [29-30].

En este trabajo también se ha utilizado el microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (FESEM) ya que permite la observación y caracterización con muy alta resolución de la superficie de los materiales, como muestra el ejemplo de la Figura 2. 15. Las imágenes que se obtienen resultan del procesamiento de las señales que se producen como consecuencia de las interacciones del haz de electrones secundarios con la muestra. Estos electrones dan información detallada de la morfología superficial. En este microscopio, el filamento emisor de los electrones es más fino que

los utilizados en microscopía convencional lo que permite que el haz tenga menor diámetro, siendo capaces de diferenciar puntos que estén más próximos entre sí. Además, la intensidad de corriente en el filamento es unas cinco veces mayor que en un SEM convencional, lo que hace que la cantidad de señal recogida por el detector sea también mucho mayor, con lo que se consigue mayor y mejor resolución en las imágenes que se obtienen.

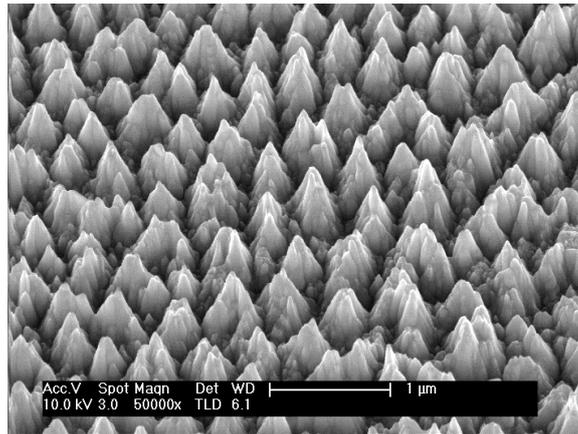


Figura 2. 15: Imagen FESEM

Las imágenes SEM que se muestran en este trabajo han sido tomadas con un microscopio *INCAx-sight*, con una resolución de 136 eV al operar a 5.9 keV. Este equipo pertenece al departamento de Ingeniería Avanzada de Superficies de AIN. Por su parte, las imágenes FESEM que se muestran en este trabajo han sido tomadas con un microscopio *Philips* modelo *XL30 S-FEG*, del Servicio Interdepartamental de Investigación de la Universidad Autónoma de Madrid (SIDI-UAM). El procesado de las imágenes se ha llevado a cabo utilizando los softwares libres “*Gwyddion*” e “*ImageJ*”.

Esta técnica se ha utilizado para medir el espesor de las capas crecidas por pulverización catódica, a partir de las imágenes de las secciones transversales (apartado 3.2) y para estudiar la morfología de las nanoestructuras formadas como consecuencia del bombardeo con iones (apartado 4.2).

- **Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

En un microscopio TEM la imagen se obtiene a partir de un haz de electrones de alta energía que atraviesa la muestra. El haz de electrones se acelera y se focaliza mediante una serie de lentes electromagnéticas sobre la superficie de la muestra. La imagen del haz que atraviesa la muestra se proyecta sobre una pantalla fosforescente colocada en el plano focal del objetivo. Una serie de lentes electromagnéticas y aperturas se encargan tanto de focalizar el haz a la entrada de la muestra como de reconstruirlo y formar de nuevo la imagen [31-32]. Las muestras a investigar deben ser transparentes a los electrones, y para ello debe tener un espesor inferior a 100 nm. Si no es así, es necesario someter la muestra a un proceso de adelgazamiento, para poder obtener imágenes como las de la Figura 2. 16 (a).

En este trabajo también se han realizado imágenes de barrido en modo transmisión (STEM). Para realizarlas, un haz de electrones muy focalizado barre la muestra, y los electrones que pasan a través de ella son recogidos para producir imágenes en transmisión. En este tipo de imágenes el contraste es proporcional a Z^2 , siendo Z el número atómico, por lo que las zonas más brillantes corresponden a los elementos con mayor Z , como se puede ver en la Figura 2. 16 (b).

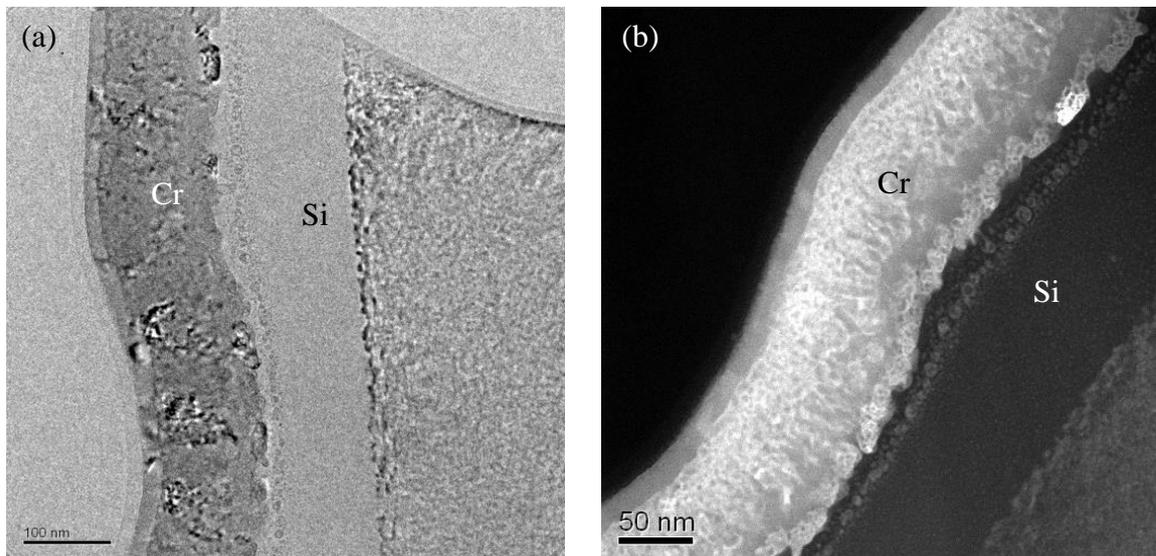


Figura 2. 16:(a) Imagen TEM;(b) Imagen STEM de una bicapa Cr/Si bombardeada con iones O^+ a media energía

El dispositivo utilizado en este trabajo pertenece Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME). Es un microscopio *JEOL 3000F TEM/STEM* con cañón de emisión de campo, 300 kV de voltaje de aceleración y una resolución de 0.17 nm. El procesado de imágenes de alta resolución se realizó con el software *Gatan Digital Micrograph*. Se han realizado imágenes TEM y STEM de bicapas Cr/Si implantadas con iones O^+ a media energía tras someter dichas muestras a un proceso de adelgazamiento (ver apartado 3.2).

2.2.3 Técnicas de caracterización en profundidad mediante iones

Además de las medidas espectroscópicas y de microscopía, se han utilizado otras técnicas de caracterización como RBS, que proporciona información sobre la composición de las muestras en profundidad.

- **Espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS)**

RBS es una técnica de análisis que utiliza haces de iones como sonda, posee alta sensibilidad para la detección de elementos pesados y un carácter no destructivo. Además permite determinar la composición química de manera absoluta sin necesidad de patrones de referencia. Su fundamento está basado en la detección de los iones retrodispersados al incidir sobre la muestra [33]. Para ello, se utiliza un proyectil más ligero que los elementos del blanco, en nuestro caso He^+ , que se hace incidir sobre la muestra con energías del orden de MeV. Para estas energías, la interacción del haz de iones con los átomos de la muestra puede describirse a través de una colisión elástica gobernada por el potencial de Coulomb entre los dos núcleos cuando están próximos. La energía del proyectil retrodispersado contiene información sobre la naturaleza del átomo del blanco con el que colisiona y la profundidad a la que se encuentra. De esta forma se pueden obtener perfiles de concentración e información sobre el espesor de láminas delgadas, como se muestra en la Figura 2. 17.

Los experimentos de RBS se llevaron a cabo en el acelerador del Centro de Microanálisis de Materiales (CMAM) de la UAM. En los experimentos se utilizaron iones de He^+ a 3.035 MeV y un detector de Si colocado a un ángulo de dispersión de $\sim 170^\circ$. Esta técnica se ha utilizado para estudiar la distribución en profundidad de iones O^+ implantados a distinta energía y con distinta fluencia (ver apartado 3.2).

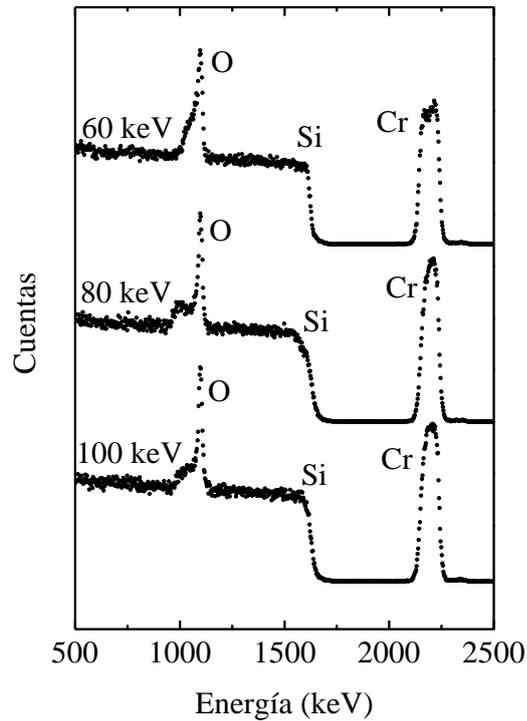


Figura 2. 17: Espectro RBS de implantaciones de O^+ en una bicapa Cr/Si a distinta energía

- **Análisis de detección por retroceso elástico - tiempo de vuelo (ERDA-ToF)**

ERDA- ToF es una técnica complementaria a RBS, con mayor sensibilidad para elementos ligeros. Se basa en el retroceso que sufren los átomos ligeros de una muestra al incidir sobre ella un haz de iones de alta energía de igual o mayor peso atómico [34]. La configuración con tiempo de vuelo permite medir, además de la energía, la velocidad de la partícula. Teniendo en cuenta el principio de conservación de la energía:

$$E = \frac{1}{2} m v^2 \quad (2. 24)$$

donde E es la energía medida, m es la masa de la partícula y v su velocidad calculada a partir de la distancia L , entre dos puntos del dispositivo experimental y el tiempo t que tarda en recorrer dicha distancia.

De esta forma, la masa de la partícula puede calcularse como:

$$m = 2E \left(\frac{t}{L} \right)^2 \quad (2.25)$$

A partir de la ecuación (2.25) es posible identificar los elementos atómicos e incluso los isotopos presentes en la muestra.

Tal y como muestra la Figura 2.18, representando la energía en función de las cuentas del detector de tiempo, se obtienen señales aisladas en forma de hipérbola para cada masa, evitando el solapamiento entre ellas. La superficie estaría en el extremo superior de las señales hiperbólicas correspondientes a mayor energía, mientras que el resto de las curvas representa la cantidad del elemento en el interior de la muestra. Una vez identificado cada elemento, se proyectan las cuentas de cada masa sobre el eje de energías. El número de cuentas está relacionado con la concentración de cada elemento, mientras que la diferencia en energía respecto de la energía superficial está relacionada con la profundidad, con lo que se obtienen perfiles de concentración.

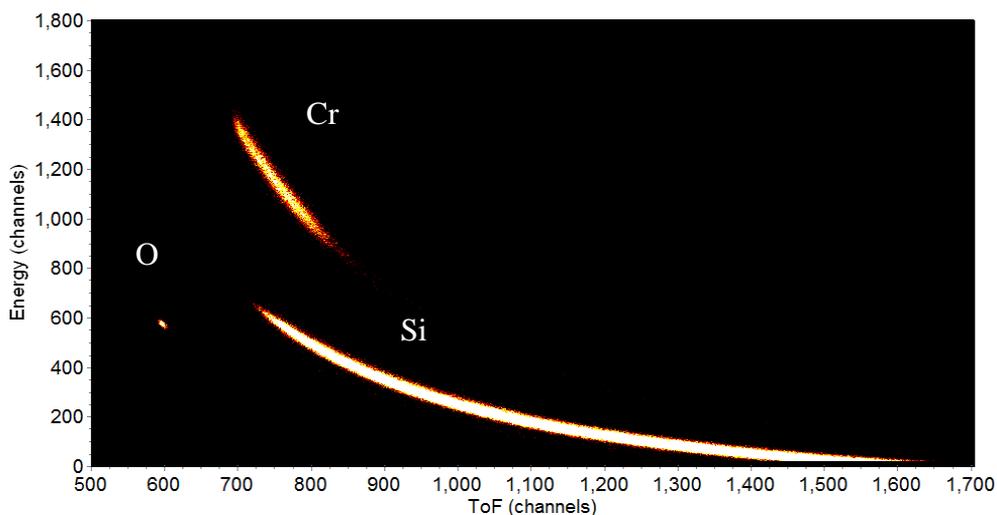


Figura 2.18: Perfil de concentración ERDA - ToF de una bicapa Cr/Si

Los experimentos de ERDA-ToF se llevaron a cabo en el CMAM-UAM, utilizando iones Au^+ a 35 MeV como proyectil para realizar perfiles de concentración de manera casi no destructiva de bicapas Cr/Si implantadas con iones O^+ a media energía (ver apartado 3.2).

2.2.4 Otras técnicas de caracterización estructural y óptica

- **Difracción de rayos X (XRD)**

XRD es una técnica que permite identificar la estructura cristalina y la orientación preferencial de un material. Se basa en la difracción del haz de rayos X por los planos atómicos de una muestra cristalina [35-36]. Para que este efecto se produzca, es necesario que la longitud de onda del haz incidente esté en el rango de los espaciados interatómicos, es decir, del orden de Å , y que se cumpla la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{h,k,l} \sin\theta \quad (2.26)$$

donde λ es la longitud de onda del haz de rayos X incidente, d_{hkl} es el espaciado entre los planos atómicos cuyos índices de Miller son $(h\ k\ l)$, y θ corresponde al ángulo de incidencia del haz de rayos X con respecto a la superficie de la muestra.

El difractor utilizado es un *Siemens*, modelo *D 5000*, con un tubo de rayos X con ánodo de cobre ($\text{Cu } K\alpha = 1.54178 \text{ Å}$). Este dispositivo pertenece al SIDI-UAM. En nuestro caso se ha utilizado la geometría de incidencia rasante a la hora de realizar las medidas debido a los pequeños espesores de las capas analizadas (apartado 4.2.3).

- **Espectrofotometría ultravioleta - visible**

La espectrofotometría ultravioleta - visible (UV-VIS) se utiliza para estudiar los fenómenos de absorción, A , transmisión, T , y reflexión, R , que experimenta la luz al incidir sobre una superficie donde $A+T+R=I$. El espectrofotómetro puede ser utilizado en modo transmisión o en modo reflexión. En reflexión, se registra la fracción de luz que refleja la muestra al hacer incidir sobre su superficie un haz de luz [37-38], lo que permite estudiar las propiedades antireflectantes de los materiales (ver apartado 4.2.4). Las medidas se realizaron en el Grupo de Materiales Fotónicos y Biofuncionales

Avanzados de la UAM. Los espectros UV-VIS han sido obtenidos en modo de reflectancia entre 290 y 900 nm, y se han medido con un espectrofotómetro *Jasco V-560* de doble haz, con un tubo fotomultiplicador *Hamamatsu R928* como detector, y con una esfera integradora de 60 mm de diámetro que permite medir la reflectancia difusa.

2.3. Referencias

- [1] N. Benito, R. Escobar Galindo, J. Rubio-Zuazo, G. R. Castro y C. Palacio, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, p. 065310, 2013.
- [2] A. Arranz y C. Palacio, *Surface and Interface Analysis*, vol. 29, p. 392, 2000.
- [3] C. Palacio y A. Arranz, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, p. 10805, 2001.
- [4] A. Arranz y C. Palacio, *Applied Physics A*, vol. 81, p. 1405, 2005.
- [5] J. T. Yates, de *Experimental innovations in Surface Science*, New York, AIP Press, 1998, p. 656.
- [6] R. Escobar-Galindo, R. Gago, D. Duday y C. Palacio, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 396, p. 2725, 2010.
- [7] A. Arranz y C. Palacio, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, p. 1589, 2008.
- [8] A. Arranz y C. Palacio, *Thin Solid Films*, vol. 517, p. 2656, 2009.
- [9] J. C. Rivière, de *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Chichester, Wiley, 1983, p. 17.
- [10] E. M. Purcell, *Physical Review*, vol. 54, p. 818, 1938.
- [11] I. W. Drummond, de *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Chichester, IM Publications, 2003, p. 117.
- [12] K. Wasa, M. Kitabatake y H. Adachi, de *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compounds Materials*, New York, Springer, 2004.
- [13] M. A. Auger, R. Gago, M. Fernández, O. Sánchez y J. M. Albella, *Surface and Coatings Technology*, vol. 157, p. 26, 2002.
- [14] R. J Rodríguez, A. L. Sanz y A. M. Medrano, *Surface and Coatings Technology*, vol. 84, p. 594, 1996.

- [15] D. Briggs y J. C. Rivière, de *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Chichester, Wiley, 1983, p. 87.
- [16] M. P. Seah y D. Briggs, de *Practical surface analysis by Auger and X-ray Photoelectron spectroscopy*, Chichester, Wiley, 1983, p. 1.
- [17] K. Siegbahn, C. Nordling y A. Fahlman, de *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, Uppsala, Technical Report AFML-TR-68-189, 1968.
- [18] S. Tanuma, C. J. Powell y D. R. Penn, *Surface Interface Analysis*, vol. 21, p. 165, 1993.
- [19] S. Hofmann, de *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Chichester, Wiley, 1983, p. 141.
- [20] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis y J. F. Moulder, de *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Eden Prairie- Minnesota, Perkin-Elmer, 1979.
- [21] CASA XPS software Ltd., v2.0 User's Manual. www.casaxps.com
- [22] C. Palacio, P. Ocón, P. Herrasti, D. Díaz y A. Arranz, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 545, p. 53, 2003.
- [23] P. J. Cumpson, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 73, p. 25, 1995.
- [24] C. Palacio y A. Arranz, *Surface and Interface Analysis*, vol. 40, p. 676, 2008.
- [25] C. Palacio y A. Arranz, de *Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos*, Madrid, CSIC, 2000, p. 587.
- [26] G. Binnig, C. F. Quate y Ch. Gerber, *Physical Review Letters*, vol. 56, nº 9, p. 930, 1986.
- [27] I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero y A. M. Baro, *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, p. 013705, 2007.
- [28] M. Pelliccione y T.-M. Lu, de *Evolution of Thin Film Morphology: Modeling and Simulations*, New York, Springer, 2008.
- [29] I. Díaz Carretero y L. Pascual Maroto, de *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Madrid, CSIC, 2002, p. 551.
- [30] L. Reimer, de *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Berlin: Springer, 1985.

- [31] L. Reimer y H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*, New York: Springer, 1989.
- [32] P. Herrero Fernández, de *Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos*, Madrid, CSIC, 2000, p. 501.
- [33] J. E. E. Baglin y J. S. Williams, de *Ion Beam for Materials Analysis*, Sydney, Academic Press, 1989, p. 103.
- [34] O. Benka, de *Surface and Thin Films Analysis: Principles, Instrumentation, Applications*, Weinheim, Alemania, Wiley, 2002, p. 160.
- [35] M. Faraldos Izquierdo y S. Pérez Ferreras, de *Técnicas de análisis y Caracterización de Materiales*, Madrid, CSIC, 2002, p. 465.
- [36] Y. Leng, de *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, Singapore, Wiley, 2008, p. 45.
- [37] M. M. Alónso López, de *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Madrid, CSIC, 2002, p. 53.
- [38] C. Burgess, de *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*, Amsterdam, Elsevier, 2007, p. 1.
- [39] B. Gruska y A. Röseler, de *Surface and Thin Film Analysis: Principles, Instrumentation, Applications*, Weinheim, Wiley-VCH, 2002, p. 265.
- [40] E. Kotai, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 85, p. 588, 1994.
- [41] J. A. Sánchez-García, R. Gago, R. Caillard, A. Redondo-Cubero, J. A. Martín-Gago, F. J. Palomares, M. Fernandez y L. Vázquez, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 224009, 2009.
- [42] M. Nastasi, J. M. Mayer y J. K. Hirvonen, de *Ion-Solid interactions: Fundamentals and applications*, Cambridge, Cambridge University Press, 1996, p. 295.
- [43] D. Briggs, de *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Chichester, IM Publications, 2003, p. 31.
- [44] H. F. Arlinghaus, de *Surface and Thin Film Analysis: Principles, Instrumentation, Applications*, Wiley, 2002, p. 86.
- [45] J. A. Mejías, V. M. Jiménez, G. Lassaletta, A. Fernández, J. P. Espinós y A. R. González-Elipe, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, p. 16255, 1996.

- [46] N. Benito y C. Palacio, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, p. 015308, 2014.

Capítulo 3:

Mezclado de intercaras mediante haces de iones: formación de óxidos mixtos

El uso de óxidos mixtos para mejorar las prestaciones de los óxidos binarios se ha extendido en diversos campos tecnológicos. Por ejemplo, en aplicaciones fotovoltaicas, el dióxido de titanio se ha dopado con otros metales (Zr, W o Mo) para evitar la transición de fase anatasa-rutilo y, además, desplazar el umbral de absorción hacia el rango visible [1-5]. En electrónica, los óxidos ternarios como Zr-Si-O o Hf-Zr-O se han propuesto como óxidos de puerta de alta constante dieléctrica para sustituir al SiO₂ en semiconductores complementarios de óxido metálico (CMOS) ya que pueden trabajar a espesores de óxido equivalente (EOT) más bajos y densidades de estados en la intercara más pequeñas que los óxidos binarios [6-7]. Los óxidos mixtos Al-Ti-O, Ti-Si-O y Cr-Si-O también se han propuesto como materiales con índice de refracción variable por sus aplicaciones ópticas [8-9]. Otras aplicaciones para los óxidos mixtos se pueden encontrar en el campo de la catálisis y los sensores electrocrómicos [10-12]. Encabezando estas propiedades específicas, el uso de los óxidos mixtos puede mejorar la corrosión y la resistencia al desgaste a alta temperatura de los dispositivos finales. Es evidente que la optimización de estas propiedades puede sólo obtenerse a través de varios procesos de síntesis controlada, incluyendo la elección apropiada de materiales, técnicas de evaporación, estabilidad térmica o reactividad en la intercara, por nombrar algunos.

Las técnicas basadas en la deposición química en fase de vapor (CVD), principalmente asistido con plasma (PECVD) e inducido por haces de iones (IBICVD), son las técnicas utilizadas normalmente para la producción de óxidos mixtos [8]. Sin embargo, el uso de gases metalorgánicos como precursores puede provocar la incorporación de cloro, hidrógeno o grupos carboxilos en la película sintetizada y un posterior deterioro de las propiedades ópticas y electrónicas de la misma, así como la aparición de corrosión y desgaste en condiciones de alta temperatura. Asimismo, es bastante difícil sintetizar compuestos ternarios mediante CVD debido a la necesidad de mezcla de precursores o complejos precursores bimetálicos que dificultan el control de la estequiometría de la película. A consecuencia de los inconvenientes mencionados es necesaria la búsqueda de métodos alternativos de síntesis. La pulverización catódica reactiva es un candidato prometedor ya que los óxidos mixtos se obtienen a partir del control de diversos parámetros como la composición del cátodo, la potencia aplicada, la energía de los iones presentes en el plasma, etc., además de ser una técnica fácilmente escalable industrialmente y permitir la formación de películas por encima de 1000 nm

en tiempos razonables. Además, recientemente se ha mostrado la viabilidad de esta técnica en el control de las propiedades ópticas en óxidos mixtos Cr-O-Si y Cr-O-Al [13-14].

Otra alternativa sería el mezclado con haces de iones (IBM), donde los compuestos se forman al mezclar una bicapa utilizando iones [15]. Esta técnica permite formar nuevas fases que utilizando las técnicas convencionales antes mencionadas no se podrían producir [16]. Una de las ventajas principales del IBM es la posibilidad de estudiar las reacciones producidas en la intercara a diferentes escalas de espesores únicamente cambiando la energía del haz de iones. La Figura 3. 1 muestra un esquema del proceso. Durante la irradiación de una bicapa, los iones proporcionan alta energía localmente, lo que induce una fuerte difusión atómica que causa el mezclado de intercaras y la reacción química. IBM se ha aplicado con éxito a la formación de siliciuros metálicos al bombardear con Ar^+ las intercaras Cr/Si y Ti/Si [16-17], y de nitruros mixtos usando haces de iones de nitrógeno [18-20]. Aunque la aplicación de la implantación de oxígeno ya se ha utilizado para el estudio de la formación de sistemas binarios del tipo MeO_x [21-22], nunca se ha utilizado como procedimiento para obtener óxidos mixtos [23].

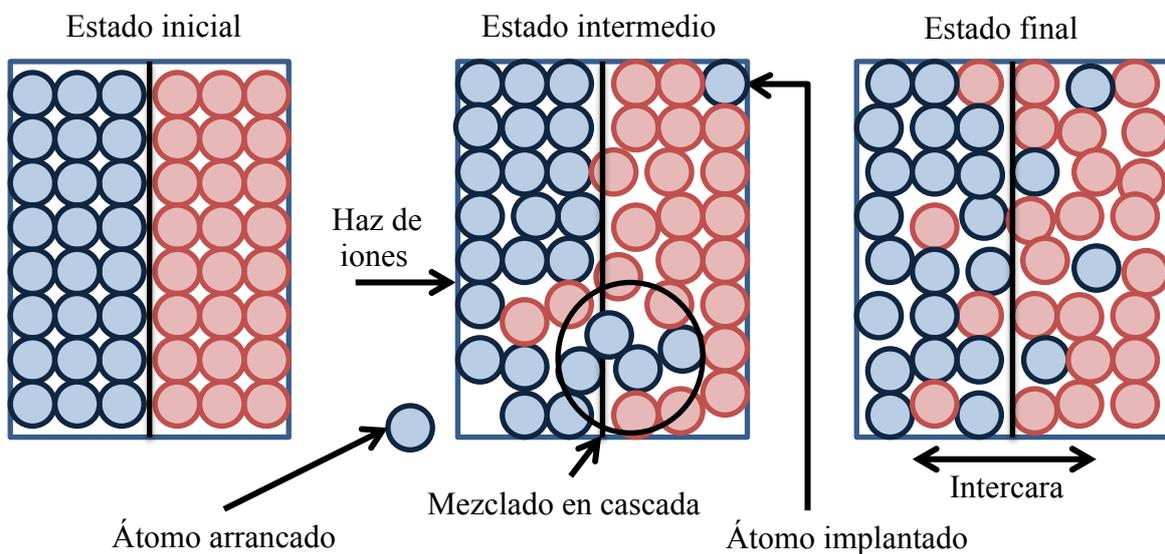


Figura 3. 1: Esquema del proceso de mezclado de una bicapa mediante IBM

A lo largo de este capítulo se utilizan haces de iones reactivos, concretamente oxígeno, a baja (3-5 keV) y media energía (60-100 keV) para producir el mezclado de

distinto tipo de bicapas metálicas con el propósito de formar óxidos mixtos, así como entender los mecanismos de formación. En concreto, en el apartado 3.1 se estudiará la formación de la intercara Ti/Si, así como su oxidación por exposición a oxígeno y mediante bombardeo iónico. En el apartado 3.2 se realizarán distintas implantaciones con O^+ a media energía de la intercara Cr/Si para estudiar la influencia de la energía y la fluencia de iones en la película resultante.

3.1. Bombardeo de la intercara Ti/Si con O_2^+ a baja energía

En los últimos años, se ha incrementado el interés científico por los siliciuros de metales de transición y sus óxidos debido a sus diversas aplicaciones en el campo de los dispositivos electrónicos integrados a gran escala [13, 24-25]. En concreto, el sistema Ti-O-Si es de especial interés por sus propiedades catalíticas y sus posibles aplicaciones en microelectrónica, fotónica y nanotecnología basándose en la modificación de las propiedades del SiO_2 al incorporar átomos metálicos en el interior de su red. Además, como el titanio presenta estados 3d en la banda de conducción y el SiO_2 es un material con una banda prohibida ancha, se espera que la incorporación de Ti en la red del SiO_2 produzca fuertes modificaciones en la estructura de bandas [26-27]. Debido al interés de este sistema, se han utilizado una gran variedad de técnicas físicas y químicas para la síntesis de óxidos mixtos de Ti-Si, como sol-gel [26], ablación laser [28] o CVD [29], incluso recientemente IBM [30].

Normalmente, los experimentos de mezclado de intercaras se llevan a cabo con iones de energías mayores que 100 keV, y la capa formada se caracteriza con técnicas como espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS) o difracción de rayos X (XRD), capaces de medir espesores de unas micras, como en el caso de Galaska *et al.* [31], que utilizaron iones de Kr^+ a 180 keV para mezclar las intercaras Ti/ SiO_2 y TiO_2/SiO_2 . Sin embargo, la aparición de la nanotecnología, con la continua disminución de tamaños, justifica el interés de estudiar el mezclado de intercaras a baja energía, y la utilización de técnicas superficiales como XPS para su caracterización.

En el caso que nos ocupa, se utilizan iones de O_2^+ a baja energía (3 keV) e incidencia normal para mezclar y oxidar simultáneamente la intercara Ti/Si y así

producir óxido mixto Ti-O-Si (apartado 3.1.3). Antes de presentar los resultados del bombardeo iónico, se realizará el estudio de la formación de la intercara Ti/Si evaporando Ti metálico sobre un monocristal de Si (100) (apartado 3.1.1), así como la oxidación por exposición a una atmósfera controlada de oxígeno de las distintas etapas de crecimiento que presenta la intercara (apartado 3.1.2).

3.1.1. Estudio de la formación de la intercara Ti/Si

La Figura 3. 2 muestra la secuencia de espectros XPS de las bandas (a) Ti 2p y (b) Si 2p medidos durante la evaporación de Ti sobre Si, tras la sustracción del fondo mediante el método Shirley [32]. Los espectros designados por Ti^0 y Si^0 corresponden a superficies de Ti y Si limpias, respectivamente, y se tomarán como referencia. Para ambas series es imposible reproducir la secuencia completa de espectros utilizando únicamente el espectro de la muestra patrón y un factor de escala adecuado. Este hecho indica la existencia de nuevos estados químicos relacionados con las nuevas especies formadas en la intercara durante la evaporación de Ti. Para determinar las bandas asociadas con las diferentes especies de Ti y Si, se ha realizado la deconvolución de las bandas medidas utilizando espectros sintéticos y un procedimiento de optimización con el criterio de mínimos cuadrados. Se ha introducido una nueva contribución relacionada con la formación de siliciuro de titanio en la intercara en cada uno de los espectros, denominándolas Ti^{Si} y Si^{Ti} , respectivamente [33]. Los espectros de la Figura 3. 2 de la banda Ti 2p y Si 2p pueden reproducirse utilizando contribuciones con los parámetros dados en la Tabla 3. 1, donde se encuentran sus energías de enlace (BE), separación entre picos (sos), anchura a media altura de la banda (w) y la relación de áreas entre los picos del doblete Ti 2p (R). Estos valores están en buen acuerdo con los encontrados en la literatura [33-34]. Para el ajuste de los espectros, se ha dejado como único parámetro de ajuste la altura de los picos, manteniendo los parámetros que aparecen en la Tabla 3. 1 fijos.

Tabla 3. 1: Energía de enlace (BE), separación entre picos (sos), anchura de la banda (w) y relación de áreas entre picos (R) utilizados en las bandas $Ti\ 2p$ y $Si\ 2p$

Banda	BE (eV)	sos (eV)	w (eV)	R
Ti^0	453.9	6.1	0.9	2.0
Ti^{Si}	454.0	6.0	0.9	2.0
Si^0	99.4		1.2	
Si^{Ti}	98.6		1.6	

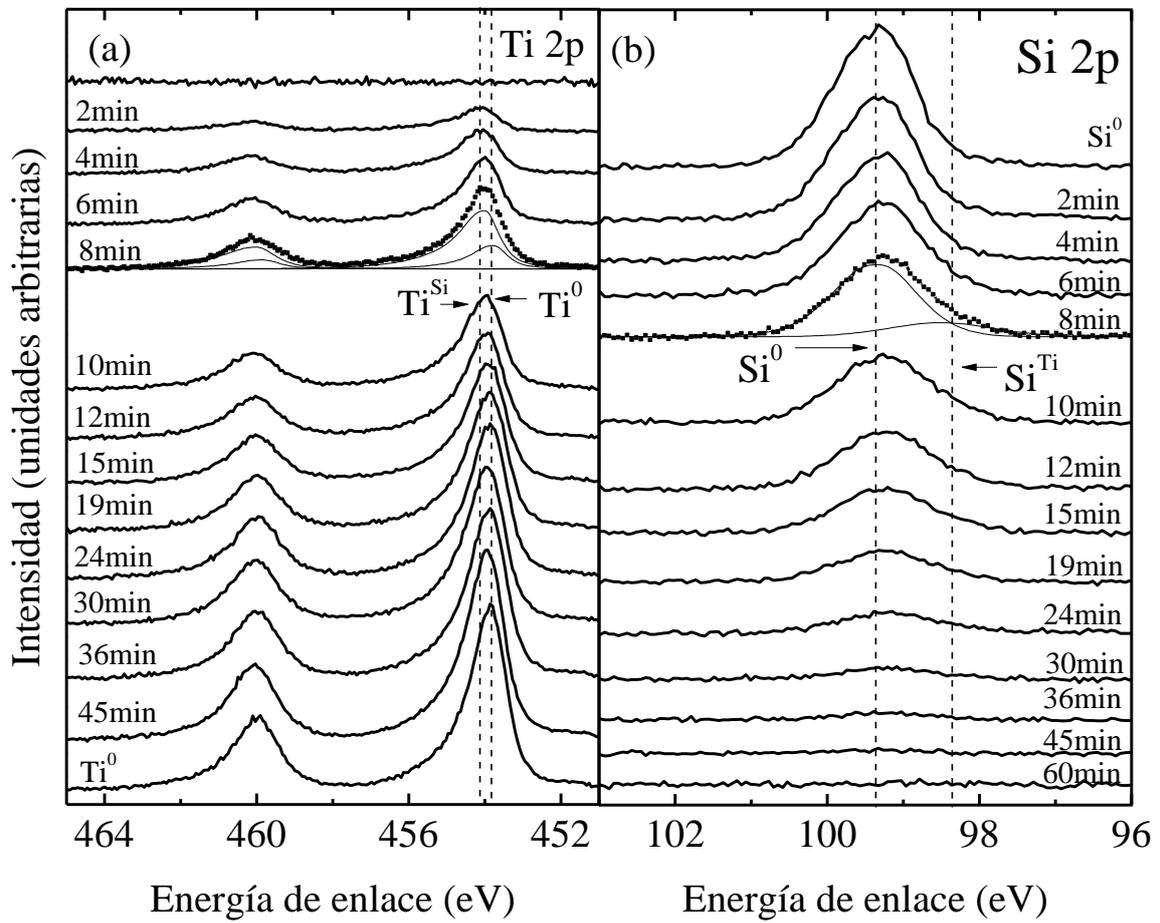


Figura 3. 2: Espectros XPS medidos durante la evaporación de Ti sobre Si (100).
(a) Banda $Ti\ 2p$. (b) Banda $Si\ 2p$

En la Figura 3. 3 se muestra la evolución de las componentes Ti^0 , Si^0 , Ti^{Si} y Si^{Ti} en función del tiempo de evaporación de Ti. La Figura 3. 2 y la Figura 3. 3 son consistentes con el modelo de crecimiento de titanio sobre silicio en dos etapas propuesto por C. Palacio *et al.* [35]. Según este modelo, en la primera etapa se forma una capa uniforme de 4 monocapas (4ML \approx 1 nm) de siliciuro de titanio, $TiSi_x$ seguida de una monocapa de Ti metálico y el crecimiento de islas de Ti metálico (7 ML de espesor) sobre la capa de $TiSi_x$ previamente formada (mecanismo Stranki - Krastonov) [33].

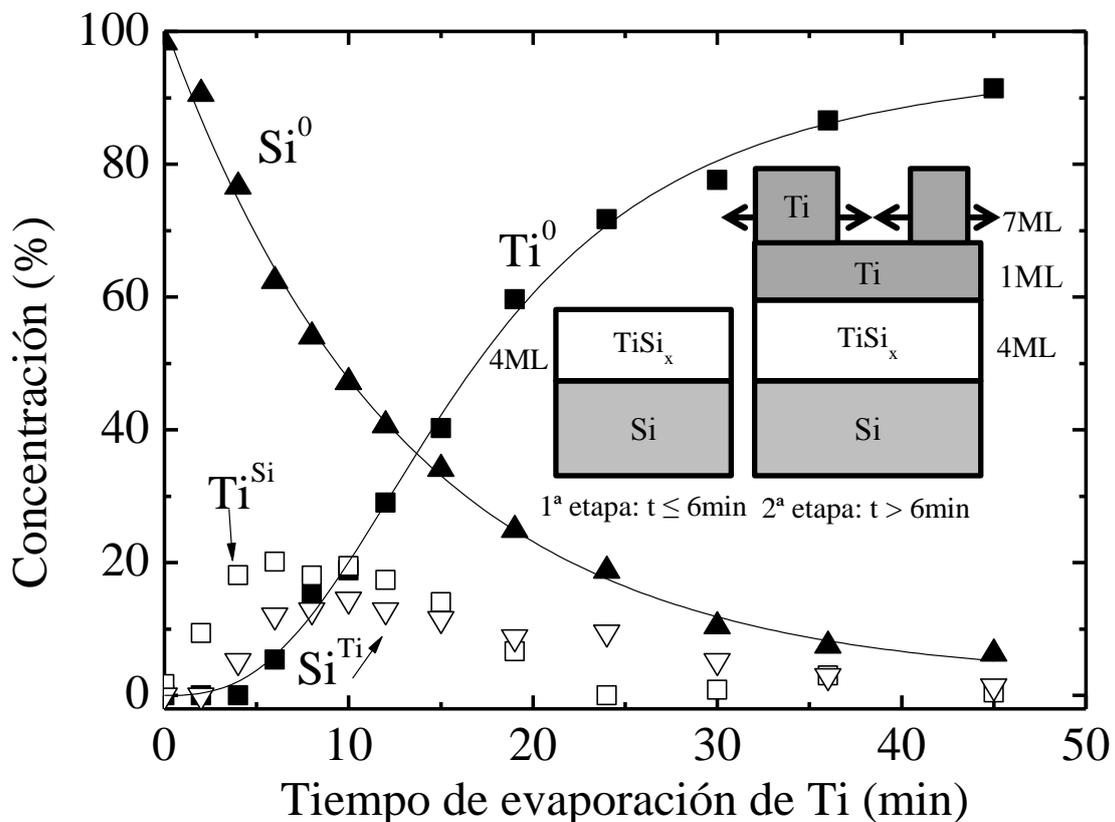


Figura 3. 3: Concentración de las componentes Ti^0 , Si^0 , Ti^{Si} y Si^{Ti} en función del tiempo de evaporación de Ti. En el inserto se muestran las dos etapas del modelo de crecimiento de la intercara Ti/Si.

3.1.2. Oxidación de la intercara Ti/Si por exposición a oxígeno

Una vez estudiada la formación de la intercara Ti/Si, se han realizado oxidaciones de las dos etapas de crecimiento, y de los patrones de Ti y Si por exposición a una atmosfera de oxígeno. La Figura 3. 4 muestra la evolución de las

concentraciones de O, Ti y Si en función de la dosis de oxígeno, expresada en Langmuir ($1L = 10^{-6}$ torr·s), en cuatro situaciones distintas: (a) 0 min, es decir, el patrón de Si, (b) primera etapa de crecimiento con 2 min de evaporación de Ti, (c) segunda etapa de crecimiento con 20 min de evaporación de Ti y (d) $t \rightarrow \infty$, es decir, el patrón de Ti. Como se puede observar, la evolución de las concentraciones depende del tiempo de evaporación, de manera que la saturación de las concentraciones se alcanza para dosis de oxígeno más bajas a medida que aumenta el tiempo de evaporación, o lo que es lo mismo, la cantidad de Ti. Además, la concentración de oxígeno también aumenta con el tiempo de evaporación de Ti. Este comportamiento puede atribuirse al efecto catalítico del Ti en la reactividad del sustrato, indicando su habilidad para disociar las moléculas O_2 y transformarlas en oxígeno atómico, que es mucho más reactivo, tal y como mostraron S. Valeri *et al.* en el estudio del sistema Ti/Ni [36].

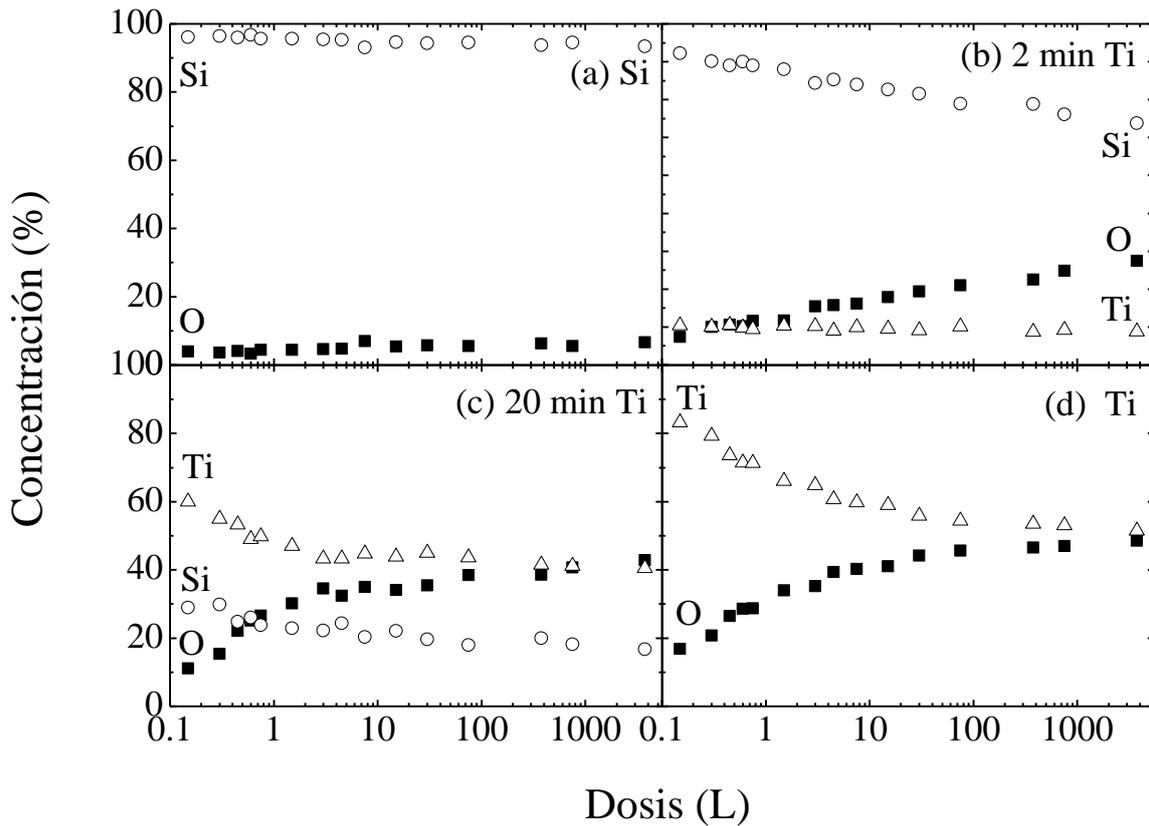


Figura 3. 4: Evolución de la concentración de O, Si y Ti a distintos tiempos de evaporación de Ti: (a) Si (0min), (b) 2min, (c) 20min, (d) Ti ($t \rightarrow \infty$)

Para caracterizar la capa de óxido formada, se han medido las bandas Ti 2p, Si 2p y O 1s mediante XPS para distintos tiempos de evaporación de Ti y posterior exposición a 3750 L de oxígeno. Dichas bandas se encuentran en la Figura 3. 5 tras la sustracción del fondo utilizando el método Shirley [32].

Las componentes necesarias para reproducir la banda Ti 2p dependen de la etapa de crecimiento del Ti sobre el sustrato de Si, como muestran los espectros de la Figura 3. 5. Para la primera etapa de crecimiento ($t < 6$ min), son necesarias seis componentes para reproducir la banda Ti 2p con exactitud. Estas componentes corresponden al siliciuro, Ti^{Si} , a todos los subóxidos del titanio, Ti^{1+} , Ti^{2+} , Ti^{3+} y Ti^{4+} , y al óxido mixto formado, Ti^{x+} (esta hipótesis se discutirá más adelante). Las superficies correspondientes a la segunda etapa de crecimiento ($t > 6$ min) sólo necesitan cinco contribuciones, atribuidas al Ti metálico, Ti^0 , y los subóxidos Ti^{1+} , Ti^{2+} , Ti^{3+} y Ti^{4+} . En esta etapa no fue posible distinguir entre Ti^0 and Ti^{Si} , por lo que sólo se utilizó una banda a 454.0 eV.

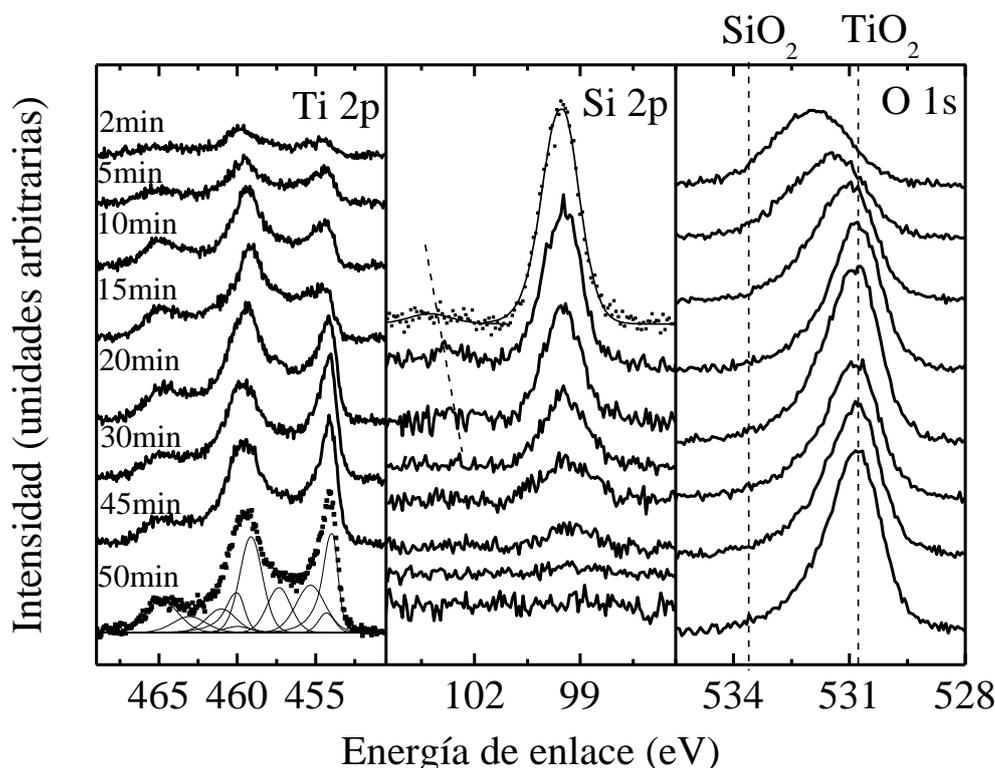


Figura 3. 5: Espectros XPS de las bandas Ti 2p, Si 2p y O 1s de distintos tiempos de evaporación de Ti tras una exposición a 3750 L

Las energías de enlace de la banda Ti 2p_{3/2}, *BE*, la separación entre los dos picos del doblete, *sos*, las anchuras a media altura, *w*, y la relación de áreas de las bandas Ti 2p_{3/2}/ Ti 2p_{1/2}, *R*, de los estados de oxidación encontrados vienen dados en la Tabla 3. 2, en buen acuerdo con los valores que se pueden encontrar en la literatura [33-34,37]. El ajuste de las bandas se ha realizado manteniendo fijos los valores encontrados en las Tabla 3. 1 y Tabla 3. 2, y dejando como único parámetro de ajuste las alturas de los picos.

Tabla 3. 2: Parámetros utilizados para la deconvolución de la banda Ti 2p tras la oxidación

Banda	BE (eV)	sos (eV)	w_{3/2} (eV)	w_{1/2} (eV)	R
Ti ¹⁺	454.5±0.1	5.7	1.0	2.0	2.0
Ti ²⁺	455.5±0.1	5.7	2.0	2.4	2.0
Ti ³⁺	457.4±0.1	5.7	2.0	2.5	2.0
Ti ⁴⁺	459.2±0.2	5.7	2.0	2.5	2.0
Ti ^{x+}	460.1±0.2	6.2	2.0	2.5	2.0

La banda Si 2p de la Figura 3. 5 presenta su pico principal a una energía de 99.4 eV, correspondiente a Si⁰, y una pequeña estructura en el lado de mayor energía de enlace. Esta segunda contribución sufre un corrimiento químico desde una energía de enlace de 103.2 eV hasta aproximadamente 102.4 eV a medida que el tiempo de evaporación de Ti aumenta. Finalmente, desaparece para superficies que corresponden a la segunda etapa de crecimiento. Asimismo, la banda O 1s presenta siempre energías de enlace comprendidas entre la del TiO₂ [38] y la del SiO₂ (ver línea de trazos), con una diferencia de energías de 3 eV entre sí [8]. Resumiendo, la energía de enlace de la banda Si 2p para este nuevo compuesto está por debajo de la del SiO₂ mientras que la energía de enlace de la banda Ti 2p para su mayor estado de oxidación, Ti^{x+}, está por encima de la del TiO₂. En el caso de la banda O 1s, la energía de enlace se encuentra comprendida entre la del SiO₂ y la del TiO₂, indicando que los enlaces Ti-O son más iónicos y los Si-O más covalentes que en los óxidos puros. Según T. L. Barr [39], este comportamiento puede atribuirse a la formación de un óxido mixto Ti-O-Si en lugar de la mezcla de fases de óxidos individuales. Además, hay que destacar que la banda O 1s puede reproducirse utilizando dos bandas, la primera situada a 530.6 eV y la segunda a 532.3 eV, que corresponden a los enlaces O-Ti y Ti-O-Si, respectivamente, indicando que los enlaces O-Si no se detectan en esta serie de medidas.

Para obtener más información sobre la composición y morfología de la película de óxido formada se han realizado medidas ARXPS. La Figura 3. 6 muestra la evolución de las bandas O 1s, Si 2p y Ti 2p al variar el ángulo de emisión entre 0° y 70° tras evaporar Ti durante 2 minutos y exponer después la superficie a 3750 L de oxígeno. En la Figura 3. 7 se muestra la misma evolución en la segunda etapa de crecimiento, es decir, tras 20 minutos de evaporación de Ti. Como se mencionó anteriormente, la banda O 1s depende fuertemente de la etapa de crecimiento que se esté analizando. Para la primera etapa, la banda O 1s tiene una energía de enlace comprendida entre las del SiO_2 y la del TiO_2 , marcadas con línea de puntos en la figura. Por otro lado, en la segunda etapa de crecimiento, la banda O 1s se encuentra prácticamente a la energía de enlace correspondiente al TiO_2 .

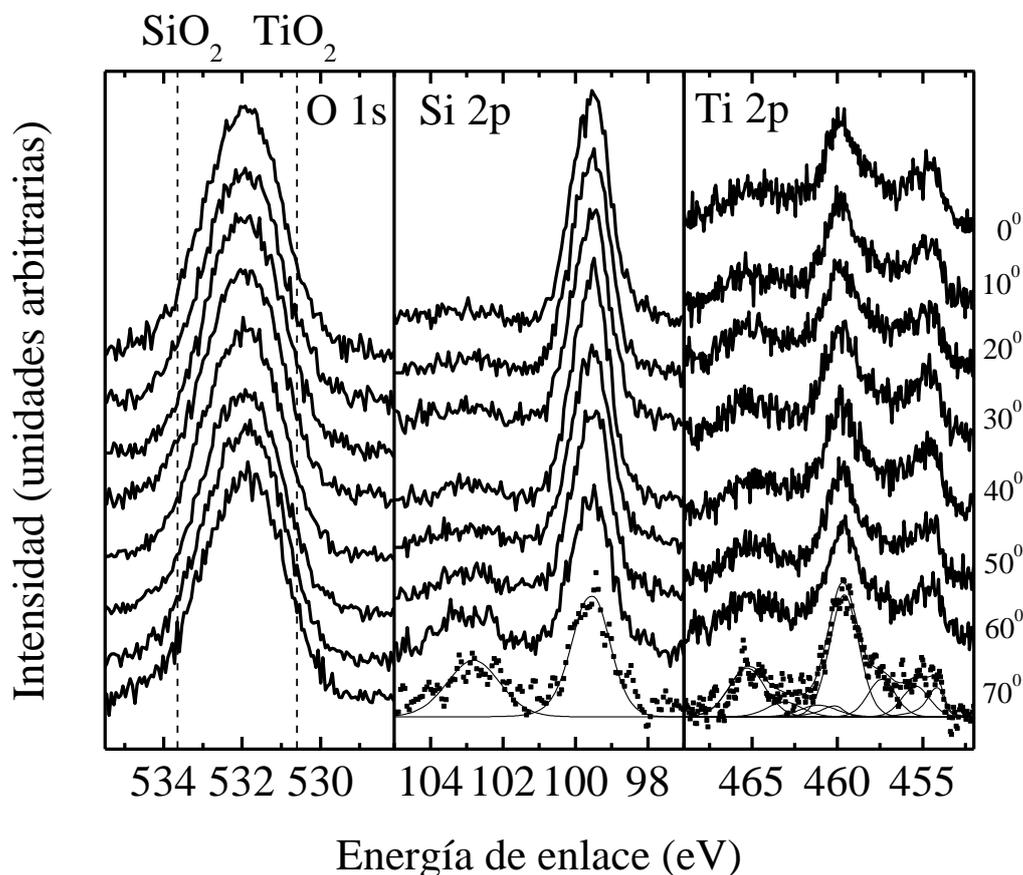


Figura 3. 6: Medidas ARXPS realizadas tras 2 minutos de evaporación de titanio y exposición a 3750 L de oxígeno

Asimismo, merece la pena destacar que en la primera etapa (Figura 3. 6), la banda Si 2p presenta una contribución adicional en torno a 103.0 eV, que aumenta a

medida que aumenta el ángulo de emisión. Esta contribución está relacionada con la formación de enlaces Ti-O-Si ya que su energía es siempre menor que la energía de enlace de la banda del Si 2p en el SiO₂. Esta banda desaparece por completo en la segunda etapa (Figura 3. 7).

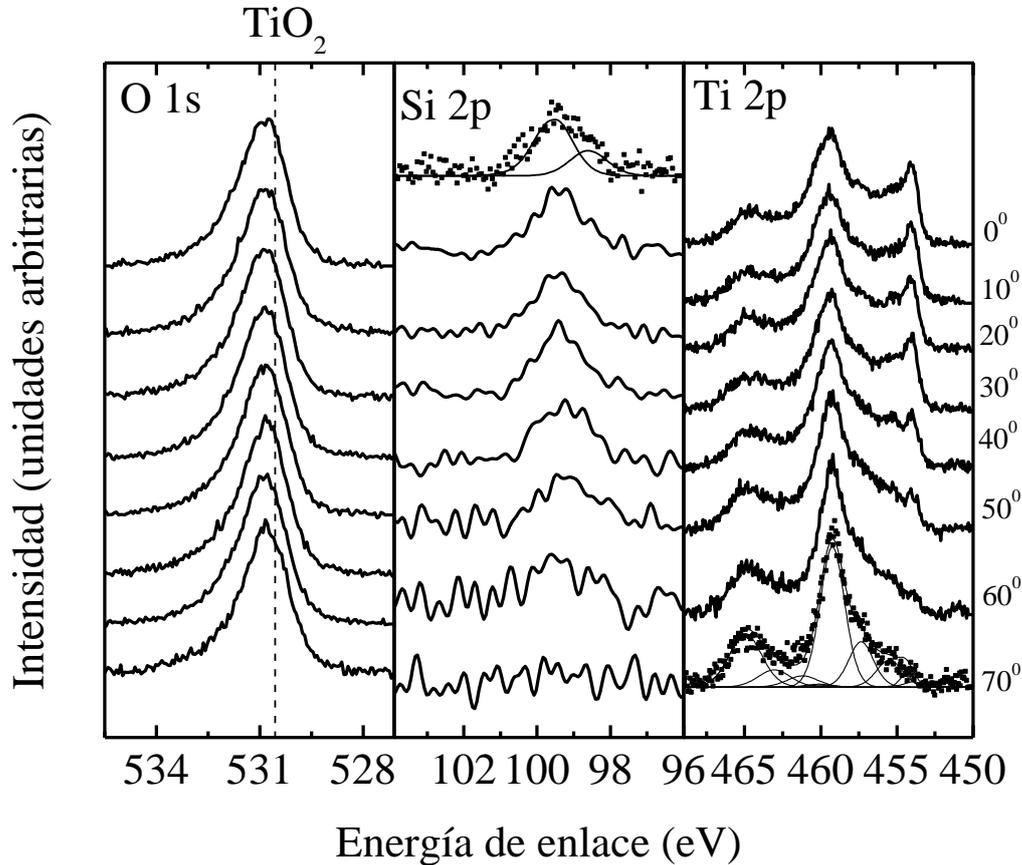


Figura 3. 7: Medidas ARXPS realizadas tras 20 minutos de evaporación de titanio y exposición a 3750L de oxígeno

La banda Ti 2p es distinta en cada etapa de crecimiento del Ti sobre Si, ya que, como se mencionó anteriormente, en la primera etapa son necesarias seis contribuciones para reproducir la banda con exactitud mientras que en la segunda etapa son necesarias únicamente cinco. Este hecho es especialmente notable a un ángulo de emisión de 70°. La diferencia puede verse claramente en la Figura 3. 8. En ella están representadas la banda Ti 2p correspondientes a 2 minutos y 20 minutos de deposición de Ti para un ángulo de emisión de 70° después de filtrar los espectros con una ventana Blackman de 13 puntos, y utilizar técnicas de FFT [40]. El espectro correspondiente a la segunda etapa de crecimiento puede ajustarse usando las bandas: Ti⁰, Ti¹⁺, Ti²⁺, Ti³⁺ y Ti⁴⁺ (ver

Tabla 3. 1 y Tabla 3. 2). Sin embargo, el espectro correspondiente a la primera etapa sufre un corrimiento químico hacia el lado de alta energía de enlace, indicando así la existencia de una nueva contribución, Ti^{x+} (ver Tabla 3. 2), relacionada con la formación de enlaces Ti-O-Si en la superficie de la muestra.

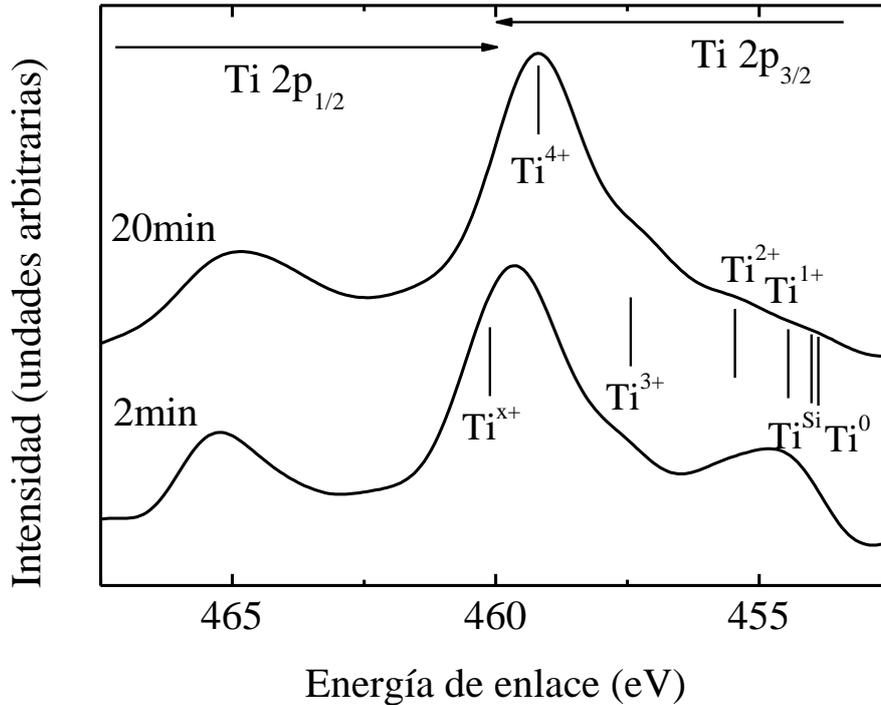


Figura 3. 8: Banda Ti 2p medida a 70° para la primera y la segunda etapa de crecimiento del Ti tras 3750L. Los espectros han sido suavizados, y los estados de oxidación están marcados con líneas

Se han deconvolucionado los espectros de la Figura 3. 6 y de la Figura 3. 7. A partir de los resultados, se han establecido relaciones entre las intensidades obtenidas para así poder conocer la distribución de las especies dentro de la capa de óxido. La Figura 3. 9 (a) muestra las relaciones entre las intensidades $[Ti^{3+}+Ti^{2+}+Ti^{1+}+Ti^{Si}]/Si^0$, $[Ti^{x+}+Si^{x+}]/[Ti^{4+}+Ti^{3+}+Ti^{2+}+Ti^{1+}+Ti^{Si}]$ y $[Ti^{4+}]/[Ti^{3+}+Ti^{2+}+Ti^{1+}+Ti^{Si}]$, en función del ángulo de emisión para la primera etapa. La Figura 3. 10 (a) muestra las variaciones de las relaciones $[Ti^{4+}+Ti^{3+}+Ti^{2+}+Ti^{1+}+Ti^0]/[Si^0+Si^{Ti}]$, $[Ti^{4+}]/[Ti^{3+}+Ti^{2+}+Ti^{1+}+Ti^0]$ y $[Ti^{4+}+Ti^{3+}+Ti^{2+}+Ti^{1+}]/Ti^0$ para la oxidación de la segunda etapa de crecimiento de la intercara Ti/Si. Con esta información se pueden esbozar dos modelos sencillos distintos para la distribución en profundidad de las especies en cada una de las etapas. Para la intercara correspondiente a la oxidación de la primera etapa de crecimiento, el resultado

es consistente con el esquema mostrado en la Figura 3. 9 (b) que muestra una capa de óxido mixto Ti-O-Si, otra de TiO₂, otra con una mezcla de subóxidos y Ti^{Si}, y el sustrato de Si, cuando nos movemos desde la superficie al sustrato. En la segunda etapa no se forma óxido mixto, y el resultado puede modelarse según la secuencia TiO₂, subóxidos de Ti, Ti metálico y una combinación de Si⁰ + Si^{Ti}, tal y como muestra el esquema de la Figura 3. 10 (b). Obviamente, estos modelos son ideales y una situación más realista implicaría gradientes de concentración en lugar de capas abruptas.

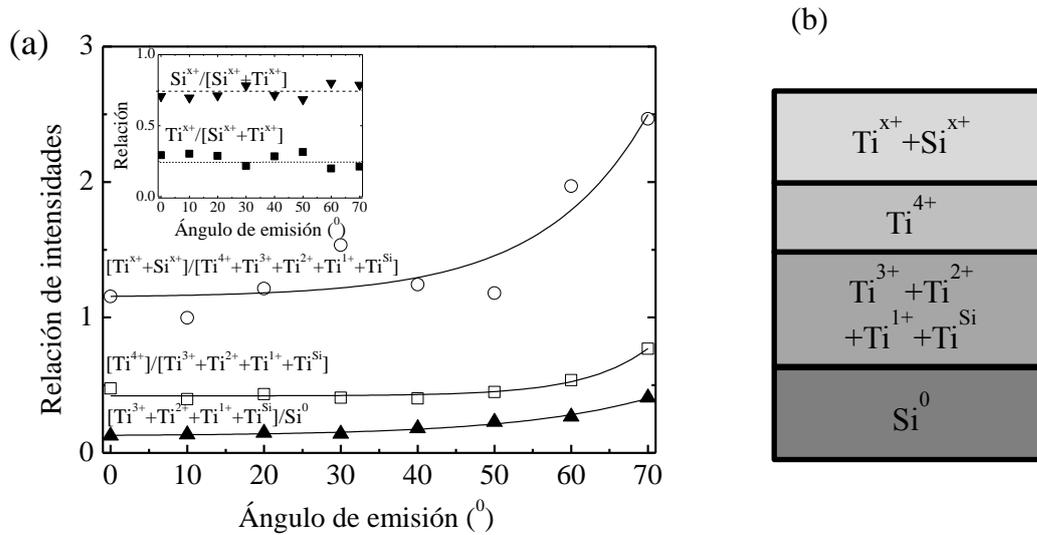


Figura 3. 9: (a) Variaciones de las relaciones entre intensidades en función del ángulo de emisión tras la exposición a 3750 L de 2 minutos de evaporación de Ti. (b) Esquema de distribuciones en profundidad.

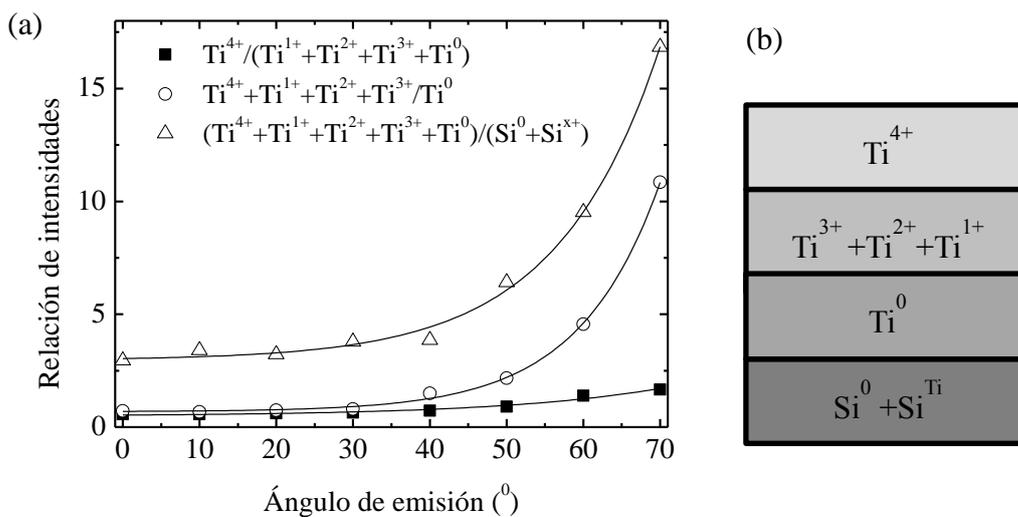


Figura 3. 10: (a) Variaciones de las relaciones entre intensidades en función del ángulo de emisión tras la exposición a 3750 L de 20 minutos de evaporación de Ti. (b) Esquema de distribuciones en profundidad.

3.1.3. Bombardeo de la intercara Ti/Si con O_2^+ a baja energía

Antes de realizar el bombardeo de la intercara Ti/Si, se evaporó una capa de Ti de 9 nm de espesor de forma que posteriormente no se detectó el Si del sustrato mediante XPS. Una vez evaporado el Ti, se bombardea la muestra utilizando iones de O_2^+ a 3 keV e incidencia normal. La Figura 3. 11 muestra la evolución de las bandas O 1s, Ti 2p y Si 2p en función de la energía de enlace para distintos tiempos de bombardeo, t_B , hasta 520 minutos (fluencia de $O_2^+ = 3.8 \times 10^{18}$ ions/cm²) después de sustraer el fondo con el método Shirley [32]. Para tiempos $t_B < 40$ min no se detecta Si mediante XPS, y el Ti permanece completamente oxidado por el bombardeo con iones O_2^+ , presentando la banda Ti 2p_{3/2} a 459.1 eV, energía de enlace correspondiente al Ti₂O [33, 35, 41]. En esta etapa, la banda O 1s muestra un pico a 530.5 eV, que se atribuye a los enlaces O-Ti, en buen acuerdo con los valores encontrados en la literatura [38]. Para tiempos mayores que 40 minutos, a medida que la fluencia aumenta, la banda Si 2p aparece a energías en torno a 103.7 eV, 0.5 eV por debajo de la energía de enlace del dióxido de silicio (104.2 eV) [42]. De manera simultánea, aparece un hombro en el lado de alta energía de la banda O 1s sin observarse cambios significativos en la banda Ti 2p, por lo que esta nueva contribución está relacionada con la aparición del Si. Al continuar incrementando el tiempo de bombardeo, o lo que es equivalente, la fluencia, la banda Si 2p se desplaza hacia energías de enlace mayores hasta alcanzar un valor máximo de 104.2 eV, correspondiente al SiO₂ [42]. Además, la banda Ti 2p se atenúa y aumenta su anchura ($w = 2.3$ eV), indicando la presencia de nuevas contribuciones en dicha banda. Al realizar la deconvolución, la banda Ti 2p puede reproducirse utilizando dos dobletes (Figura 3. 11, abajo). El primer doblete presenta su contribución Ti 2p_{3/2} a 459.1 eV correspondiente al TiO₂ (especies Ti⁴⁺) [33, 35], mientras que el segundo doblete está a 460.1 eV, y puede atribuirse a la formación de un óxido mixto Ti-O-Si (especies Ti^{x+}) [30, 43-44]. La diferencia entre la energía de enlace del Ti⁴⁺ y el Ti^{x+} está relacionada con la diferencia de número de coordinación existente entre el óxido puro y el óxido mixto. El pico de menor energía de enlace, Ti⁴⁺, corresponde a una coordinación octaédrica, mientras que el de mayor energía de enlace, Ti^{x+}, a una coordinación tetraédrica. La disminución en el número de coordinación es responsable del aumento de potencial interatómico, lo que conduce al corrimiento químico observado.

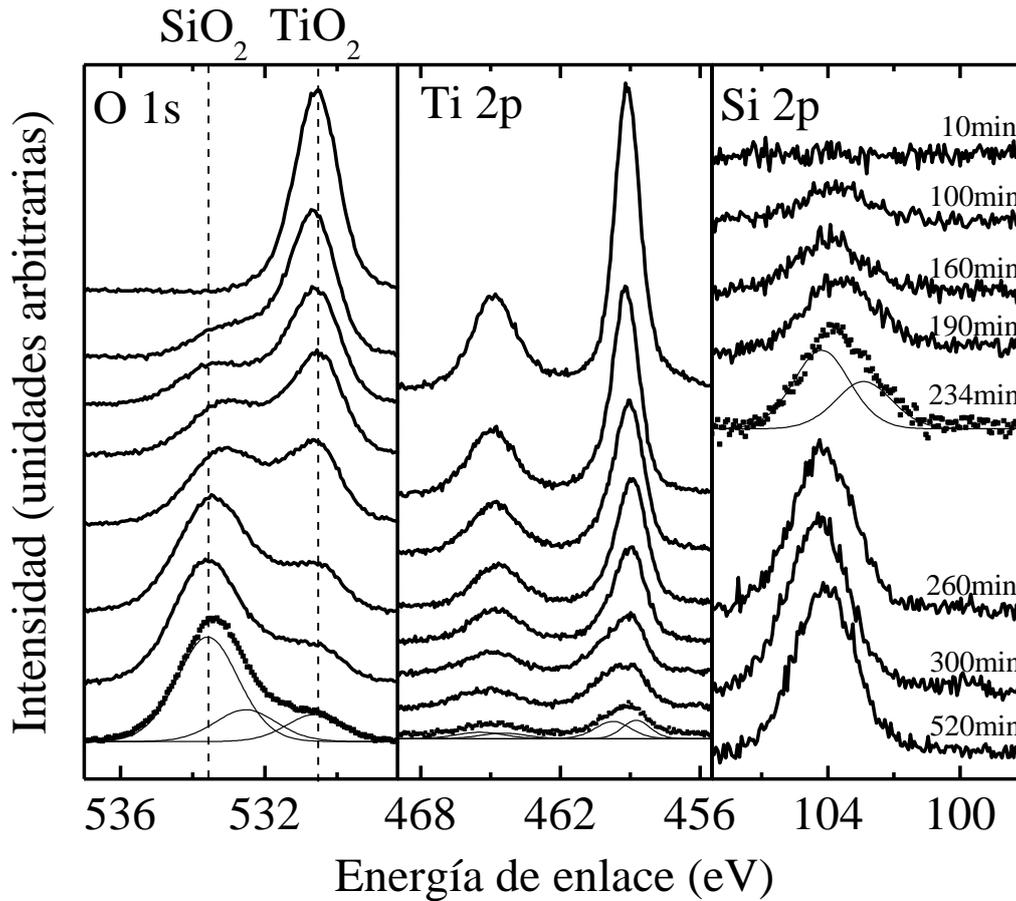


Figura 3. 11: Espectros XPS de las bandas O 1s, Ti 2p y Si 2p medidos durante el bombardeo con O_2^+ de la intercara Ti/Si

En el caso de la banda O 1s son necesarias tres contribuciones distintas para reproducir correctamente la banda. Estas tres componentes tienen forma Gaussiana-Lorentziana simétrica y se encuentran a 530.5 ± 0.1 eV, 532.3 ± 0.2 eV y 533.4 ± 0.2 eV, respectivamente. Como se indicó anteriormente, la banda a 530.5 eV es la única presente para tiempos de bombardeo inferiores a 40 minutos, y se atribuye a los enlaces O-Ti. Al incrementar el tiempo de bombardeo, t_B , la intensidad de la banda a 532.3 eV aumenta hasta alcanzar su valor máximo y disminuir de nuevo. La banda a 533.4 eV es la contribución dominante para tiempos $t_B > 520$ minutos (fluencia $> 3.8 \times 10^{18}$ ions/cm²), indicando que está relacionada con los enlaces O-Si. Ya que la intensidad de la banda situada a 532.3 eV alcanza su máximo en la intercara Ti/Si, como se verá a continuación, parece razonable atribuirla a enlaces Ti-O-Si [45-46], en buen acuerdo con los resultados descritos anteriormente para la banda Ti 2p.

Como se mencionó anteriormente, las bandas Si 2p y Ti 2p sufren un corrimiento químico durante el bombardeo. Para el óxido mixto, la banda Si 2p presenta una energía de enlace menor que la del SiO₂, indicando que los enlaces Si-O son más covalentes en el óxido mixto que en el óxido puro. Por otro lado, la banda Ti 2p muestra el comportamiento contrario, siendo su energía de enlace mayor en el caso del óxido mixto. Este hecho indica que los enlaces Ti-O son más iónicos en el caso del óxido mixto que en el TiO₂, en concordancia con los modelos de covalencia-ionicidad previamente propuestos [39, 47].

La Figura 3. 12 (a) muestra la evolución de las concentraciones relacionadas con las tres componentes de la banda O 1s en función del tiempo de bombardeo con iones O₂⁺ hasta 520 min (fluencia = 3.8×10¹⁸ ion/cm²). Por su parte, la Figura 3. 12 (b) muestra la evolución paralela de las concentraciones Ti⁴⁺, Si⁴⁺ y Si^{x+}. Las concentraciones se calcularon a partir de las medidas XPS y la ayuda de la ecuación (2. 10), donde $S_O = 2.85$, $S_{Ti} = 7.9$ y $S_{Si} = 0.865$ son los factores de sensibilidad para O, Ti y Si, respectivamente [48]. Como puede observarse, para $t_B < 40$ min, el TiO₂ se forma rápidamente, a la vez que es erosionado como consecuencia del bombardeo. Pasados 40 minutos, además de la componente O-Ti, aparecen las especies O-Si y Ti-O-Si en la superficie. La Figura 3. 12 (a) muestra como la contribución de oxígeno relacionada con el óxido mixto Ti-O-Si alcanza su máximo en la intercara Ti/Si, para disminuir suavemente a medida que aumenta el tiempo.

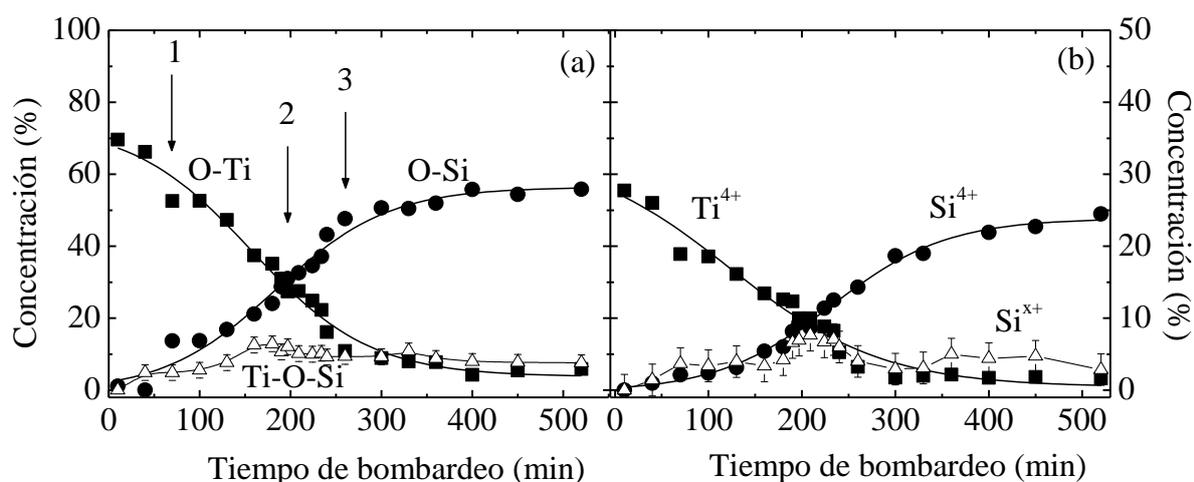


Figura 3. 12: Concentración atómica de las diferentes especies formadas durante el bombardeo de la intercara Ti/Si en función del tiempo de bombardeo de O₂⁺. (a) O-Ti, O-Si y Ti-O-Si. (b) Ti⁴⁺, Si⁴⁺ y Si^{x+}. Los puntos 1, 2, y 3 corresponden con puntos antes, dentro y después de la intercara.

Como señalan Littmark y Hofer [49], el mezclado provocado por los átomos retrodispersados debido a la transferencia de energía cinética a los átomos del blanco en colisiones inelásticas es uno de los mecanismos de mezclado más importante producido durante el bombardeo iónico a baja energía (< 20 keV). Las retrodispersiones generadas en los procesos de colisión en cascada producen el llamado mezclado en cascada y son los responsables principales de la forma de las intercaras bombardeadas. Los modelos de mezclado en cascada predicen un perfil con forma gaussiana y pronunciada asimetría para un marcador con perfil abrupto enterrado a una profundidad específica. Según Littmark y Hofer, para el sistema $O_2^+ \rightarrow Si$, la incorporación de los iones implantados causa un fuerte ensanchamiento del perfil calculado cuando se representa en función de la profundidad de erosión, o de manera equivalente, del tiempo de bombardeo. La Figura 3. 13 muestra la concentración calculada (perfil aparente), usando el modelo de mezclado en cascada desarrollado por Littmark y Hofer, en función del espesor erosionado para un marcador de Si de 1 nm de espesor enterrado a una profundidad de 19 nm (perfil verdadero) tras el bombardeo con O_2^+ a 2 keV e incidencia normal. Como se puede observar, el perfil aparente presenta una fuerte asimetría, un claro ensanchamiento (anchura a media altura (FWHM) = 7 nm) y un desplazamiento hacia la superficie. Esto explica la rápida aparición de las contribuciones relacionadas con el Si en la Figura 3. 12. El sistemas Ti/Si aquí utilizado puede considerarse un marcador semi-infinito de Si enterrado a una profundidad dada por el espesor de la capa de Ti, y por tanto, el perfil medido para el Si debería ser una superposición de perfiles con forma Gaussiana, o lo que es lo mismo, una función error, siendo la intercara Ti/Si original el punto en que las especies relacionadas con el Si alcanzan la mitad de su valor máximo. Como el proyectil utilizado es un ion reactivo, también se produce la reacción química que provoca la formación de TiO_2 desde el comienzo del bombardeo, así como de SiO_2 , que es la especie predominante a altas fluencias. Merece la pena destacar el hecho de que la formación de óxido mixto alcanza su valor máximo justo en la intercara. Finalmente, debe señalarse que, de acuerdo con el modelo de crecimiento de Ti sobre Si desarrollado anteriormente, la anchura verdadera de la intercara Ti/Si es de $4ML \sim 1$ nm, mientras que la anchura del perfil experimental medido, que corresponde a la diferencia de profundidades entre el 84% y el 16% [50] del valor máximo medido para la intensidad de la señal de Si^{4+} en la Figura 3. 12, es 9.9 nm (asumiendo como velocidad de erosión 0.05 nm/min). Estos valores comparan bastante bien con los

resultados del modelo del mezclado en cascada de Littmark y Hofer, apuntando a que este proceso es el responsable de la formación de óxido mixto Ti-O-Si en la intercara.

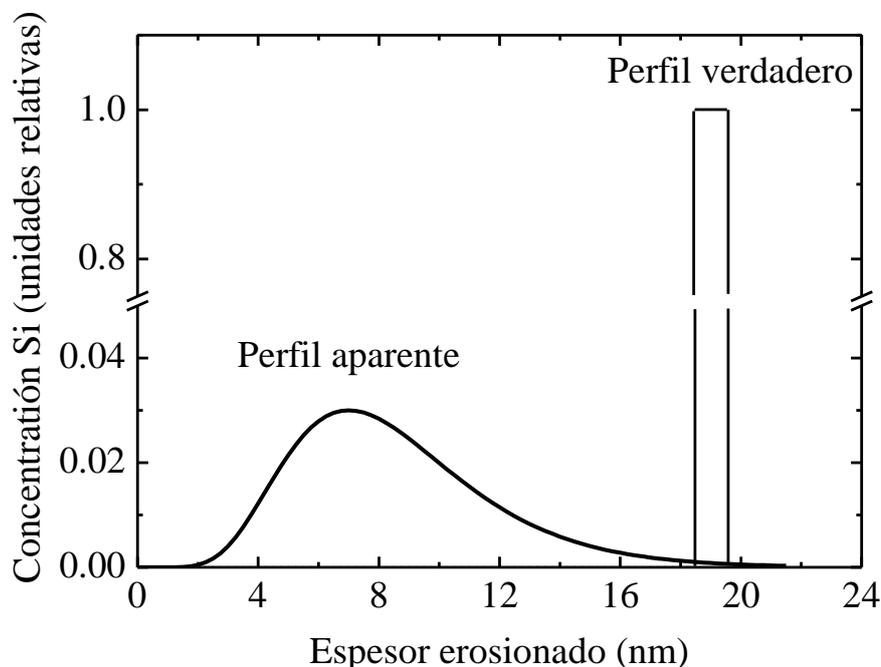


Figura 3. 13: Perfil verdadero y aparente de un marcador de Si de 1 nm enterrado a 19 nm. El perfil aparente se ha calculado según el modelo de Littmark y Hofer [49]

La Figura 3. 14 muestra la evolución de la banda de valencia, medida por UPS usando la línea He I ($h\nu = 21.2$ eV), en función de la energía de enlace para distintos tiempos de bombardeo de la intercara Ti/Si. Los espectros señalados como SiO₂ y TiO₂ corresponden a óxidos puros obtenidos por bombardeo con O₂⁺ de una superficie de Si (1 0 0) limpia y Ti recién evaporado, respectivamente. Estos espectros servirán de referencia.

La referencia de TiO₂ muestra tres picos a 4.2 eV, 5.2 eV y 6.8 eV, etiquetados como 1, 2 y 3 en la Figura 3. 14. Según Fleming *et al.* [51], el pico a 4.2 eV se puede atribuir a los estados no enlazantes O 2p de la parte superior de la banda de valencia, y los picos a 5.2 eV y 6.8 eV se pueden asignar a estados enlazantes π y σ de los estados Ti d y O 2p, respectivamente. El espectro de referencia SiO₂ también muestra tres picos (4-6) a 8.6 eV, 10.5 eV y 12.8 eV. Los dos primeros picos se pueden atribuir al

solapamiento de dos estados no enlazantes del orbital O p, mientras que el tercero se atribuye a los estados enlazantes Si 2p-O [52].

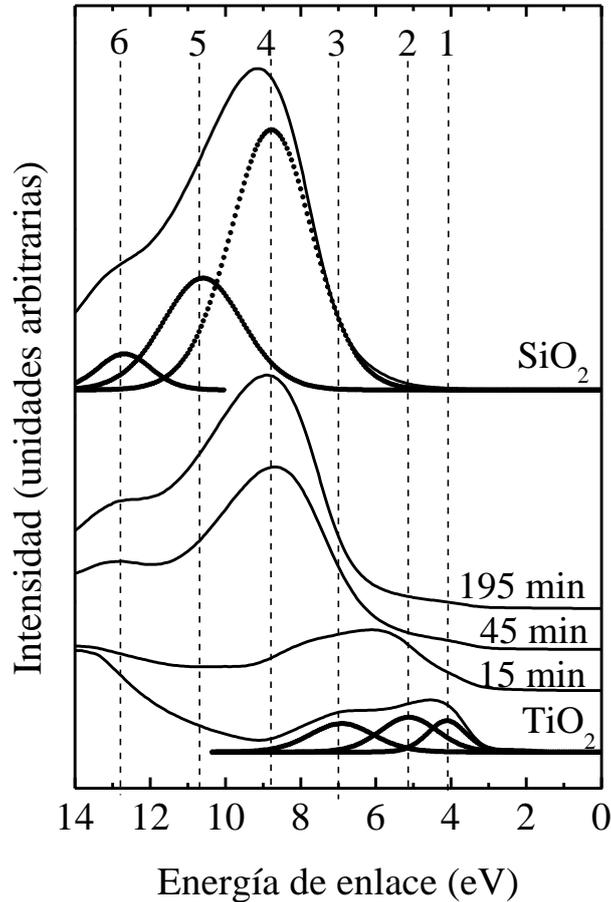


Figura 3. 14: Banda de valencia medida por UPS durante el bombardeo de la intercara Ti/Si con O_2^+ para diferentes tiempos de bombardeo. Los espectros de referencia SiO_2 y TiO_2 están incluidos en la figura. Los números 1-6 muestran las energías de los estados encontrados en las bandas

Cabe destacar que el borde de la banda de valencia, definido por la intersección entre la extrapolación lineal de la parte superior de la banda de valencia y la línea base horizontal, sufre un corrimiento entre los 3 eV del borde de la banda de valencia del TiO_2 y los 6 eV de la del SiO_2 (Figura 3. 15). Esta variación del borde de la banda se relaciona directamente con una variación en la energía de la banda prohibida [53], y, por tanto, es responsable de las propiedades electrónicas, dieléctricas y ópticas del material [25]. Conviene indicar que el TiO_2 es un semiconductor de banda ancha con un ancho de la banda prohibida de 3.2 eV y el SiO_2 es un aislante con un ancho de banda de

banda prohibida de $\sim 8\text{eV}$. Mejías *et al.* [53] encontraron durante la deposición de capas muy finas de TiO_2 sobre distintos sustratos (SiO_2 , MgO , Ag) que la magnitud del ancho de la banda prohibida del TiO_2 , al igual que el corrimiento químico de la banda $\text{Ti } 2\text{p}$ y el parámetro Auger del Ti, dependen del cubrimiento y del sustrato, siendo el corrimiento del parámetro Auger y la energía de la banda prohibida del TiO_2 dos parámetros relacionados.

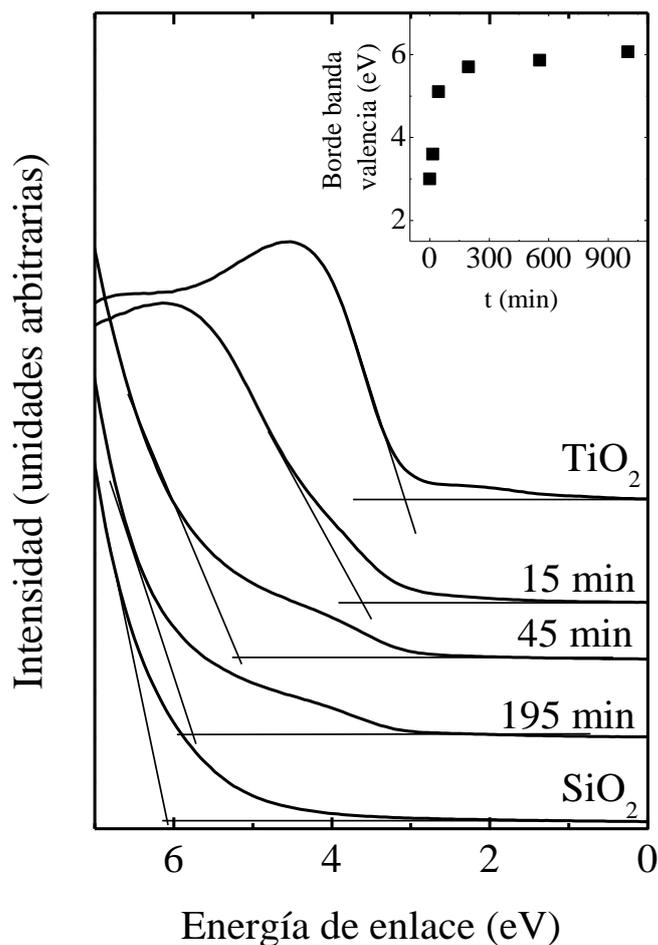


Figura 3. 15: Ampliación de la Figura 3. 14 entre 0 y 7 eV. En el inserto se muestra el corrimiento sufrido por el borde de la banda de valencia durante el bombardeo.

El análisis del borde $\text{Ti } L_{2,3}$ realizado por Green *et al.* [54] durante la implantación de Ti en SiO_2 muestra que a baja fluencia (bajo contenido de Ti) los iones de Ti presentan coordinación octaédrica, mientras que a alta fluencia de Ti (alto

contenido de Ti) domina la formación Ti^{4+} -O tetraédrico. Estas dos situaciones, alta y baja fluencia, comparten el máximo de la banda de valencia mientras que las muestras sometidas a alta fluencia muestran un mínimo de la banda de conducción mucho más bajo, de forma que la introducción de tetraedros de Ti lleva a la reducción del ancho de banda prohibida desde 8 eV para el SiO_2 a ~ 4 eV para las muestras implantadas con alta fluencia. Los resultados del inserto de la Figura 3. 15 muestran un comportamiento similar para el borde extrapolado de la banda de valencia, lo que indica un cambio en la coordinación local del Ti, de octaédrico a tetraédrico, al aumentar la fluencia de O_2^+ .

La información sobre la composición y la estructura del óxido formado se puede obtener a partir de las medidas ARXPS, realizando un perfil de concentraciones no destructivo (ver apartado 2.3.1). La Figura 3. 16 (a-c) muestra los espectros de las bandas Si 2p, O 1s y Ti 2p medidos a distintos ángulos de emisión en el rango $0^\circ - 70^\circ$, para diferentes tiempos de bombardeo, en concreto en los puntos 1, 2 y 3 del perfil de concentraciones de la Figura 3. 12 (a). Cabe destacar que el punto 2 de la Figura 3. 12 (a) corresponde a la intercara Ti/Si, donde la concentración de especies Ti-O-Si alcanza su valor máximo, y los puntos 1 y 3 corresponden a puntos que se encuentran a menor y mayor profundidad, respectivamente. Las Figura 3. 16 (a-c) muestran que el aumento del ángulo de emisión (i. e. mayor sensibilidad superficial) conlleva a un aumento relativo de la banda O 1s relacionado con las especies SiO_2 . Este hecho indica, tal y como se señaló anteriormente, que el bombardeo de la intercara Ti/Si con O_2^+ produce la segregación de Si a la superficie, en buen acuerdo con el modelo de mezclado en cascada desarrollado por Littmark and Hofer [49].

Además, los resultados de la Figura 3. 16 (b) y (c) claramente muestran una fuerte disminución en la intensidad de la banda Ti 2p a medida que el ángulo de emisión aumenta, desapareciendo prácticamente para un ángulo de emisión de 70° . Este resultado es consistente con la formación de una capa de SiO_2 en la superficie de la muestra bombardeada. Según Tanuma *et al.* [55], la longitud de atenuación de los fotoelectrones procedentes del nivel 2p del Ti es 1.76 nm si viajan a través de TiO_2 y 2.04 nm si lo hacen a través de SiO_2 . Esto proporciona un límite superior para el espesor de la capa superficial de SiO_2 en la superficie de la muestra bombardeada dado por $\sim 3(\lambda_{Ti}^{SiO_2} \cos 70) = 2.0 \text{ nm}$

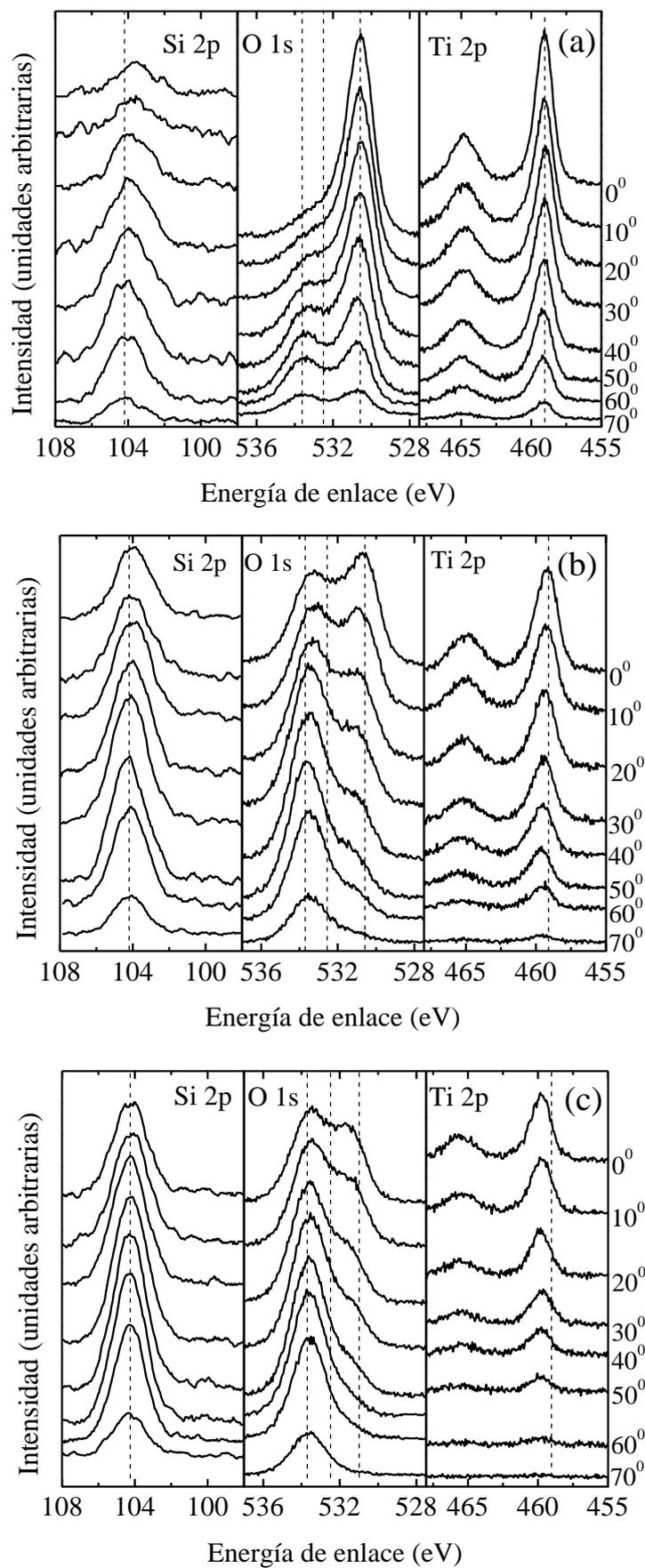


Figura 3. 16: Series ARXPS de la banda Si 2p, O 1s y Ti 2p medida: (a) antes de la intercara, (b) en la intercara, y (c) después de la intercara.

La Figura 3. 17 muestra la variación de la concentración de oxígeno de las tres componentes de la banda O 1s en función del ángulo de emisión tras realizar la deconvolución de la Figura 3. 16 (a), (b) y (c), respectivamente. Como puede observarse en todos los casos, la concentración relacionada con el SiO₂ aumenta al aumentar el ángulo de emisión, apoyando la hipótesis propuesta anteriormente de la formación de la capa de óxido SiO₂ sobre la superficie bombardeada.

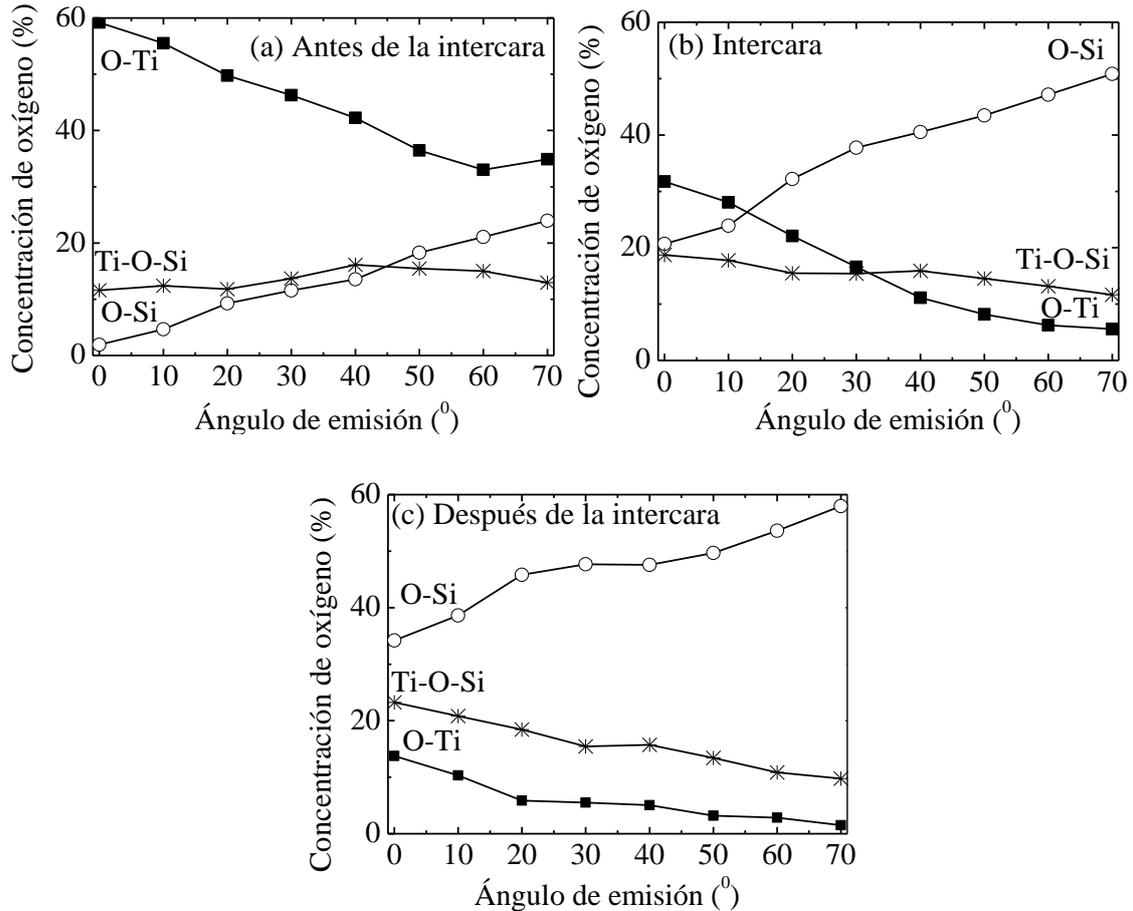


Figura 3. 17: Variación de la concentración de oxígeno relacionada con las tres componentes de la banda O 1s en función del ángulo de emisión, calculadas (a) antes de la intercara (punto 1) (b) en la intercara (punto 2) y (c) después de la intercara (punto 3).

Para calcular la distribución en profundidad de las componentes de la banda O 1s, se ha utilizado la ecuación (2. 11) donde $c_i(x)$ en este caso es la concentración de las diferentes especies de oxígeno en función de la profundidad x , asumiendo que es uniforme en el área analizada, y $\lambda_i = 1.9$ nm es la longitud de atenuación de los fotoelectrones procedentes del nivel O 1s en la capa de óxido [55]. Como se explicó en

el apartado 2.3.1, la ecuación (2. 11) representa un problema mal condicionado, y en este caso se ha utilizado la técnica de descomposición del valor singular (SVD) junto con regularización para resolverlo. Utilizando este método y los datos de la Figura 3. 17 (c) se han obtenido los perfiles de concentración que aparece en la Figura 3. 18, donde claramente se observa una capa exterior de SiO₂ seguida del óxido mixto Ti-O-Si y una tercera capa de TiO₂. Esta compleja capa puede atribuirse a la reacción química y el mezclado atómico producido durante el bombardeo con O₂⁺.

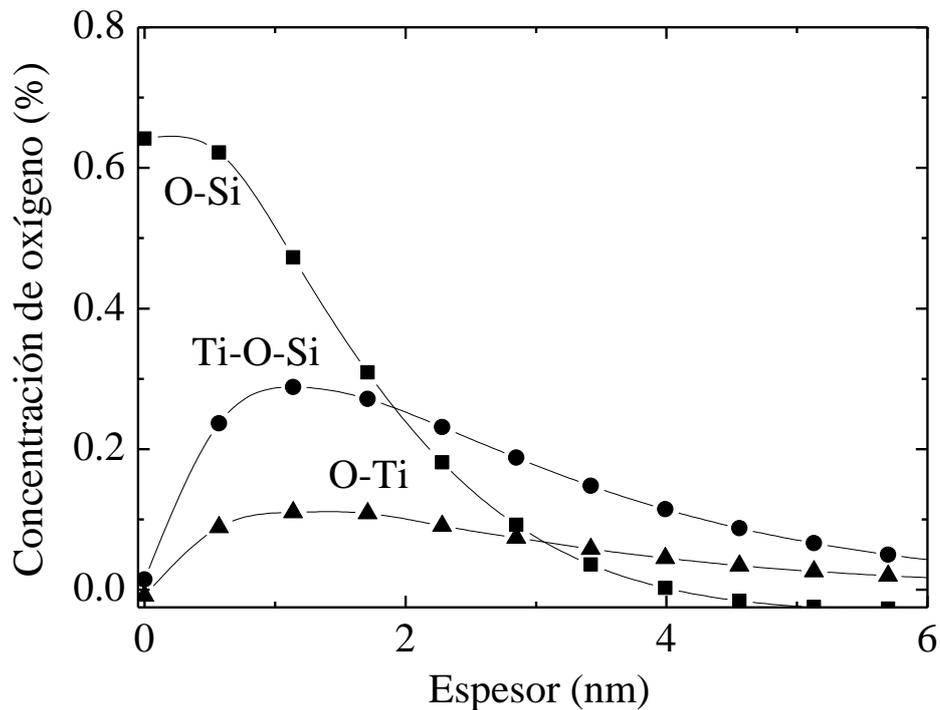


Figura 3. 18: Perfil de concentración calculado a partir de los resultados de Figura 3. 17 (c) usando técnicas de SVD.

Resumiendo, se ha estudiado la formación de la intercara Ti/Si, así como la oxidación, tanto por exposición a oxígeno como mediante bombardeo iónico de O₂⁺ a baja energía. Se ha encontrado que el crecimiento de Ti sobre las superficies de Si se produce en dos etapas: formación de una capa uniforme de TiSi_x de espesor ~4ML seguido del crecimiento de una monocapa (1 ML) de Ti metálico y la formación de islas de Ti (de espesor 7 ML) que crecen sobre la capa de TiSi_x previamente formada. La exposición a oxígeno se ha llevado a cabo para las dos etapas de crecimiento, encontrándose que la formación de óxidos mixtos sólo se produce al oxidar intercaras de la primera etapa. Durante el bombardeo con iones reactivos O₂⁺ se ha visto que los

cambios encontrados en las bandas Ti 2p, Si 2p y O 1s pueden atribuirse a la formación de un óxido mixto Ti-O-Si en la intercara Ti/Si. Además, los resultados UPS muestran que se puede modificar el ancho de la banda prohibida en el rango comprendido entre los valores de los óxidos puros TiO₂ y SiO₂. También se ha observado una clara segregación de Si como consecuencia del bombardeo, que da lugar a la formación de una capa de SiO₂ en la superficie de la muestra.

3.2. Bombardeo de la intercara Cr/Si con iones de oxígeno a media energía

Con el objetivo de profundizar en el estudio de la interacción ion-intercara (Metal de transición/Si), el paso siguiente ha consistido en realizar el mezclado de la intercara Cr/Si utilizando iones producidos en un implantador comercial (ver apartado 2.1.2). En este caso se utilizan iones reactivos O⁺ con energías comprendidas entre 60 y 100 keV, para mezclar y oxidar simultáneamente la intercara Cr/Si. Como se verá con las simulaciones SRIM [56], este rango de energías determina los espesores adecuados de la capa metálica a depositar sobre el sustrato. A la vista de los resultados obtenidos en las simulaciones, se han depositado 95 nm de Cr sobre Si (100) mediante pulverización catódica. A continuación se ha realizado un estudio sobre la implantación de O⁺ a distintas energías y fluencia fija (apartado 3.2.1) para encontrar la energía óptima de implantación. Una vez encontrada dicha energía, se realiza un estudio sobre la implantación a distinta fluencia, entre 5×10^{16} y 1×10^{18} ion/cm² (apartado 3.2.2), para así poder determinar la influencia de la cantidad de oxígeno implantada. Por último, se realiza un estudio más detallado de la muestra implantada a mayor fluencia (apartado 3.2.3).

3.2.1. Efecto de la energía

Con el objetivo de encontrar la energía más adecuada para oxidar la intercara Cr/Si con iones de O⁺ a media energía, se han realizado simulaciones con SRIM [56]. En esta aproximación de la interacción de los iones con la materia se simulan las trayectorias de los iones al penetrar dentro de un material, siendo el tipo de ion, la

energía, el ángulo de incidencia y el tipo de sustrato parámetros ajustables en el software. Para las simulaciones se ha utilizado una capa de 95 nm de Cr sobre un sustrato infinito de Si. Dicho sistema se bombardea con iones de O^+ con energías comprendidas entre 60 y 100 keV a incidencia normal. Como muestra la Figura 3. 19, en las tres simulaciones se alcanza la intercara Cr/Si. A 60 keV, la mayor parte de los iones quedan en la capa de Cr, con un máximo en la distribución de oxígeno en torno a 70 nm. Para las simulaciones realizadas a 80 y 100 keV la distribución muestra dos máximos. En ambos casos uno de ellos se encuentra en la capa de Cr, en torno a 85 nm. El otro máximo está situado en el sustrato de Si, a una profundidad de 125 y 180 nm, respectivamente. A medida que aumenta la energía de los iones aumenta la cantidad de ellos que atraviesan la intercara y alcanzan el sustrato de silicio. Las tres distribuciones de oxígeno obtenidas muestran una forma similar. Los tres casos podrían ajustarse a dos gaussianas, la primera de ellas centrada en torno a 70-90 nm, en la capa de cromo, y una mucho más ancha centrada en el sustrato de Si y cuya posición depende de la energía de los iones.

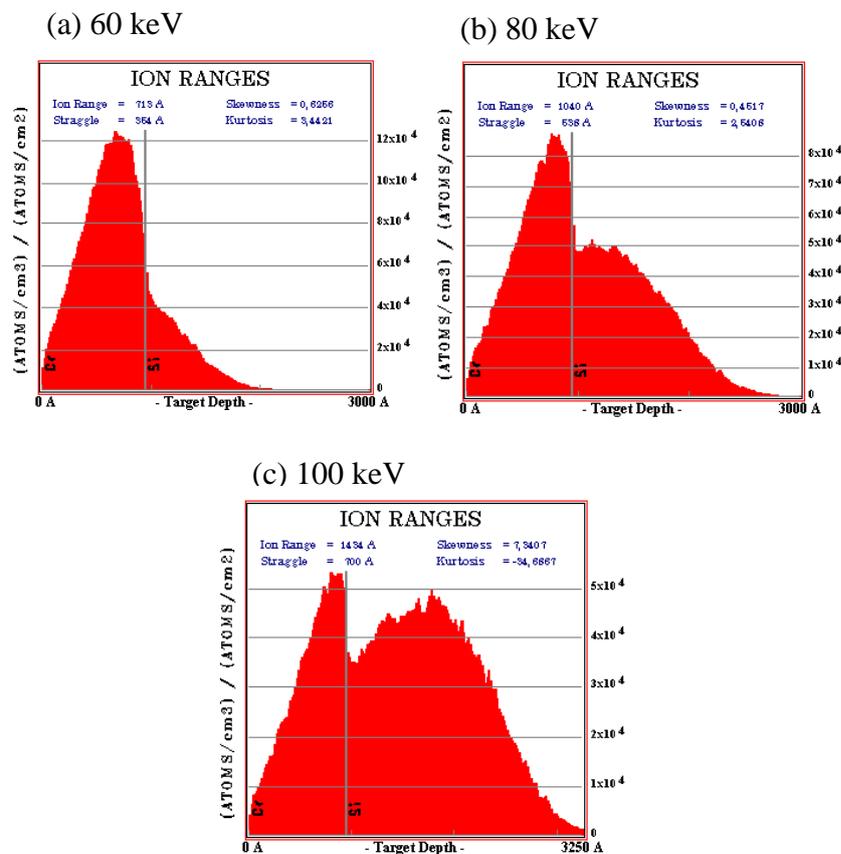


Figura 3. 19: Simulaciones TRIM del bombardeo de la intercara Cr/Si con iones O^+ a (a) 60 keV, (b) 80 keV y (c) 100 keV.

A la vista de las simulaciones realizadas con SRIM se han implantado bicapas de 95 nm de Cr/Si con iones de O^+ a 60, 80 y 100 keV con una fluencia de 5×10^{17} ion/cm² en los tres casos (ver apartado 2.1.2).

Una de las consecuencias de bombardear una superficie es la aparición de rugosidad o nanoestructuras en ella [57]. Por ello, una vez realizadas las irradiaciones, se ha hecho un estudio de la morfología resultante mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM). La Figura 3. 20 muestra las imágenes AFM obtenidas, tanto de las muestras implantadas (b), (c) y (d) como de una muestra patrón sin irradiar (a).

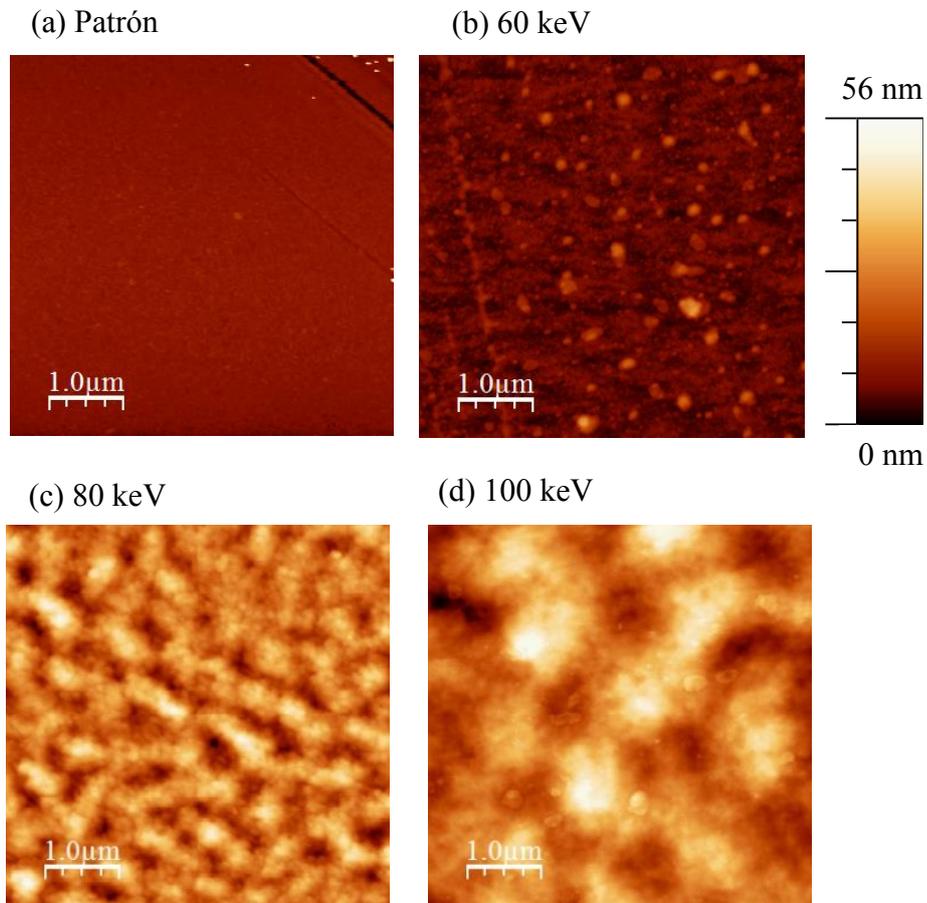


Figura 3. 20: Imágenes AFM de (a) la muestra patrón y las superficies bombardeadas con una fluencia de 5×10^{17} ion/cm² a (b) 60 keV, (c) 80 keV y (d) 100 keV.

La superficie de la muestra (a), inicialmente plana ($rms \sim 1.3$ nm), desarrolla una rugosidad superficial inducida por la irradiación, que depende de la energía de los iones según la una ley potencial de la forma $rms \propto E^{1.83}$, indicando que el patrón sigue un proceso de ensanchamiento. El aumento de la rugosidad se ve reflejado claramente en la

Figura 3. 21 (a), donde el máximo de la *PSD*, que está relacionado con la rugosidad de la muestra, aumenta con la energía de los iones. En esta figura también se observa un desplazamiento gradual hacia valores más bajos de k , lo que indica que la longitud característica aumenta con la energía. En la Figura 3. 21 (b) se puede ver representada la longitud característica, λ , en función de la energía de los iones de oxígeno, con un ensanchamiento de la forma $\lambda \propto E^{0.97}$, tal y como muestra el ajuste a una ley potencial de la figura. Para el rango de energías estudiado no se ha encontrado un valor de saturación para *rms* y λ , lo que indica que estos parámetros no son independientes de la energía en dicho rango.

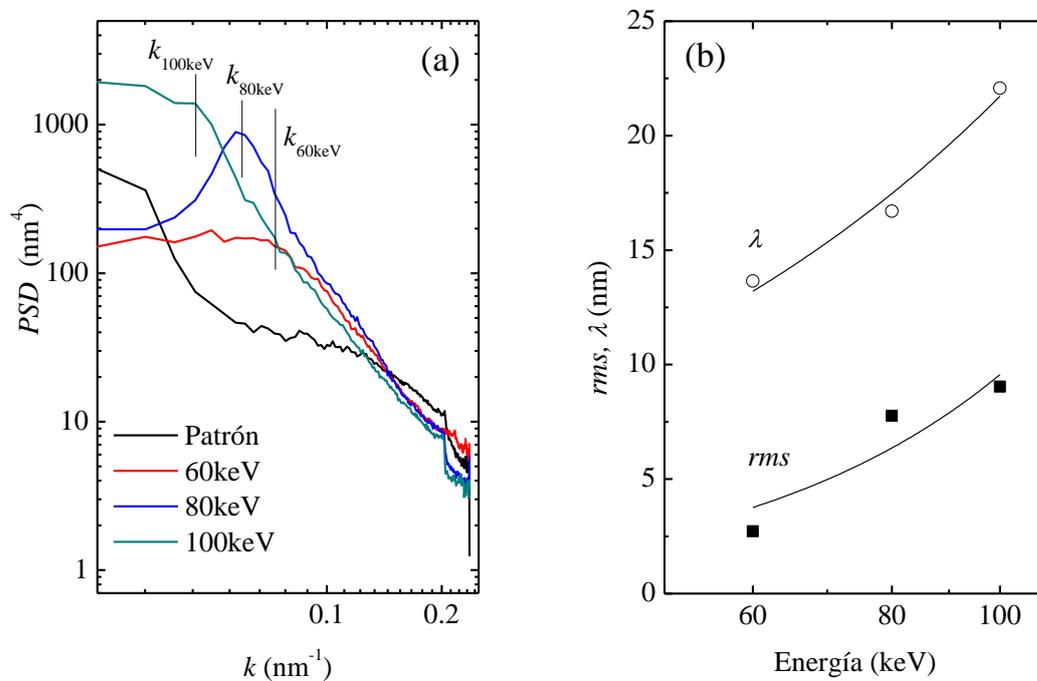


Figura 3. 21: (a) *PSD* de las muestras bombardeadas a 60, 80 y 100 keV, junto con la muestra patrón. (b) Longitud de correlación, obtenida a partir de la *PSD*, y *rms* de las muestras bombardeadas en función de la energía de irradiación.

Tras realizar las implantaciones y estudiar la evolución morfológica de la superficie, se han realizado medidas RBS para analizar la distribución de los iones en el interior de la bicapa (Figura 3. 22). Para ello se han utilizado iones de He^+ a 3.035 MeV, ya que proporcionan mayor sensibilidad para el oxígeno. Es evidente, a partir de los perfiles RBS, que el rango de implantación de los iones aumenta con la energía, en buen

acuerdo con las simulaciones SRIM. Además, la señal de cromo se ve modificada: la intercara se vuelve menos abrupta al aumentar la energía, lo cual hace pensar que se está fomentando el mezclado en la intercara al incrementar dicho parámetro.

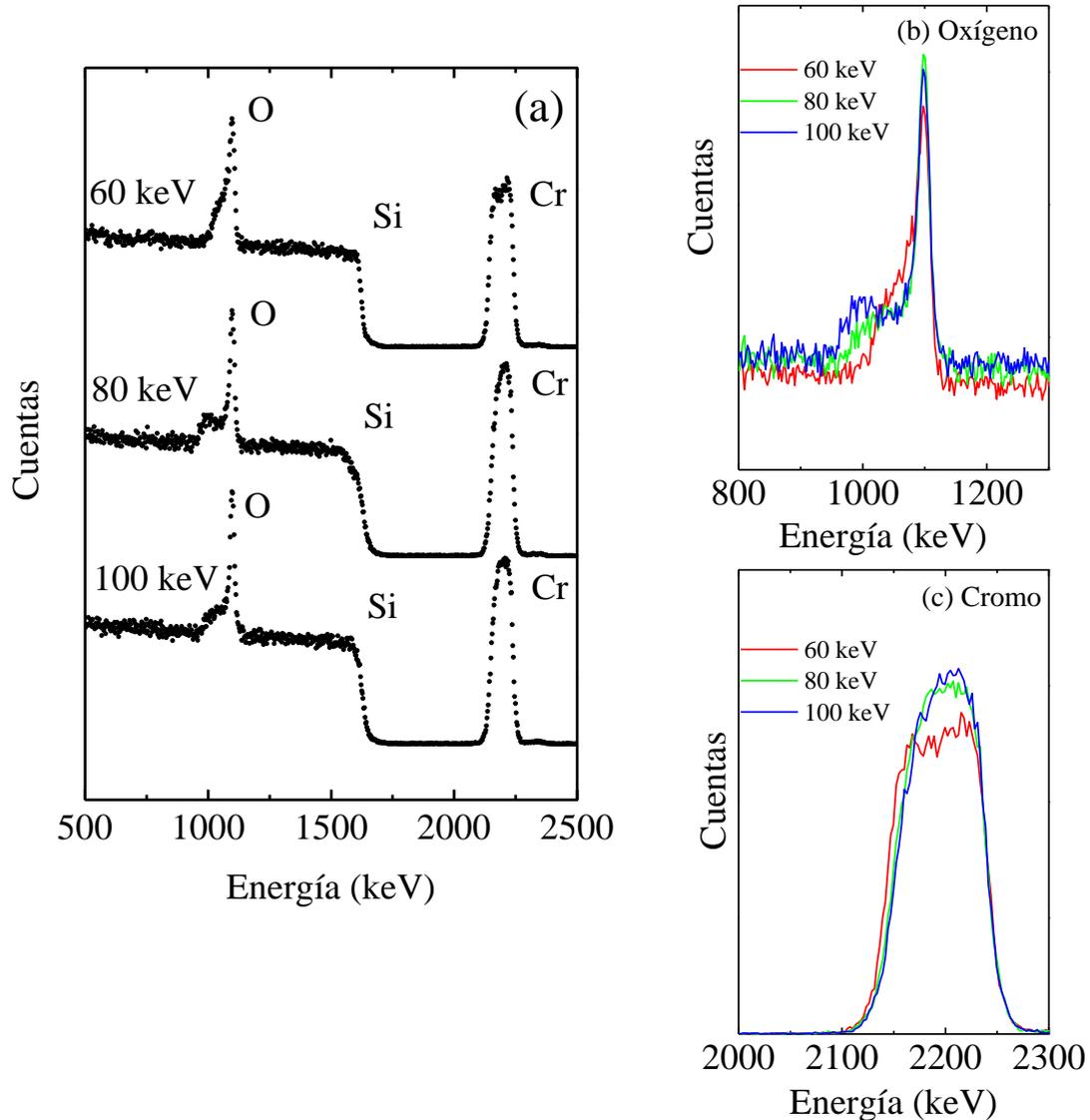


Figura 3. 22: (a) Perfiles RBS para las muestras implantadas a 60 keV, 80 keV y 100 keV y una fluencia constante de 5×10^{17} ion/cm². (b) Picos asociados al O y (c) Picos asociados al Cr.

Las medidas RBS no proporcionan información acerca de la química de la película, por lo que no se puede saber si se está formando un óxido mixto o una mezcla de los óxidos puros Cr₂O₃ y SiO₂. Por ese motivo se han realizado perfiles de concentración con XPS y bombardeo iónico simultaneo, ya que, además de la información cuantitativa que proporcionan acerca de la composición de la muestra, estas

medidas permiten conocer el estado químico de cada uno de los elementos. En la Figura 3. 23 se muestran los perfiles de concentración obtenidos para las implantaciones a (a) 60 keV, (b) 80 keV y (c) 100 keV, respectivamente, obtenidos según se explicó en el apartado 2.3.1. La escala de profundidad se ha reescalado utilizando el ritmo de erosión, estimado al realizar el perfil de la muestra patrón en 0.37 nm/min.

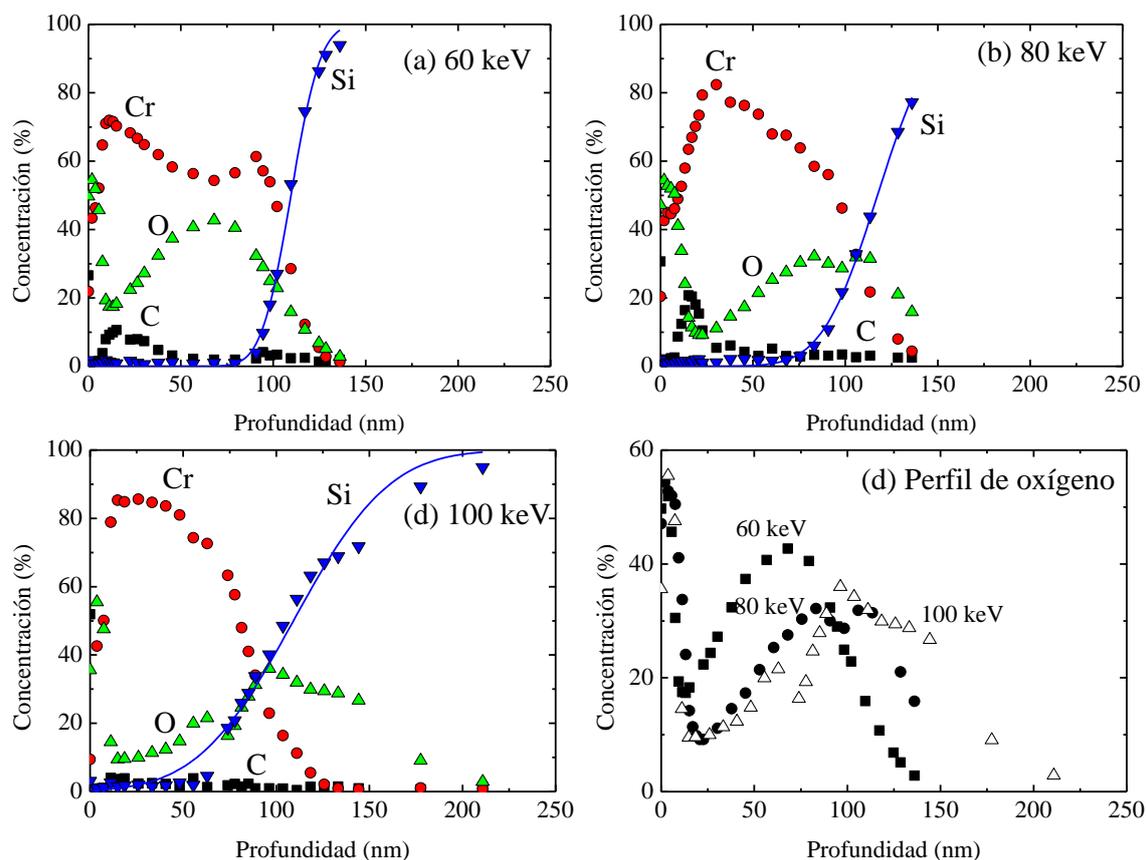


Figura 3. 23: Perfil de concentraciones realizado con XPS y bombardeo simultaneo para las muestras implantadas con una fluencia de 5×10^{17} ion/cm² a (a) 60 keV, (b) 80 keV y (c) 100 keV. La línea continua muestra el ajuste realizado según la ecuación (3. 1). (d) Perfil obtenido para el oxígeno a las tres energías de implantación

Los perfiles de concentración muestran como el oxígeno se ha incorporado en la muestra de manera distinta en función de la energía utilizada Figura 3. 23 (d). Para 60 keV, el perfil de O muestra dos máximos. El primero, a pocos nm de profundidad, corresponde al óxido superficial. El segundo, a ~ 70 nm de profundidad, contiene la mayor parte de la señal de oxígeno, ya que la cantidad de iones que alcanza la intercara Cr/Si es aproximadamente el 5% de los que inciden sobre la muestra, en buen acuerdo con la simulación SRIM. Al aumentar la energía a 80 keV, el perfil de oxígeno muestra

tres máximos: el primero, a pocos nm de profundidad, corresponde a la capa de óxido superficial; el segundo y el tercero muestran intensidades similares, y aunque uno está en la capa de Cr (a ~80 nm) y otro en el Si (a ~110 nm) se solapan en la intercara. En la muestra irradiada a 100 keV más del 50% de los iones implantados alcanzan el sustrato, mostrando un pico muy ancho en torno a 100 nm. En los perfiles de la Figura 3. 23 se puede observar como a medida que aumenta la energía de los iones la intercara se hace menos abrupta, es decir, los iones más energéticos favorecen el mezclado de la intercara Cr/Si. Además, la señal de Si del sustrato, C_{Si} , puede ajustarse a una función de la forma:

$$C_{Si} = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x_0 - x}{2\sigma} \right) \right] \quad (3. 1)$$

donde x_0 representa la profundidad a la que se encuentra la intercara, y σ la anchura de la misma. En la tabla de la Figura 3. 24 se encuentran los valores que mejor ajustan los datos experimentales a la ecuación (3. 1). A la vista de los resultados de la tabla se puede decir que en los tres casos se ha ensanchado la capa de Cr depositado sobre Si respecto a la muestra patrón como consecuencia de la implantación de O^+ , encontrándose la intercara a una profundidad de 112.0 ± 0.6 nm, y siendo independiente de la energía de los iones. Por su parte, la anchura de la intercara sí se encuentra influenciada por la energía de los iones, ya que el mezclado producido es más significativo a mayor energía, tal y como muestra la Figura 3. 24, donde está representada la anchura de la intercara en función de la energía de los iones de oxígeno, junto con el ajuste lineal obtenido.

Energía (keV)	x_0 (nm)	σ (nm)
0	100.5 ± 0.1	2.2 ± 0.1
60	109.6 ± 0.3	3.0 ± 0.1
80	117.4 ± 0.4	4.1 ± 0.1
100	109.2 ± 1.0	5.4 ± 0.1

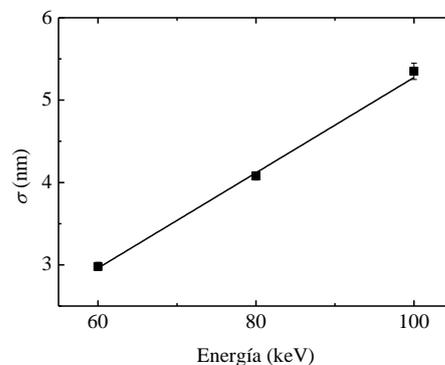


Figura 3. 24: A la izquierda, la tabla con los valores encontrados para el ajuste de la Figura 3.23 y la ecuación (3.1). A la derecha, la representación de la anchura de la intercara en función de la energía de los iones, junto con su ajuste lineal.

En la Figura 3. 25 están representados los espectros de las bandas Cr 2p, O 1s y Si 2p medidos en las intercaras de cada una de las tres muestras irradiadas a 60, 80 y 100 keV. Todos los espectros están representados tras la sustracción del fondo utilizando el método Shirley [32]. En el caso de la banda Cr 2p, en las tres intercaras se observa un doblete estrecho y asimétrico a 574.3 y 583.5 eV, correspondiente al Cr⁰ [58], con una pequeña contribución en el lado de alta energía, indicando la aparición de nuevos estados. La banda Si 2p muestra, en los tres casos, el pico correspondiente a Si⁰ a 99.4 eV, y otra contribución en el lado de mayor energía de enlace, con una energía menor que la correspondiente a SiO₂ [42]. Por su parte, la banda O 1s se ve influenciada por la energía de los iones. Para 60 keV, la banda O 1s muestra dos contribuciones, a 530.8 eV y 532.5 eV, respectivamente. La primera está relacionada con enlaces O-Cr, y la segunda tiene una energía por debajo de los 533.1 ± 0.2 eV del SiO₂. Para 80 keV, la banda O 1s está formada por tres contribuciones, situadas a 530.9 eV, 532.2 eV y 533.3 eV, respectivamente, al igual que ocurre en la muestra bombardeada a 100 keV. Es razonable asumir que la nueva contribución encontrada a una energía de enlace comprendida entre la del SiO₂ y la del Cr₂O₃ corresponde a la formación de un óxido mixto de la forma Cr-O-Si en la intercara de la muestra por analogía con otros sistemas como el Ti-O-Si [30].

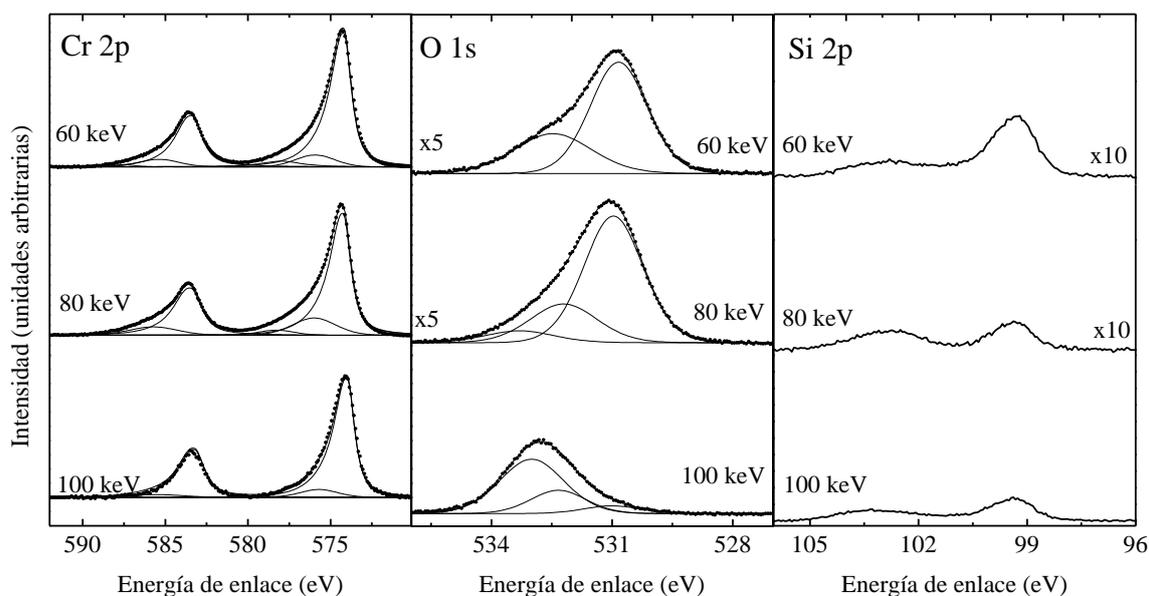


Figura 3. 25: Espectros de la banda Cr 2p, O 1s y Si 2p de la intercara de las muestras irradiadas a 60, 80 y 100 keV

3.2.2. Efecto de la fluencia

Debido a las evidencias acerca de la existencia de óxidos mixtos en la intercara encontradas a partir de las medidas XPS, se han realizado implantaciones con fluencia variable y energía fija (80 keV) para comprobar si la cantidad de oxígeno está relacionada con la formación del nuevo óxido. La energía elegida ha sido 80 keV por diversas razones. El principal motivo es la distribución del oxígeno encontrada en los perfiles de concentración (Figura 3. 23), donde aparecen dos máximos que se solapan en la intercara. Además, la banda O 1s en la intercara se puede descomponer en tres contribuciones, las dos relacionadas con los óxidos puros y la correspondiente al Cr-O-Si. Por último, la banda Si 2p muestra mayor cantidad relativa de óxido que el resto de irradiaciones, con una energía de enlace menor que la del SiO₂. Por todo ello, las implantaciones se han realizado con O⁺ a 80 keV y fluencias comprendidas entre 5×10^{16} y 1×10^{18} ion/cm².

El estudio de la evolución temporal del patrón durante la irradiación iónica es uno de los análisis más frecuentes dentro del contexto del escalado dinámico. Al bombardear la intercara Cr/Si con iones de oxígeno a 80 keV, la superficie de la muestra se ve modificada a medida que aumenta la fluencia, o lo que es lo mismo, el tiempo de irradiación. La Figura 3. 26 muestra una secuencia de imágenes AFM realizadas después de la implantación a distinta fluencia. En ellas se observa claramente la diferente morfología de las muestras, con mayor altura a medida que aumenta la cantidad de oxígeno irradiado. Este cambio también se hace notar en otros observables comunes en el análisis de superficies como la rugosidad superficial, *rms*, la *PSD* y la longitud característica, λ .

La Figura 3. 27 (a) presenta la *PSD* para las irradiaciones realizadas a 80 keV y distinta fluencia. En ella se muestra un desplazamiento gradual del máximo de dicha función hacia valores más bajos de *k* al aumentar la fluencia, es decir, se observa un aumento de λ . Este aumento implica un proceso de ensanchamiento dependiente del tiempo en el patrón según una ley potencial del tipo $\lambda \sim t^{0.064}$ (Figura 3. 27 (b)). Asimismo, la rugosidad superficial también aumenta con la fluencia, de la forma $rms \sim t^{0.99}$.

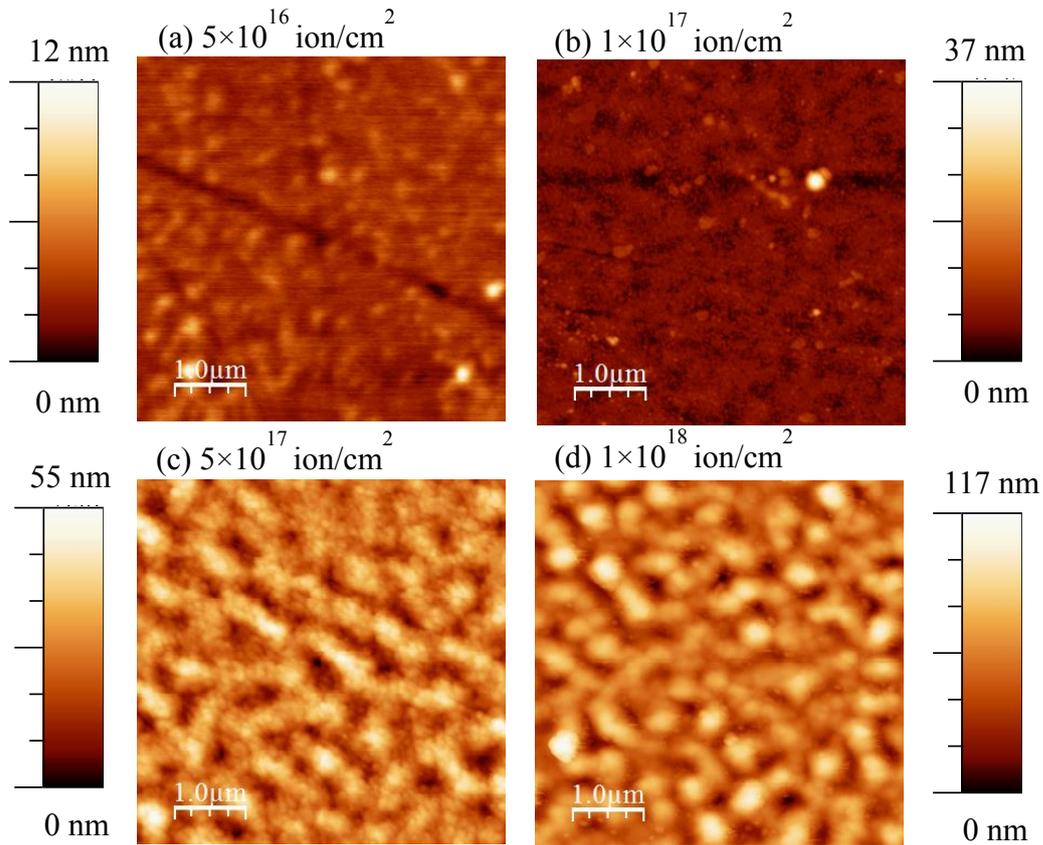


Figura 3. 26: Imágenes AFM después de la irradiación a 80 keV y (a) 5×10^{16} ion/cm², (b) 1×10^{17} ion/cm², (c) 5×10^{17} ion/cm² y (d) 1×10^{18} ion/cm²

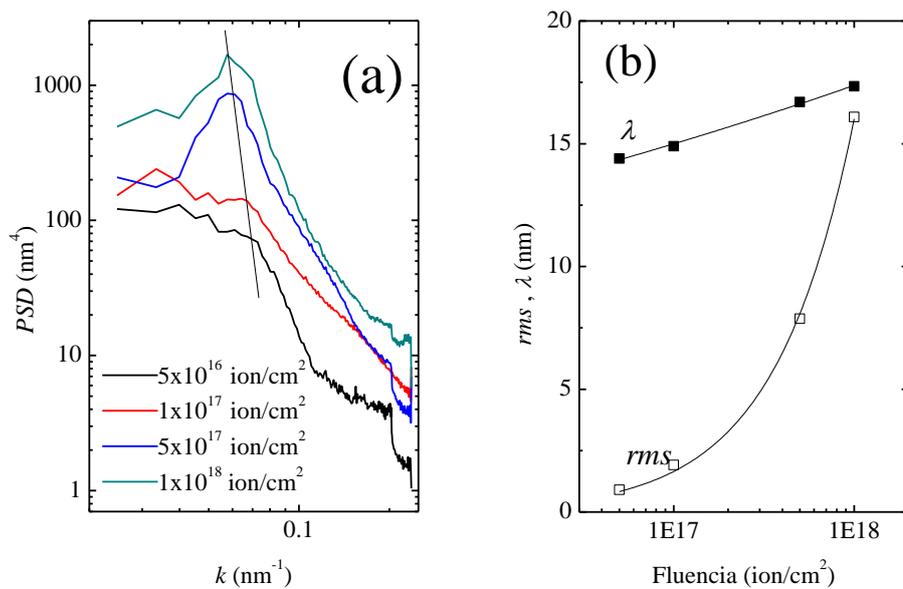


Figura 3. 27: (a) PSD de las muestras irradiadas a 80 keV y distinta fluencia. (b) Longitud de correlación obtenida a partir de la PSD y rms en función de la fluencia, junto con los ajustes obtenidos para una ley potencial

La Figura 3. 28 (a) muestra los perfiles RBS de las muestras implantadas a 80 keV y fluencia creciente. Estas medidas se realizaron utilizando He^+ a 3.035MeV como iones incidentes. De los perfiles RBS resulta evidente que al aumentar la fluencia de iones tienen lugar dos fenómenos distintos. Por un lado, la cantidad de oxígeno tanto en la superficie como en el interior de la capa aumenta (Figura 3. 28 (b)). Por otro lado, la señal de cromo desarrolla una disminución progresiva en forma de gradiente junto con un aparente ensanchamiento del espesor de la capa (Figura 3. 28 (c)). Asimismo se puede observar un desplazamiento hacia energías menores en la señal de cromo en la muestra con más alta fluencia debido a la presencia de una capa de carbono superficial, como se verá más adelante.

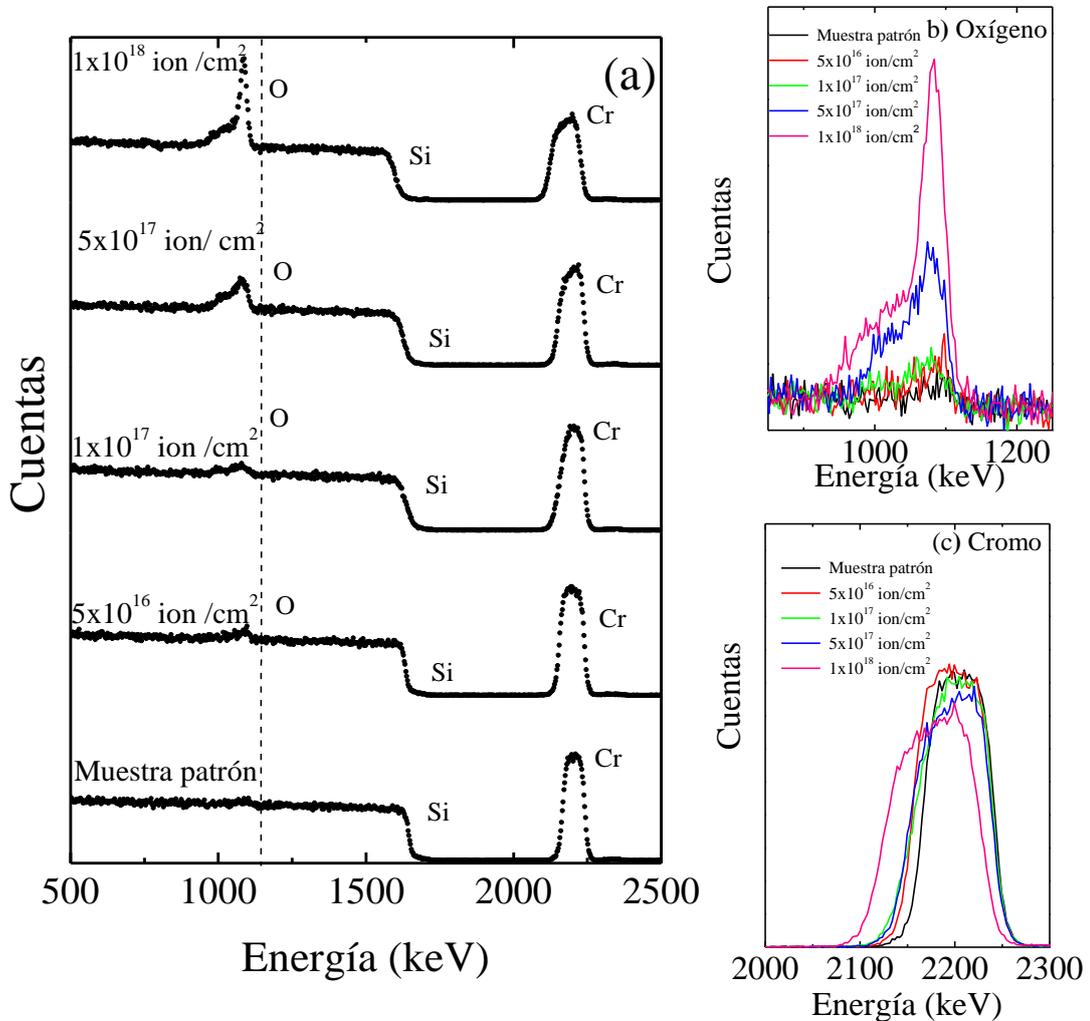


Figura 3. 28: (a) Perfiles RBS para las muestras irradiadas a 80 keV y distinta fluencia. (b) Señal del oxígeno. (c) Señal de cromo

Para completar el análisis de RBS, se han realizado medidas de ERDA-ToF. En la Figura 3. 29 se encuentra representada la energía en función del tiempo de vuelo para las muestras irradiadas y la muestra patrón. Las señales del cromo metálico y del Si del sustrato son claramente diferenciables en la muestra patrón, con muy poco contenido de oxígeno en la superficie. En cambio, en las muestras implantadas se aprecia la incorporación de oxígeno en la película. La cola de la señal de oxígeno solapa con la señal de Si, indicando que los iones implantados alcanzan el sustrato. A su vez, a medida que aumenta la fluencia, la señal de cromo se extiende hacia energías menores y tiempos mayores, lo cual indica un aumento en el espesor de la capa y la formación de un compuesto ternario en la intercara. Finalmente, hay una clara contribución de carbono en la superficie, que también aumenta con la fluencia y desplaza la señal del cromo hacia energías menores.

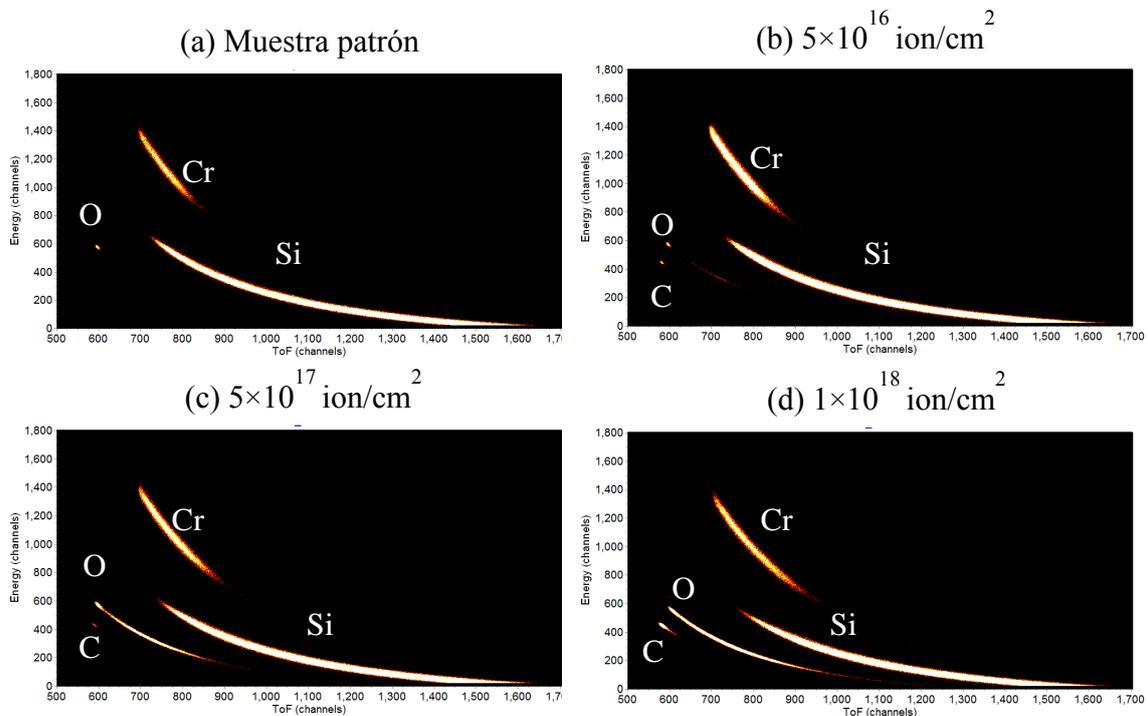


Figura 3. 29: Representación de la energía en función del tiempo de vuelo para (a) la muestra patrón, y las muestras implantadas a 80 keV y (b) $5 \times 10^{16} \text{ ion/cm}^2$, (c) $5 \times 10^{17} \text{ ion/cm}^2$ y (d) $1 \times 10^{18} \text{ ion/cm}^2$.

Los espectros de la Figura 3. 29 se proyectan sobre el eje de energías para así obtener el perfil de concentración de cada uno de los elementos, tal y como se muestra en la Figura 3. 30. Los perfiles de cromo tienen una forma muy similar a la obtenida por RBS. En ellos se observa como disminuye la intensidad de la señal y aumenta el espesor

de la capa al incrementar la fluencia, lo cual provoca un desplazamiento en los perfiles de Si. Además, para las dos muestras con mayor cantidad de oxígeno se observa una pequeña cantidad de Si en superficie. Por último, los perfiles de oxígeno presentan una estructura con dos picos claramente diferenciados que se corresponden con la formación de óxido en la superficie y con la implantación en la intercara Cr/Si.

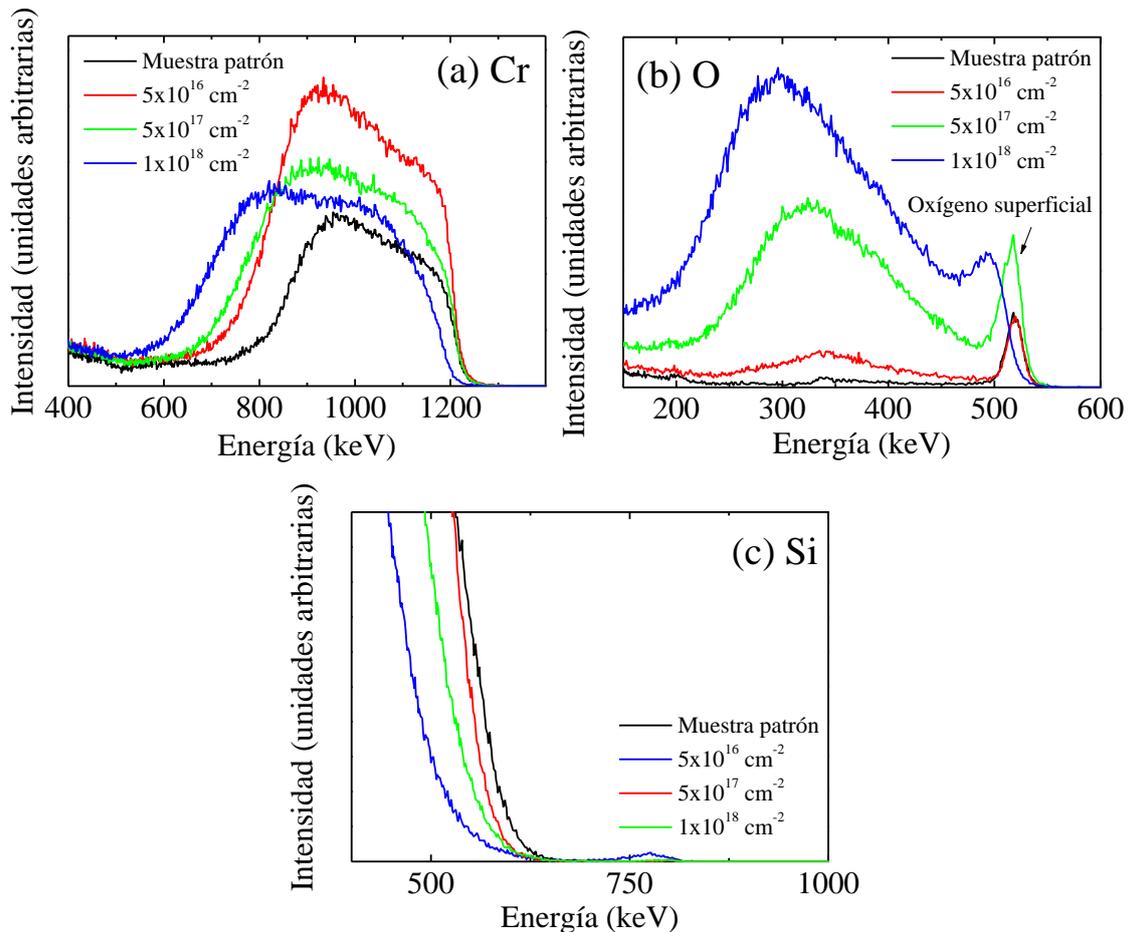


Figura 3. 30: Proyección de las medidas ERDA- ToF representadas en la Figura 3.29 de las señales (a) Cr, (b) O y (c) Si

La Figura 3. 31 muestra los perfiles de concentración realizados combinando el bombardeo de Ar^+ y medidas XPS de las bicapas Cr/Si de 95 nm irradiadas con iones de oxígeno a 80 keV y distinta fluencia. Los perfiles se han realizado según se explicó en el apartado 2.3.1, utilizando una velocidad de erosión de 0.37 nm/min para transformar el tiempo de bombardeo en profundidad. Los perfiles muestran que la fluencia es un parámetro crítico en la composición de las muestras. Para la muestra irradiada a menor fluencia (a), aparte de la oxidación superficial de la capa de cromo, se detecta una cantidad muy baja de oxígeno en el recubrimiento ($< 3\%$) que no reacciona con los

metales, indicando que está disuelto en la película. El perfil de la muestra implantada con una fluencia de 1×10^{17} ion/cm² (b) muestra un comportamiento similar, es decir, la capa de Cr se mantiene en estado metálico con algo de oxígeno disuelto (~ 6%). Sin embargo, hay un notable aumento de oxígeno en la intercara que corresponde a los primeros estadios de la formación del óxido mixto. Al aumentar la fluencia a 5×10^{17} ion/cm² (c) el oxígeno se incorpora en la película, provocando una fuerte reacción química junto con IBM en la intercara, que es mucho más notable en el caso de mayor fluencia (d) (1×10^{18} ion/cm²), dando lugar a una intercara Cr/Si menos abrupta.

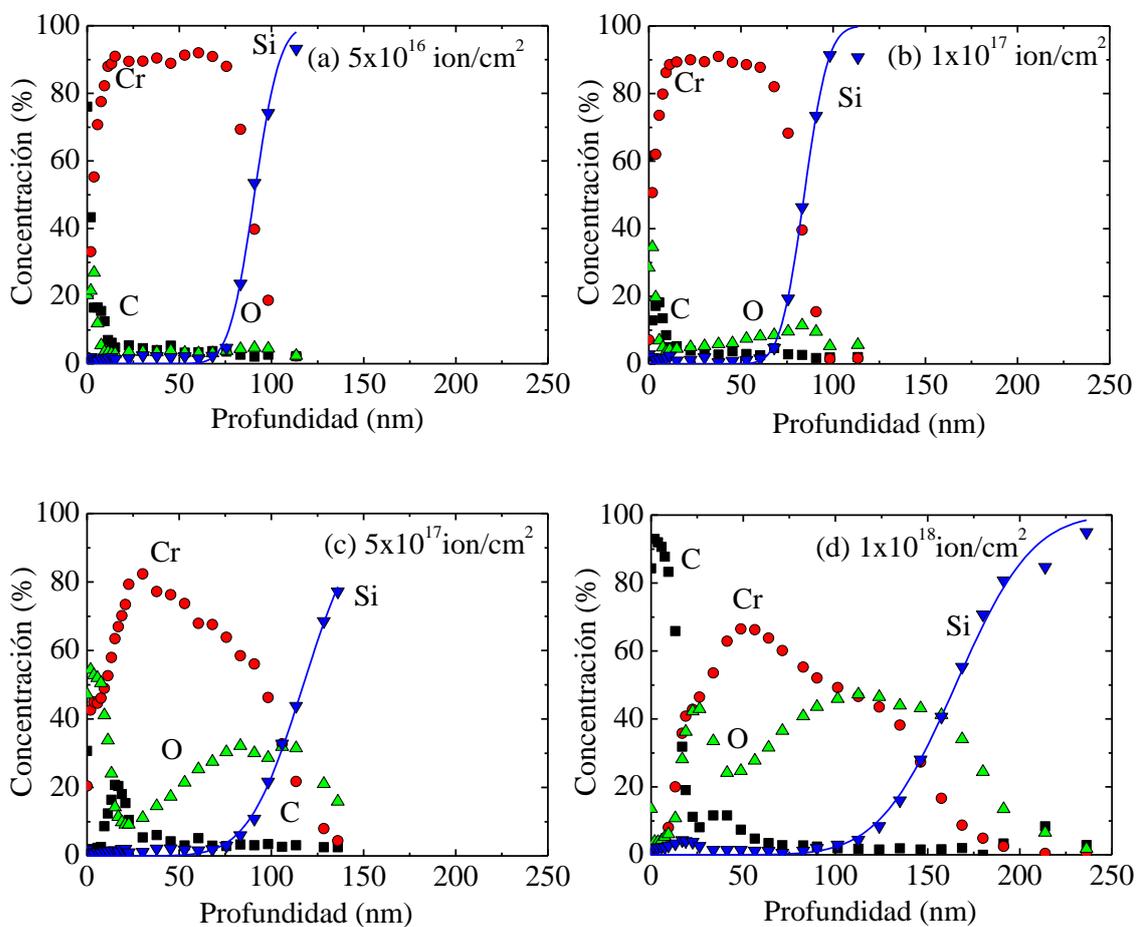


Figura 3. 31: Perfiles de concentración XPS para las implantaciones realizadas a 80 keV y (a) 5×10^{16} ion/cm², (b) 1×10^{17} ion/cm², (c) 5×10^{17} ion/cm² y (d) 1×10^{18} ion/cm².

Con el objetivo de conocer la profundidad a la que se encuentra la intercara y la anchura de la misma, en la secuencia de perfiles de la Figura 3. 31 se ha ajustado la señal del sustrato de Si a una función de la forma de la ecuación (3. 1). Los valores

obtenidos se encuentran en la tabla de la Figura 3. 32. A la vista de estos resultados es evidente que la fluencia de iones es un factor determinante tanto en la posición de la intercara como en la anchura de la misma. Además, la posición de la intercara, o lo que es equivalente, el espesor de la película aumenta con la energía. En la Figura 3. 32 (a) aparece representada la posición de la intercara y el espesor de la capa medido a partir de la sección transversal de las imágenes tomadas con el microscopio electrónico de barrido (SEM) en función de la fluencia, mostrando buen acuerdo entre sí. Junto a los datos experimentales se ha representado una línea que muestra la tendencia del espesor a aumentar y que siguen las dos medidas.

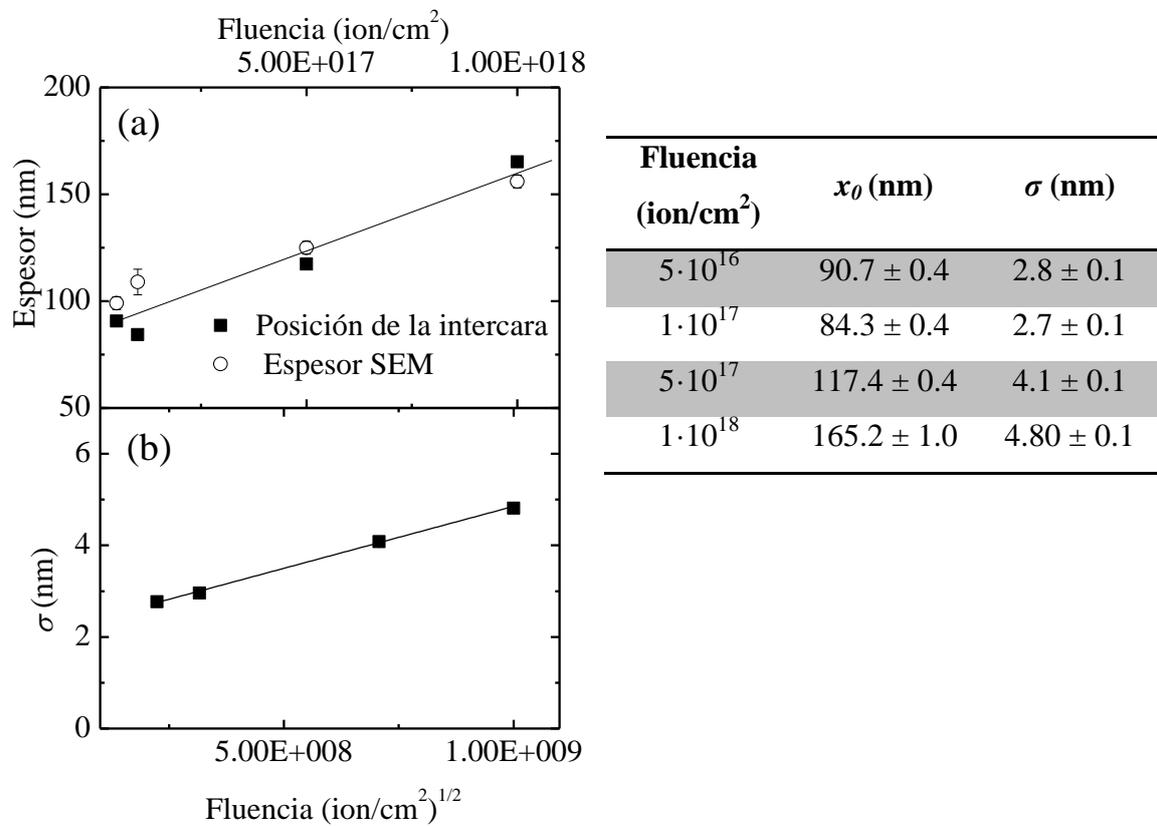


Figura 3. 32:(a) Posición de la intercara y espesor medido a partir de la sección transversal de las imágenes SEM en función de la fluencia. La línea continua representa la tendencia del espesor a aumentar. (b) Anchura de la intercara en función de la raíz cuadrada de la fluencia

En la Figura 3. 32 (b) se encuentra representada la anchura de la intercara en función de la raíz cuadrada de la fluencia. En otros sistemas como el Pt/Si se ha observado que, al bombardear la intercara con iones no reactivos, el ritmo de mezclado es proporcional a $\phi^{1/2}$ [59]. Esta tendencia lleva a una condición general para la cantidad

de material mezclado, Q , en la intercara entre dos materiales, que puede expresarse como

$$Q \propto \left[\phi \left(\frac{dE}{dx} \right)_n \right]^{1/2} \quad (3.2)$$

donde $\left(\frac{dE}{dx} \right)_n$ es el poder de frenado nuclear [60]. La observación de que el mezclado es proporcional a $\phi^{1/2}$ implica que también es proporcional al (tiempo de bombardeo)^{1/2}. Esta última proporcionalidad es similar a la observada en la formación de una capa entre dos materiales por difusión interatómica activada térmicamente. La anchura de la capa, W , formada en un experimento de difusión térmica muestra un comportamiento según:

$$W \propto (\tilde{D}t)^{1/2} \quad (3.3)$$

donde \tilde{D} es el coeficiente de interdifusión. El poder de frenado nuclear en el IBM es una cantidad equivalente al coeficiente de interdifusión en un proceso activado térmicamente.

La Figura 3.33 muestra los espectros de las bandas Cr 2p, O 1s y Si 2p medidos en la intercara de las muestras irradiadas a 80 keV y distinta fluencia, una vez sustraído el fondo mediante el método de Shirley [32]. Para la fluencia más baja (5×10^{16} ion/cm²) la cantidad de oxígeno no es suficiente como para formar óxido. Las bandas Cr 2p y Si 2p presentan un estado metálico, y la pequeña cantidad de oxígeno que aparece en la banda O 1s podría atribuirse a oxígeno disuelto. Al irradiar con 1×10^{17} ion /cm² la banda Cr 2p sufre un pequeño ensanchamiento por el lado de alta energía de enlace. En cuanto a la banda Si 2p se refiere, aparece una pequeña contribución en torno a 102.8 eV. Por su parte, la banda O 1s aumenta su intensidad, pudiendo descomponerse en tres contribuciones: una relacionada con enlaces O-Cr a menor energía de enlace (530.8-531 eV), otra relacionada con enlaces O-Si a mayor energía de enlace (533-533.2 eV), y por último una situada entre las dos anteriores (532-532.2 eV). Al igual que ocurre con el sistema Cr-O-Al [14], la aparición de una contribución en la banda Si 2p con energía menor que la del SiO₂, la aparición de otra nueva contribución en la banda Cr 2p con energía mayor que la del Cr₂O₃ y una componente en la banda

O 1s con energía de enlace comprendida entre las energías de los óxidos puros está relacionado con la formación de óxido mixto Cr-O-Si. Esta fluencia podría considerarse el umbral de formación del óxido mixto. Para las fluencias de 5×10^{17} y 1×10^{18} ion/cm², la banda Cr 2p sufre un notable ensanchamiento en el lado de alta energía, distinguiéndose con claridad la nueva componente Cr^{x+} a 578.4eV. En la banda Si 2p la intensidad del pico correspondiente a Si⁰ a una energía de enlace de 99.4 eV disminuye, llegando a ser menos intenso que el nuevo estado Si^{x+} para la mayor fluencia. En cuanto a la banda O 1s, la nueva contribución aumenta su intensidad, indicando que existe mayor cantidad de óxido mixto a medida que aumenta la fluencia.

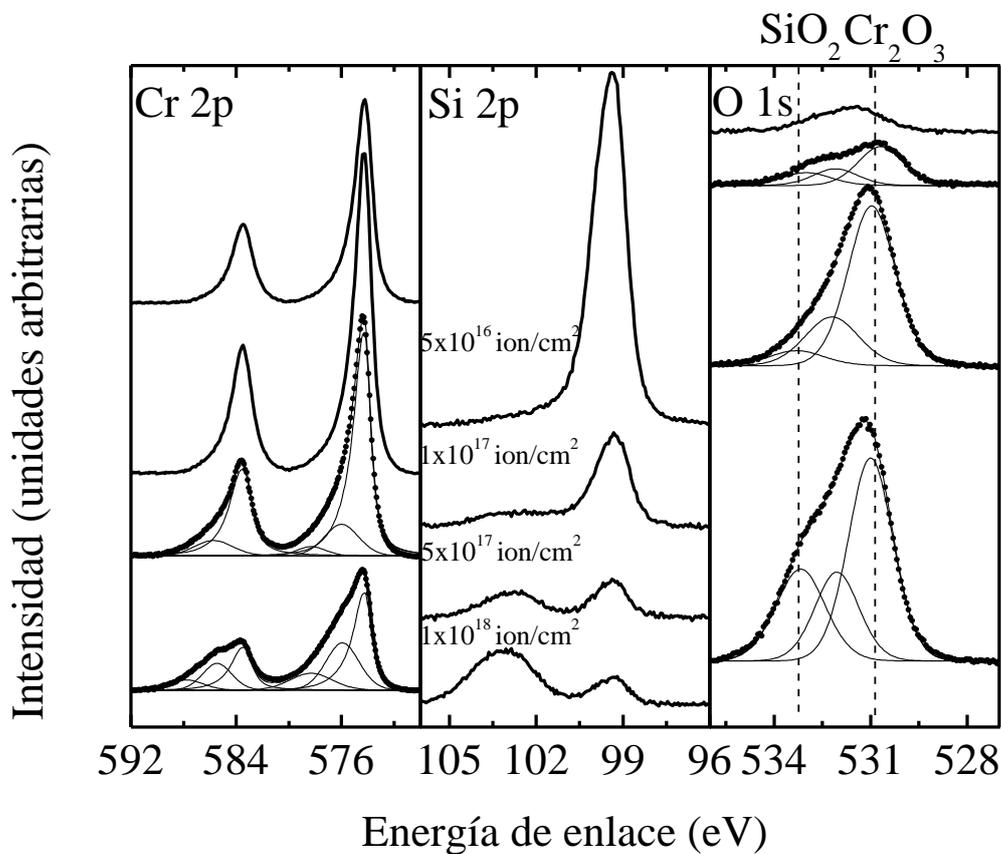


Figura 3. 33: Espectros de las bandas Cr 2p, O 1s y Si 2p en la intercara de las muestras irradiadas con iones de oxígeno a 80 keV y distinta fluencia

3.2.3. Análisis químico de la muestra bombardeada con 80 keV y fluencia 1×10^{18} ion/cm²

Una vez estudiada la influencia que la energía de los iones y la fluencia de los mismos tienen sobre la intercara Cr/Si tras el bombardeo, se ha realizado un estudio más

detallado de la muestra irradiada a 1×10^{18} ion/cm². Para ello se han deconvolucionado los espectros XPS medidos durante la realización del perfil de concentración de la Figura 3. 31 (d), además de realizarse imágenes TEM/STEM.

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** (a) muestra la imagen TEM de la sección transversal de la muestra. En ella se pueden observar, de izquierda a derecha, una primera capa de contaminación (b), seguida de una zona más oscura de unos 100 nm (c), compuesta principalmente por Cr y O según el análisis XEDS, una región de unos 100 nm formada por Si, Cr y O (d), y finalmente el sustrato de Si (e). La superficie de capa de cromo (c) presenta un contraste irregular, con una superficie ondulada debido a la implantación de O⁺. Estas ondulaciones corresponden con la rugosidad inducida por el bombardeo observada por AFM. La tercera región corresponde a la intercara, y en ella podemos encontrar los tres elementos (Cr, O y Si). Esta capa también presenta un contraste irregular, con “burbujas”, que podrían atribuirse a átomos de Cr reimplantados por el impacto de los iones en la capa de Si. Por último se tiene el sustrato de Si. La parte más externa de la capa está compuesta por silicio amorfo, ya sea debido a la capa de óxido inicial del sustrato o Si cristalino amorfizado por el bombardeo, seguida del Si cristalino del sustrato.

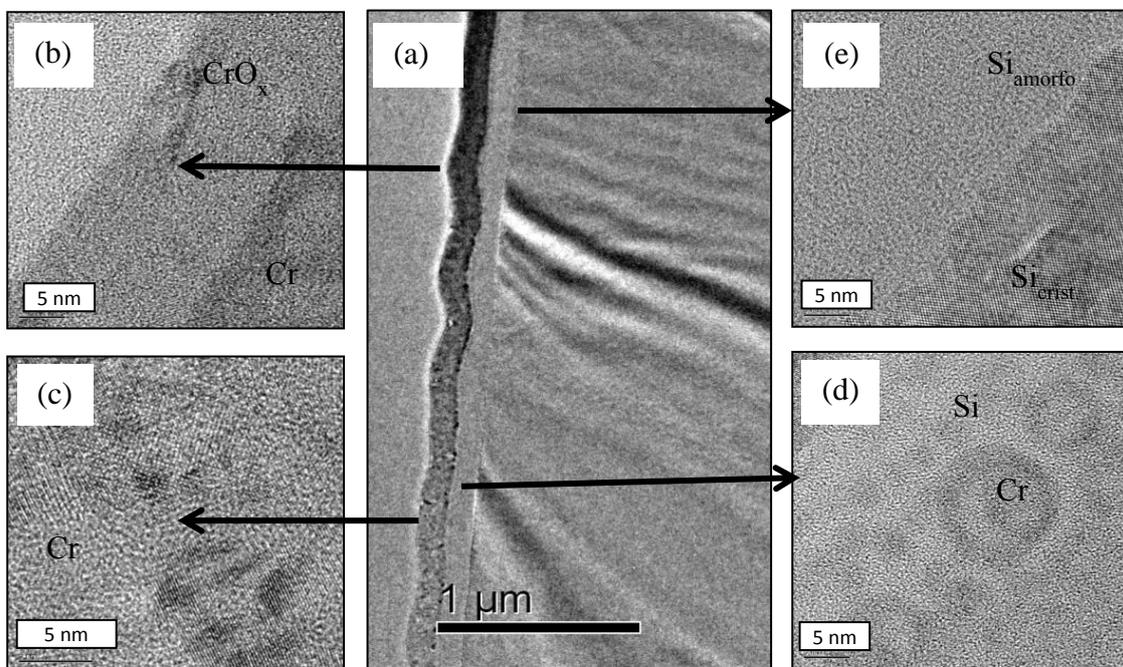


Figura 3. 34: (a) Imagen TEM de la sección transversal de la muestra irradiada a 80 keV con una fluencia de 1×10^{18} ion/cm² (b) Capa de contaminación. (c) Capa de Cr, (d) Intercara, (e) Sustrato de Si

La Figura 3. 35, Figura 3. 36 y Figura 3. 37 muestran la imagen STEM – HAADF de la sección transversal de la muestra, junto con el perfil químico obtenido tras la deconvolución de las bandas Cr 2p, Si 2p y O 1s medidas por XPS durante la realización del perfil de concentración. En este tipo de imágenes el contraste es proporcional a Z^2 , siendo Z el número atómico, por lo que las zonas más brillantes corresponden a los elementos más pesados. En estas figuras aparecen seis puntos de interés, marcados con números sobre la imagen. Los espectros XPS que aparecen en las figuras corresponden a dichos puntos.

La Figura 3. 35 muestra el perfil químico obtenido a partir de la banda Cr 2p. Tras la capa de contaminación de carbono (no mostrado), aparece una primera capa de unos 25 nm de espesor, en la que se detectaron Si, Cr y O (1). Esta capa surge de la mezcla de Cr^0 , Cr_2O_3 formado durante el bombardeo y Si segregado del sustrato, como se verá a continuación. La segunda capa, de unos 100 nm de espesor, está formada por Cr y O. En ella se puede detectar un gradiente de composición: la zona más externa (2), que en la imagen STEM muestra más brillo, presenta un carácter mucho más metálico, y está formada por una componente principal a 574.4 eV que corresponde a Cr^0 y una pequeña contribución a 576 eV que corresponde a Cr^{3+} . En la parte más interna de la capa (3) predomina el Cr^{3+} , aunque sigue detectándose una contribución relacionada con Cr^0 y aparece una nueva contribución Cr^{x+} a 578.7 eV. En otros sistemas como el Cr-O-Al [14], la aparición de la banda Cr 2p a una energía de enlace por encima de la del Cr_2O_3 se ha relacionado con la formación de un óxido mixto. En la intercara Cr/Si aumenta nuevamente la cantidad de Cr^0 (4), aunque también se detectan las componentes Cr^{3+} y Cr^{x+} . El aumento de Cr^0 es más evidente a medida que aumenta la profundidad (5). Este Cr^0 puede atribuirse a la incorporación de átomos de la capa de Cr reimplantados durante el proceso de bombardeo, llegando a encontrarse Cr^0 hasta una profundidad de unos 200 nm, en la capa de Si amorfo.

La Figura 3. 36 muestra el perfil químico obtenido a partir de la banda Si 2p, superpuesto a la imagen STEM. En ella se puede ver cómo, tras la capa de contaminación, aparece una pequeña cantidad de Si segregado desde el sustrato (1). La banda Si 2p muestra carácter oxidado, aunque su energía de enlace es menor que la esperada para el SiO_2 . Esta banda desaparece (2) hasta una profundidad de 100 nm aproximadamente (3), punto en que reaparece a 102.3 eV. Al llegar a la intercara Cr/Si (4), la banda Si 2p muestra tres contribuciones a 99.4, 102.8 y 104.2 eV,

correspondientes a Si^0 , Si^{x+} y Si^{4+} , respectivamente. En otros sistemas como el Ti-O-Si [30], la aparición de una banda con energía de enlace por debajo del SiO_2 se ha relacionado con la formación de un óxido mixto. La intensidad de las componentes Si^{x+} y Si^{4+} alcanzan su máximo en torno a 150 nm (5), punto en que empiezan a disminuir hasta desaparecer (6).

Finalmente, la Figura 3. 37 muestra el perfil químico obtenido a partir de la banda O1s, junto con la deconvolución de los espectros más significativos. Tras la capa de contaminación, aparece una capa de unos 25 nm con una banda O 1s cuyo máximo se encuentra a 530.8 eV (1), energía de enlace asociada a enlaces O-Cr. Al aumentar la profundidad, se alcanza la capa de cromo depositado. La componente mayoritaria en la banda O 1s es la asociada a los enlaces O-Cr (2), aunque se aprecia un pequeño ensanchamiento de la banda en el lado de alta energía de enlace. La energía de enlace de esta banda muestra un corrimiento químico hacia energías mayores a medida que se acerca a la intercara Cr/Si, llegando a alcanzar un valor de 531 eV (3). Al llegar a la intercara (4) se observan tres bandas claramente diferenciadas: una a 531 eV asociada a enlaces O-Cr, otra a 533.1 eV asociada a los enlaces O-Si, y una intermedia a 532.1 eV. Al igual que ocurre en otros sistemas como el Cr-O-Al [14] o el Ti-O-Si [30], esta nueva banda puede atribuirse a la formación de un óxido mixto Cr-O-Si cuya energía de enlace es menor que la del SiO_2 , pero mayor que la del Cr_2O_3 . Esta nueva banda confirma la formación de óxido mixto en la intercara, tal y como se vio en las bandas Cr 2p y Si 2p. Al alcanzar el sustrato de Si, la componente mayoritaria corresponde a los enlaces O-Si (5), que disminuye a medida que aumenta la profundidad. Además, dicha banda sufre un corrimiento químico hacia energías de enlace mayores, alcanzando el valor de 533.4 eV del SiO_2 . La región coloreada de la Figura 3. 37 corresponde a la presencia de la componente asociada al óxido mixto Cr-O-Si de la banda O 1s. Esta componente aparece en la intercara, aunque no es la única contribución existente, ya que aparecen contribuciones asociadas a Cr_2O_3 y SiO_2 . Es decir, las tres especies de óxido encontradas en la banda O 1s coexisten en la intercara.

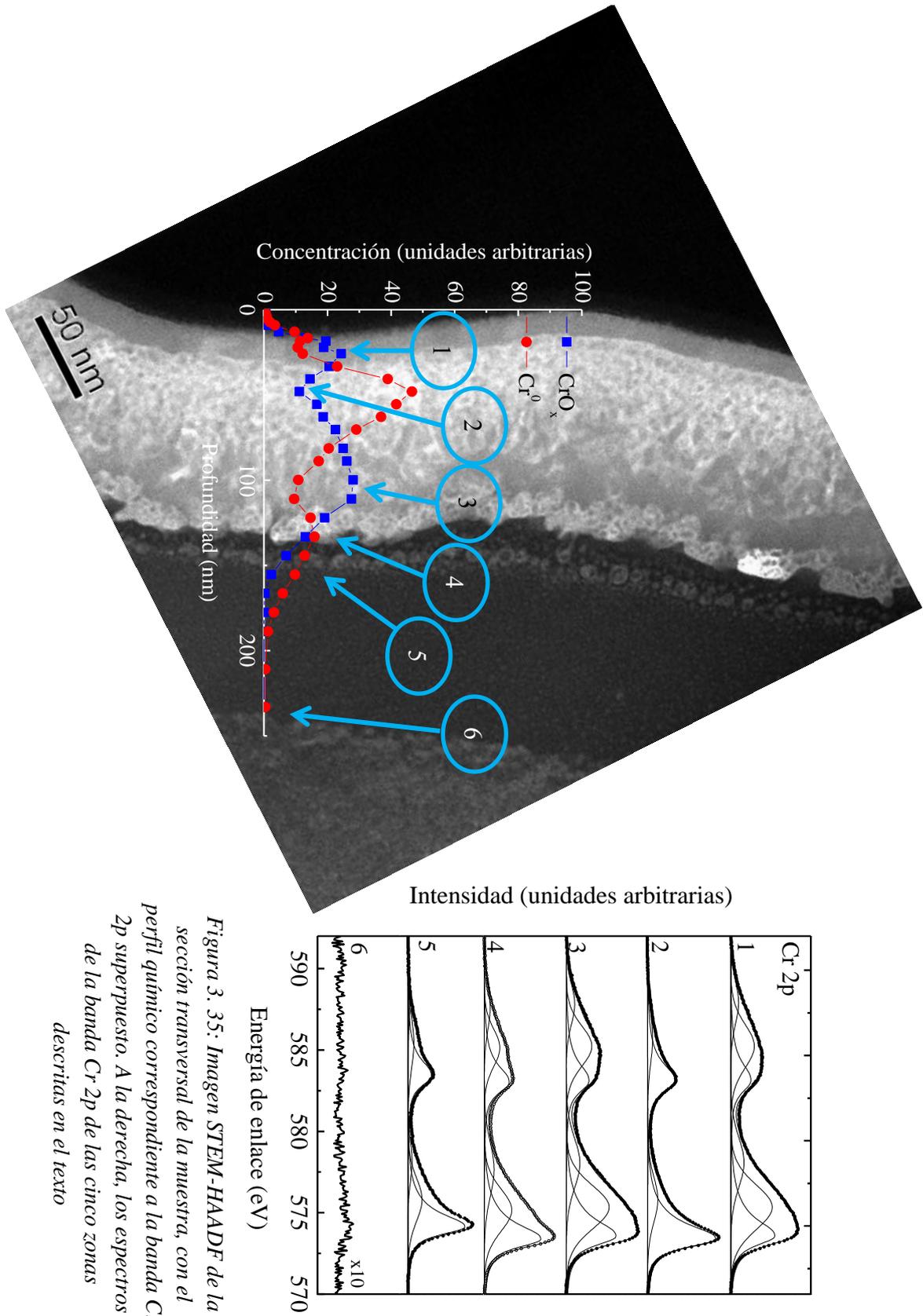


Figura 3. 35: Imagen STEM-HAADF de la sección transversal de la muestra, con el perfil químico correspondiente a la banda Cr 2p superpuesto. A la derecha, los espectros de la banda Cr 2p de las cinco zonas descritas en el texto

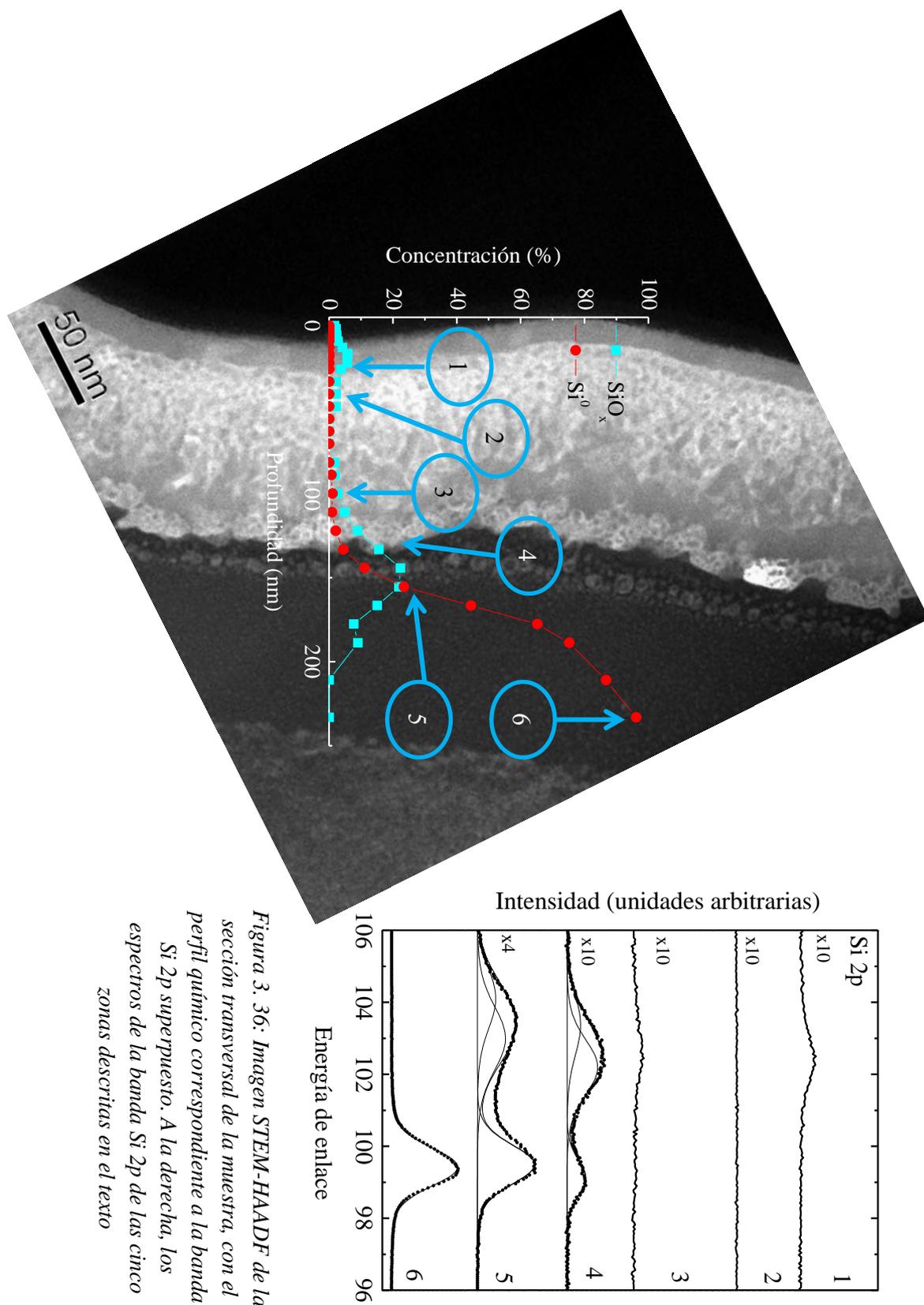


Figura 3. 36: Imagen STEM-HAADF de la sección transversal de la muestra, con el perfil químico correspondiente a la banda Si 2p superpuesto. A la derecha, los espectros de la banda Si 2p de las cinco zonas descritas en el texto

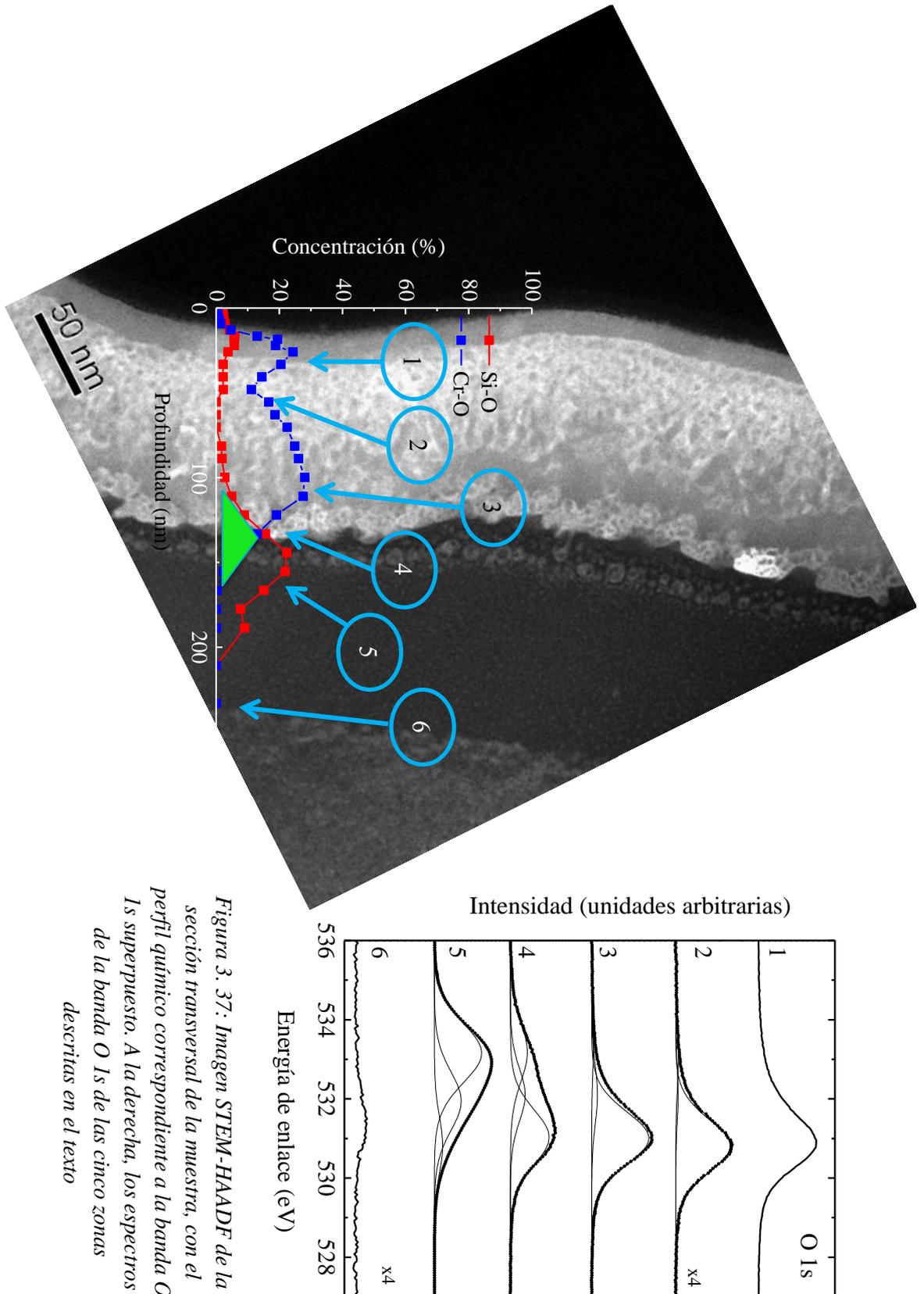


Figura 3. 37: Imagen STEM-HAADF de la sección transversal de la muestra, con el perfil químico correspondiente a la banda O 1s superpuesto. A la derecha, los espectros de la banda O 1s de las cinco zonas descritas en el texto

A la vista de los resultados anteriores pude decirse que se ha encontrado un buen acuerdo entre el perfil químico realizado con XPS y las imágenes STEM. A partir de estas medidas se ha encontrado una estructura multicapa, formada por una capa externa de óxido de cromo de unos 25 nm de espesor con algo de Si segregado desde la superficie, seguida de una capa no homogénea de unos 100 nm de óxido de cromo. En esta capa existe un gradiente en la composición, teniendo un carácter más metálico en la parte externa. A continuación encontramos la intercara, de unos 25 nm de espesor. En ella coexiste el óxido mixto Cr-O-Si formado junto con Cr_2O_3 y SiO_2 . Por último, encontramos una capa de unos 100 nm formada por óxido de silicio y Si amorfo. Tras esta capa llegamos al sustrato formado por Si cristalino.

Resumiendo, se ha realizado el bombardeo iónico con O^+ a media energía, en el rango comprendido entre 60 y 100 keV, y con distintas fluencias (5×10^{16} – 1×10^{18} iones/cm²), de la intercara Cr/Si, viéndose que el resultado final depende de ambos parámetros. Por un lado, al aumentar la energía de los iones la intercara se vuelve menos abrupta debido al mayor mezclado producido. Además, dependiendo de la energía utilizada, los iones tienen distinto rango de implantación. En los dos casos de mayor energía los iones alcanzan el sustrato, produciendo óxido mixto en la intercara Cr/Si. Asimismo, el bombardeo produce modificaciones morfológicas, siendo éstas más evidentes a más alta energía. Por otro lado, la fluencia es un factor determinante en el espesor de la película, que crece según una ley potencial con la fluencia. La intercara Cr/Si se ensancha de manera análoga a lo que ocurre en los procesos de difusión interatómica activada térmicamente. Se ha encontrado óxido mixto en la intercara mediante XPS para fluencias por encima de la fluencia umbral 1×10^{17} ion/cm². Además, la morfología también se ve modificada. Para la muestra irradiada a más fluencia (1×10^{18} ion/cm²) se ha realizado un análisis más detallado, encontrando que dicha muestra está formada por una multicapa, en la que se ha encontrado óxido mixto junto con los óxidos puros Cr_2O_3 y SiO_2 en la intercara.

3.3. Referencias

- [1] S. Qiu y T. L. Starr, *Journal of The Electrochemical Society*, vol.154, p. 472, 2007.
- [2] M. Hirano, C. Nakahara, K. Ota y M. Inagaki, *Journal of the American Ceramic Society* vol. 85, p. 1333, 2002.
- [3] V. Stengl y S. Bakardjieva, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, p. 19308, 2010.
- [4] C. Wang, B. Q. Xu, X. Wang y J. Zhao, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, p. 3500, 2005.
- [5] A. Kubacka, M. Fernández-García y G. Colón, *Journal of Catalysis*, vol. 254, p. 272, 2008.
- [6] H. Kang, M. Heo y H. Sohn, *Current Applied Physics*, vol. 10, p. 22, 2010.
- [7] J. Yan, Y. Kuo y J. Lu, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 10, p. 199, 2007.
- [8] F. García, F. Yubero, J. P. Espinós, J. P. Holgado, A. R. González-Elipe y T. Girardeau, *Surface and Interface Analysis*, vol. 38, p. 752, 2006.
- [9] S. Lisinski, J. Krause, D. Schaniel, L. Ratke y T. Woike, *Scripta Materialia*, vol. 58, p. 553, 2008.
- [10] G. Frenzer y W. F. Maier, *Annual Review of Materials Research*, vol. 36, p. 281, 2006.
- [11] F. Hamelmann, K. Gesheva, T. Ivanova, A. Szekeres, M. Abrashev y U. Heinzmann, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 7, p. 393, 2005.
- [12] E. Avendaño, A. Azens, G. A. Niklasson y C. G. Granqvist, *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 8, p. 37, 2003.
- [13] L. Vergara, R. Escobar Galindo, R. Martínez, O. Sánchez, C. Palacio y J. M. Albella, *Thin Solid Films*, p. 3509, 2011.
- [14] N. Benito, D. Díaz, L. Vergara, R. Escobar Galindo, O. Sánchez y C. Palacio, *Surface Coating and Technology*, vol. 206, p. 1484, 2011.
- [15] M. Nastasi y J. W. Mayer, *Materials Science and Engineering: R*, vol. 12, p. 1, 1994.

- [16] C. Palacio y A. Arranz, *Surface Science*, vol. 578, p. 71, 2005.
- [17] C. Palacio y A. Arranz, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, p. 035301, 2008.
- [18] A. Arranz y C. Palacio, *Thin Solid Films*, vol. 515, p. 3426, 2007.
- [19] C. Palacio y A. Arranz, *Surface Science*, vol. 600, p. 2385, 2006.
- [20] A. Arranz y C. Palacio, *Surface Science*, vol. 601, p. 4510, 2007.
- [21] Y. Okabe, M. Iwaki y K. Takahashi, *Materials Science and Engineering A*, vol. 115, p. 79, 1989.
- [22] Y. Bohne, N. Shevchenko, F. Prokert, J. von Borany, B. Rauschenbach y W. Möller, *Vacuum*, vol. 76, p. 281, 2004.
- [23] V. Singh, A. D. Yadav, S. K. Dubey, B. K. Panigrahi y B. M. Arora, *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, p. 2632, 2009.
- [24] S. Murarka, *Intermetallics*, vol. 3, p. 173, 1995.
- [25] F. J. Ferrer, F. Yubero, J. A. Mejías, F. J. García López y A. R. González-Elipe, *Journal of Applied Physics*, vol. 102, p. 084112, 2007.
- [26] D. K. Sarkar, D. Brassard, M. A. El Khakani y L. Ouellet, *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 253108, 2005.
- [27] D. Nguyen, L. A. Emmert, I.V. Cravetchi, M. Mero, W. Rudolph, M. Jupe, M.Lappschies, K.Starke y D.Ristau, *Applied Physics Letters*, vol.93, p.261903, 2008.
- [28] D. Brassard, D. K. Sarkar, M. ElKhakani y L.Oullet, *Applied Physics Letters*, vol. 84, p. 2304, 2004.
- [29] Y. S. Cho, J. S. Heo, J. C. Kim y S. H. Moon, *Chemical Vapor Deposition*, vol. 12, p. 659, 2006.
- [30] N. Benito y C. Palacio, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, p. 015308, 2014.
- [31] A. A. Galuska, J. C. Uht, P. M. Adams y J. M. Coggi, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 6, p. 2403, 1988.
- [32] D. A. Shirley, *Physical Review B*, vol. 5, p. 4709, 1972.

- [33] A. Arranz y C. Palacio, *Surface Science*, vol. 588, p. 92, 2005.
- [34] J. C. Fuggle y S. F. Alvarado, *Physical Review A*, vol. 22, p. 1615, 1980.
- [35] C. Palacio y A. Arranz, *Applied Surface Science*, vol. 253, p. 4283, 2007.
- [36] S. Valeri, U. del Pennino, P. Lomellini y P. Sassaroli, *Surface Science*, vol. 145, p. 371, 1984.
- [37] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis y J. F. Moulder, de *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Eden Prairie- Minnesota: Perkin-Elmer.
- [38] A. Arranz y C. Palacio, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, p. 9590, 2002.
- [39] T. L. Barr, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 9, nº 3, p. 1793, 1991.
- [40] E. López-Camacho, A. García-Cortés y C. Palacio, *Thin Solid Films*, vol. 513, p. 72, 2006.
- [41] A. Y. Stakheev, E. S. Shpiro y J. Apijok, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, p. 5668, 1993.
- [42] Z. M. Wang, J. X. Wu, Q. Fang y J.-Y. Zhang, *Applied Surface Science*, vol. 239, p. 464, 2005.
- [43] I. Grohmann, W. Pilz, G. Walther, H. Kosslick y W. A. Tuan, *Surface and Interface Analysis*, vol. 22, p. 403, 1994.
- [44] Z. Luan, E. M. Maes, P. A. W. van der Heide, D. Zhao, R. S. Czernuszewicz y L. Kevan, *Chemical Matters*, vol. 11, p. 3680, 1999.
- [45] E. Pabón, J. Retuert, R. Quijada y A. Zarate, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 67, p. 195, 2004.
- [46] T. Schroeder, G. Lupina, J. Dabrowski, A. Mane, Ch. Wenger, G. Lippert y H. J. Müssig, *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 022902, 2005.
- [47] M. J. Guittet, J. P. Crocombette y M. Gautier-Soyer, *Physics Review B*, vol. 63, p. 125117, 2001.
- [48] CASA XPS software Ltd., v2.0 User's Manual. www.casaxps.com
- [49] U. Littmark y W. O. Hofer, de *Thin Film and Depth Profile Analysis (Topics in Current Physics)*, Berlin, Springer, 1984.

- [50] N. Benito, R. Escobar Galindo, J. Rubio-Zuazo, G. R. Castro y C. Palacio, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, p. 065310, 2013.
- [51] L. Fleming, C. C. Fulton, G. Lucovsky, J. E. Rowe, M. D. Ulrich y J. Lüning, *Journal of Applied Physics*, vol. 102, p. 033707, 2007.
- [52] M. Liehr, H. Lefakis, F. K. Le Goues y G. W. Rubloff, *Physical Review B*, vol. 33, p. 5517, 1986.
- [53] J. A. Mejías, V. M. Jiménez, G. Lassaletta, A. Fernández, J. P. Espinós y A. R. González-Elipe, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, p. 16255, 1996.
- [54] R. J. Green, D. A. Zatsepin, A. Hunt, E. Z. Kurmaev, N. V. Gavrilov y A. Moewes, *Journal of Applied Physics*, vol. 113, p. 103704, 2013.
- [55] S. Tanuma, C. J. Powell y D. R. Penn, *Surface Interface Analysis*, vol. 21, p. 165, 1993.
- [56] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler y J. P. Biersack, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 268, p. 1818, 2010.
- [57] U. Valvusa, C. Boragno y F. Buatier de Mongeot, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 8153, 2002.
- [58] M. Detroye, F. Reniers, C. Buess-Herman y J. Vereecken, *Applied Surface Science*, vol. 144, p. 78, 1999.
- [59] B. Y. Tsaur, S. S. Lau, Z. L. Liao y J. W. Mayer, *Thin Solid Films*, vol. 63, p. 31, 1979.
- [60] M. Nastasi, J. M. Mayer y J. K. Hirvonen, de *Ion-Solid interactions: Fundamentals and applications*, Cambridge, Cambridge University Press, 1996, p. 295.
- [61] F. García, F. Yubero, J. P. Holgado, J. P. Espinos, A. R. González-Elipe y T. Girardeau, *Thin Solid Films*, vol. 500, p. 19, 2006.
- [62] V. M. Bermudez y W. J. DeSisto, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 19, p. 576, 2001.
- [63] E. Sourty, J. L. Sullivan y M. D. Bijker, *Tribology International*, vol. 36, p. 389, 2003.
- [64] P. Hones, M. Diserens y F. Lévy, *Surface and Coatings Technology*, vol. 120, p. 277, 1999.
- [65] M. G. Hutchins, *Surface Technology*, vol. 20, p. 301, 1983.
- [66] S. Hong, E. Kim, D. W. Kim, T. H. Sung y K. No, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 221, p. 245, 1997.

Capítulo 4:
Formación de
nanoestructuras
mediante haces de
iones

En las últimas décadas se está realizando un gran esfuerzo en el desarrollo de estructura periódicas a escala nanométrica, siendo éste uno de los objetivos principales en el desarrollo de la nanotecnología [1-2]. En particular, la formación controlada de nanoestructuras de semiconductores con aplicaciones optoelectrónicas es un campo con un gran futuro para la creación de nuevos nanodispositivos [3-4].

Existe una gran cantidad de técnicas que permiten la producción de nanoestructuras, como son sol-gel [5] o procedimientos hidrotérmicos [6]. Sin embargo, estas técnicas no son las más apropiadas para la fabricación de dispositivos ya que no proporcionan periodicidad a las estructuras ni la posibilidad de controlar su tamaño y densidad. Por otro lado, existen técnicas que permiten controlar el proceso de fabricación y la periodicidad de las nanoestructuras, como es el caso de la utilización de patrones fabricados mediante litografía de haces de electrones (EBL). Estos patrones sirven como moldes sobre los que se evapora el material del que se quieren obtener las nanoestructuras [7]. Sin embargo, el bajo rendimiento de esta técnica hace que no sea posible su utilización a nivel industrial. Por estos motivos, en la actualidad se están desarrollando nuevas técnicas como la nucleación de átomos de metal o la evaporación térmica sobre patrones ordenados [8-9], capaces de producir de forma masiva nanoestructuras ordenadas. Estas técnicas posibilitan no solo el control de la periodicidad de las nanoestructuras en una extensa área, sino también su poca dispersión de tamaños.

Recientemente se ha observado que el bombardeo iónico con Ar^+ a baja energía permite la producción de nanoestructuras auto-organizadas. Se ha comprobado que esta técnica es válida para la producción de patrones en diversas superficies metálicas como Ag, Pt, etc. y monocristales de Si [10] y compuestos binarios como el GaSb o el InP debido a la erosión preferencial del elemento con mayor rendimiento de erosión [11-13]. Entre las ventajas de este procedimiento destaca su sencillez, ya que sólo es necesaria una pequeña campana de vacío y un cañón de iones de baja energía para la fabricación de nanoestructuras, aparte de su bajo coste y rapidez. Además, la versatilidad de ésta técnica permite cambiar el tamaño y la densidad de las nanoestructuras variando la fluencia de iones o la energía con que estos inciden sobre la muestra [14].

La formación de nanoestructuras periódicas y ordenadas durante el bombardeo iónico se ha estudiado y revisado ampliamente [10, 15]. La aparición de dichas nanoestructuras se atribuye a la competición entre dos procesos que tienen lugar en la superficie: la rugosidad inducida como consecuencia del bombardeo y el suavizado de la misma provocado por un proceso de difusión. Su explicación se basa en el modelo de Bradley-Harper para la formación de ondulaciones (“*ripples*”) y nanoestructuras durante el bombardeo [16].

En este capítulo se abordan dos problemas distintos, relacionando por primera vez los cambios químicos y morfológicos producidos por los iones. En el apartado 4.1, se estudia el efecto del bombardeo con Ar^+ a baja energía sobre superficies de Ta_2O_5 . Aunque sobre este óxido ya se conoce el efecto de erosión preferencial del oxígeno durante el bombardeo [17], en este trabajo se ha revisado el estudio de dicho efecto, correlacionando los cambios químicos producidos por los iones en las proximidades de la superficie con la modificación morfológica que tiene lugar en la misma. Por otro lado, en el apartado 4.2 se estudia el efecto del bombardeo con iones de O_2^+ sobre la superficie de Zn, ya que el óxido de este metal es un material de alto interés tecnológico debido a sus posibles aplicaciones en el campo de la optoelectrónica [18]. De nuevo, en este caso, se estudian tanto los efectos químicos como morfológicos que tienen lugar en la superficie.

4.1. Modificaciones producidas por el bombardeo con Ar^+ a baja energía sobre superficies de Ta_2O_5

El Ta_2O_5 es un material de alto interés tecnológico debido a su alta permitividad eléctrica. Se utiliza en forma de lámina delgada, como dieléctrico, en condensadores y en dispositivos metal-óxido-semiconductor (MOS) [19]. También muestra buena biocompatibilidad [20-21].

Uno de los procedimientos universalmente utilizados para el análisis de película delgada consiste en bombardear la superficie con iones de un gas inerte analizándola simultáneamente con una técnica de caracterización superficial como espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS) o espectroscopia de electrones Auger (AES). En este

caso, se bombardea con Ar^+ una película de Ta_2O_5 a distintas energías y ángulos de incidencia. Mediante medidas XPS y espectroscopia de fotoemisión de rayos X resuelta en ángulo (ARXPS) se analiza el cambio químico producido en la película, y con la ayuda de las imágenes realizadas mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM) se estudia la modificación morfológica obtenida como consecuencia del bombardeo.

Se han utilizado muestras de Ta_2O_5 crecidas por oxidación anódica sobre un sustrato de Ta- β de 300 nm de espesor, en una disolución del 0.01% de PO_4H_3 . El Ta- β se depositó por pulverización catódica sobre un sustrato de boro-silicato de aluminio (*Corning 7059*). El proceso se llevó a cabo con una densidad de corriente constante de 1 mA/cm^2 y tensión de 125 V, lo que produce un óxido de aproximadamente 200 nm de espesor.

El bombardeo se realizó con iones Ar^+ (99.999% de pureza) en la cámara de preparación del equipo, con una energía comprendida entre 0.5 y 6 keV y ángulos de incidencia entre 0° y 45° con respecto a la normal a la superficie. Tras cada bombardeo, las muestras se transfirieron a la cámara principal para el análisis XPS utilizando la radiación $K\alpha$ del ánodo de magnesio ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$). Las medidas ARXPS se realizaron entre 0° y 70° con respecto a la normal de la superficie, a intervalos de 10° . Posteriormente, se realizaron medidas *ex situ* de la morfología de la superficie mediante AFM. Se utilizó el modo de contacto intermitente de medida (modo “*tapping*”), con un “*cantilever*” de SiN de la marca *Olympus* y puntas $20 \pm 5 \text{ nm}$ de radio.

4.1.1 Capa alterada producida durante el bombardeo

En la Figura 4. 1 se muestra la concentración de C, O y Ta en función del tiempo de erosión obtenida a partir de las medidas XPS realizadas durante el bombardeo a 0.5 keV e incidencia normal de la muestra de Ta_2O_5 (ver apartado 2.3.1). Los primeros minutos de bombardeo muestran la rápida desaparición de la contaminación de carbono superficial y la variación de las concentraciones de O y Ta. Tras la erosión de una capa superficial, las concentraciones de los elementos existentes permanecen constantes.

El comportamiento observado en la Figura 4. 1 se corresponde con las dos primeras etapas del perfil de concentración de una película delgada propuesto por H. J. Mathieu [22]. La primera parte corresponde al transitorio. Este estado surge debido a la rápida desaparición de la capa de contaminación y la erosión preferencial de los

átomos del elemento más ligero, el oxígeno en este caso [23], cuya concentración disminuye de manera exponencial a medida que aumenta el tiempo de bombardeo. Esta erosión preferencial se debe a los distintos ritmos de erosión de los elementos que componen la muestra, y afecta principalmente a la composición de una fina capa superficial (capa alterada), con un espesor aproximadamente igual al rango de implantación de los iones. Además, en la capa alterada se produce mezclado de átomos como consecuencia del bombardeo. La segunda etapa corresponde con el estado estacionario, en el que no existe variación en las concentraciones. En otros sistemas binarios se han observado comportamientos similares y han sido interpretados según el modelo de Ho *et al.* [24], que permite estudiar la formación de una capa de composición alterada como consecuencia de la erosión preferencial de uno de los componentes de la misma.

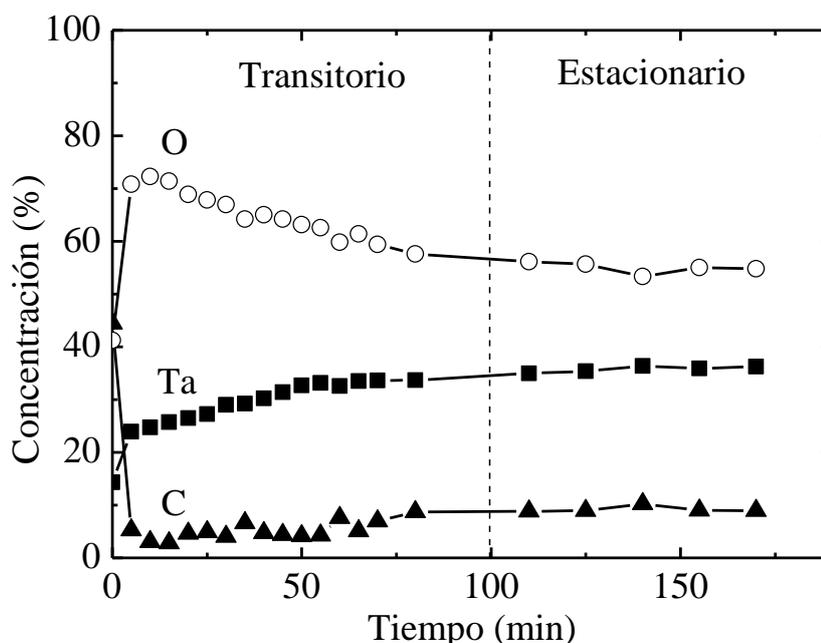


Figura 4. 1: Representación de la concentración de C, O y Ta en función del tiempo de erosión de una muestra de Ta_2O_5 bombardeada con iones de Ar^+ a 0.5 keV e incidencia normal.

En una aleación binaria AB, como consecuencia del bombardeo iónico, se produce erosión preferencial del elemento más ligero. Dicha erosión origina una capa alterada de espesor δ y composición distinta a la del volumen, tal y como se ha visto que ocurre con el Ta_2O_5 (Figura 4. 1). El modelo de Ho *et al.* [24] utiliza un balance de masas para derivar la relación entre la concentración atómica del elemento A dentro de

la capa alterada en el tiempo t , $m(t)$, y la concentración $c(x)$ en el volumen a una profundidad de erosión x . Igualando el ritmo de cambio de $m(t)$ en el espesor δ y el flujo neto de átomos de A que entran en la capa alterada, se obtiene:

$$\frac{d}{dt}(N\delta m) = J \left[S_A \frac{N}{N_A} mc(x) + S_B \frac{N}{N_B} (1-m)c(x) - S_A \frac{N}{N_A} m \right] \quad (4.1)$$

donde N es la densidad atómica media de la aleación, J es el flujo de iones y S_A y S_B son los ritmos de erosión individuales para los elementos A y B, respectivamente. El ritmo de erosión de los átomos del elemento A dentro de la aleación se escribe como $S_A \frac{N}{N_A}$ siendo N_A la densidad atómica del elemento A.

La solución de la ecuación (4.1) viene dada por:

$$m(t) = [c_0 - k \tau c(x)] e^{-t/\tau} + k \tau c(x) \quad (4.2)$$

donde

$$\frac{1}{\tau(x)} \equiv \frac{J}{\delta} \left[\frac{S_A}{N_A} - \left(\frac{S_A}{N_A} - \frac{S_B}{N_B} \right) c(x) \right] \quad (4.3)$$

$$k \equiv J S_B / \delta N_B \quad (4.4)$$

La expresión (4.2) puede escribirse en términos de la relación de la intensidad de las señales XPS como:

$$e^{-\frac{t}{\tau}} = \frac{(R_t - R_i) \cdot R_0}{(R_0 - R_i) \cdot [R_0(1 - c_0) + R_i c_0]} \quad (4.5)$$

donde R_t es la relación de intensidades O/Ta en cada instante de tiempo, R_i y R_0 son la misma relación en el estado estacionario ($t \rightarrow \infty$) y al inicio del bombardeo ($t = 0$),

respectivamente, c_0 es la concentración atómica de oxígeno en el volumen y τ es la constante de tiempo del transitorio.

A partir de la ecuación (4. 5) se puede obtener una expresión para la relación de intensidades R_t en cada instante de tiempo:

$$R_t = \frac{(R_0 - R_i)R_0(1 - c_0)e^{-\frac{t}{\tau}} + R_0R_i}{R_0 - (R_0 - R_i)c_0e^{-\frac{t}{\tau}}} \quad (4. 6)$$

La Figura 4. 2 muestra la relación entre las intensidades de oxígeno y tantalio de las señales XPS, R_t , en función del tiempo de bombardeo a dos energías diferentes, 0.5 keV y 3 keV, junto con el mejor ajuste encontrado para la ecuación (4. 6) en ambos casos. En el ajuste se han omitido los datos correspondientes a la capa de contaminación. Los valores numéricos obtenidos en el ajuste de mínimos cuadrados se encuentran en la Tabla 4. 1.

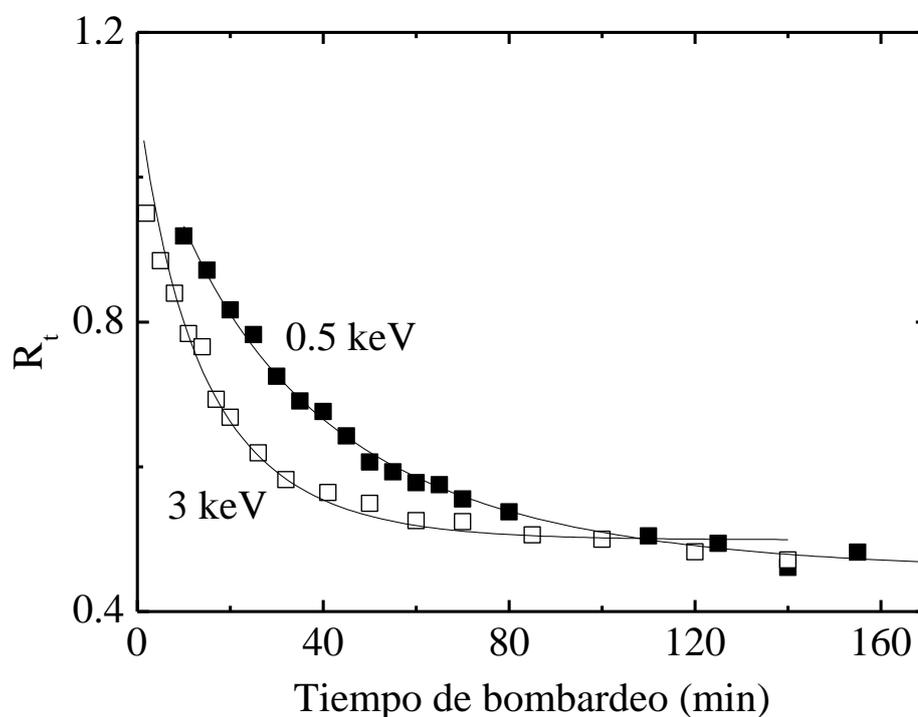


Figura 4. 2: Relación de intensidades O/Ta en función del tiempo de bombardeo con Ar^+ a 0.5 keV y 3 keV e incidencia normal, junto con el mejor ajuste encontrado para el modelo propuesto por Ho et al.

Tabla 4. 1: Valores numéricos encontrados para el mejor ajuste realizado en la Figura 4.2

Energía (keV)	R_o	R_i	τ (min)	R_o/R_i
0.5	1.12 ± 0.02	0.46 ± 0.01	49 ± 3	2.46 ± 0.01
3	1.11 ± 0.03	0.50 ± 0.01	20 ± 2	2.22 ± 0.02

Conviene observar que el tiempo de relajación τ es mayor a 0.5 keV como consecuencia de la menor velocidad de erosión a esta energía ($\tau_{0.5} = 2.46 \tau_3$). Asimismo, tal y como mencionan Ho *et al.* [24], la relación R_o/R_i es igual a la relación entre los ritmos de erosión del O y el Ta. Los resultados muestran que el ritmo de erosión del O es más alto que el de Ta, dando lugar a la erosión preferencial de oxígeno. Además, este ritmo es mayor a 0.5 keV, lo que implica mayor erosión preferencial a baja energía [23, 25].

Para evaluar la influencia de la energía de los iones en la erosión preferencial es necesario conocer la fracción molar de Ta y del O, X_{Ta} y X_O , respectivamente. Su valor en el estado estacionario puede calcularse a partir de la relación R_i/R_o utilizando la expresión (2. 10):

$$\frac{R_i}{R_o} = \frac{\left(\frac{X_O}{X_{Ta}} \right)_i}{\left(\frac{X_O}{X_{Ta}} \right)_o} \quad (4. 7)$$

donde $\left(\frac{X_O}{X_{Ta}} \right)_o = 2.5$ representa la relación de fracciones molares en el óxido Ta_2O_5 .

A partir de los datos de la Tabla 4. 1 y la ecuación (4. 7) se pueden calcular las fracciones molares, obteniéndose valores para X_{Ta} de 0.50 y 0.47 tras el bombardeo a 0.5 keV y 3 keV, respectivamente. Estos valores son mayores que el 0.29 esperado en el óxido Ta_2O_5 , indicando un enriquecimiento de metal en la muestra. Además, este enriquecimiento es superior a menor energía, en buen acuerdo con resultados previos [23, 25].

A continuación, se calculan otros parámetros importantes en el proceso de bombardeo, como es el caso de la velocidad de erosión de una superficie, \dot{z} , que se

describe como el ritmo de erosión instantáneo. Este parámetro determina la profundidad media erosionada en función del tiempo de bombardeo [26], y se puede determinar a partir de la expresión:

$$\dot{z} = \frac{M}{\rho N_A e} S J \quad (4. 8)$$

donde M es la masa molar del material erosionado y ρ su densidad, N_A es el número de Avogadro, e la carga del electrón, S el ritmo de erosión y J la densidad de corriente.

Por otra parte, el espesor de la capa alterada producida durante la erosión, δ , se puede calcular como:

$$\delta = \tau \dot{z} \quad (4. 9)$$

donde τ es el tiempo de relajación y \dot{z} la velocidad de erosión. La evaluación directa del espesor de la capa alterada no es posible en este caso a partir de la ecuación (4. 9) ya que no se conoce con exactitud la densidad de la película, que cambia durante el proceso de bombardeo. Por ello, una aproximación razonable es asumir que el espesor de la capa alterada, δ , es igual al rango de implantación (como se justificará más adelante), de manera que:

$$\delta = R_p = \tau \dot{z} \rightarrow \dot{z} = \frac{R_p}{\tau} \quad (4. 10)$$

donde R_p es el rango de implantación de los iones, que en este caso se ha calculado a partir del software *SRIM* [27]. Los valores obtenidos para R_p son 1.6 nm y 4 nm para el caso del bombardeo con Ar^+ a incidencia normal y energías de 0.5 y 3 keV, respectivamente. Teniendo en cuenta las consideraciones mencionadas anteriormente, la relación entre las velocidades a 0.5 y 3 keV puede expresarse como:

$$\frac{\dot{z}_{0.5}}{\dot{z}_3} = \frac{R_{p(0.5)} \tau_3}{R_{p(3)} \tau_{0.5}} = 0.16 \pm 0.02 \quad (4. 11)$$

Por otro lado, las velocidades de erosión son también proporcionales a la densidad de corriente, que es un valor conocido y depende de la energía (en este caso, se han medido experimentalmente las corrientes, obteniendo valores de $J_{0.5 \text{ keV}} = 3.14 \mu\text{A}$ y $J_{3 \text{ keV}} = 11.35 \mu\text{A}$) y al ritmo de erosión, valor obtenido al realizar las simulaciones con *SRIM*. Por tanto, la relación entre las velocidades de erosión viene dada por la expresión:

$$\frac{\dot{z}_{0.5}}{\dot{z}_3} = \frac{S_{0.5} J_{0.5}}{S_3 J_3} = 0.12 \pm 0.02 \quad (4. 12)$$

Los resultados obtenidos en (4. 11) y (4. 12) presentan buen acuerdo entre sí, y a partir de ellos se puede concluir que la velocidad de erosión a 0.5 keV es aproximadamente 7 veces menor que la velocidad de erosión a 3 keV. Además, se puede obtener una relación entre el espesor de las capas alteradas a las dos energías, ya que:

$$\frac{\delta_{0.5}}{\delta_3} = \frac{\tau_{0.5} \dot{z}_{0.5}}{\tau_3 \dot{z}_3} = \frac{\tau_{0.5} \cdot 0.14 \cdot \dot{z}_3}{\tau_3 \dot{z}_3} = 0.34 \pm 0.06 \quad (4. 13)$$

con lo que

$$\delta_{0.5} = 0.34\delta_3 \quad (4. 14)$$

donde se ha tomado como relación entre velocidades el valor medio de los resultados obtenidos a partir de las ecuaciones (4. 11) y (4. 12). Además, si asumimos que el rango de implantación es igual al espesor de la capa alterada, como se ha mencionado anteriormente, los espesores de dicha capa son 1.6 nm y 4 nm para el bombardeo con Ar^+ a incidencia normal y energías de 0.5 keV y 3 keV, respectivamente. Es decir, $\delta_{0.5} = 0.4\delta_3$, en buen acuerdo con el valor obtenido en la ecuación (4. 14).

Es necesario señalar que la expresión (4. 7) es sólo válida en el límite $\delta \gg \lambda$, es decir, para situaciones en las que el espesor de la capa alterada es mayor que la longitud de atenuación de los electrones analizados. O lo que es lo mismo, toda la señal proviene

de la capa alterada. Los valores de las longitudes de atenuación calculados utilizando el algoritmo de Tanuma, Powell y Penn TPP-2M [28] son $\lambda_{\text{Ta } 4f} \approx 1.9 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{O } 1s} \approx 1.3 \text{ nm}$, para los electrones procedentes de los niveles Ta 4f y O 1s, respectivamente y, por tanto, la ecuación (4. 7) no es válida para el bombardeo a 0.5 keV. Se puede introducir una modificación a la ecuación anterior teniendo en cuenta este hecho. Asumiendo que la capa alterada consiste en una película de composición distinta a la del sustrato y espesor δ sobre un sustrato de composición uniforme Ta_2O_5 , se obtiene:

$$\left(\frac{X_{\text{O}}}{X_{\text{Ta}}}\right)_0 \frac{R_i}{R_0} = \frac{X_{\text{O}} \left(1 - \exp\left(\frac{-\delta}{\lambda_{\text{O}}}\right)\right) + \frac{5}{7} \exp\left(\frac{-\delta}{\lambda_{\text{O}}}\right)}{X_{\text{Ta}} \left(1 - \exp\left(\frac{-\delta}{\lambda_{\text{Ta}}}\right)\right) + \frac{2}{7} \exp\left(\frac{-\delta}{\lambda_{\text{Ta}}}\right)} \quad (4. 15)$$

lo que permite calcular los valores de X_{Ta} como 0.62 y 0.52 para 0.5 y 3 keV, respectivamente. Estos resultados muestran con más claridad que los encontrados con la ecuación (4. 7) el hecho de que la erosión preferencial es mayor al disminuir la energía de los iones.

Por tanto, los resultados obtenidos como consecuencia del bombardeo iónico de una lámina delgada de Ta_2O_5 con iones de Ar^+ muestran la erosión preferencial de átomos de oxígeno frente a los del metal, ajustándose al modelo propuesto por Ho *et al.* [24] para una aleación binaria. Además, se ha visto que la energía de los iones determina características de la superficie bombardeada como el espesor de la capa alterada, la velocidad de erosión o las fracciones molares de O y Ta.

4.1.2 Cambios químicos producidos por el bombardeo

En la Figura 4. 3 (a) se muestran los espectros XPS más representativos de la banda Ta 4f medidos durante el bombardeo con iones Ar^+ de energía 0.5 keV a incidencia normal, junto con el espectro de la muestra patrón, etiquetado como Ta_2O_5 . En el espectro de la muestra patrón de Ta_2O_5 se observa el doblete Ta 4f_{7/2} – Ta 4f_{5/2} situado a 27.5 eV y 29.4 eV, respectivamente, en buen acuerdo con los valores encontrados en la literatura para el Ta^{5+} [29-30]. Este espectro tiene menor intensidad que los medidos a mayor tiempo de bombardeo debido a que el óxido de tantalio está

atenuado por una capa fina de contaminación, que corresponde con la señal de carbono de la Figura 4. 1. Tras 10 minutos de erosión, la intensidad del doblete Ta 4f aumenta y se produce un ensanchamiento de la banda hacia el lado de menor energía de enlace como consecuencia de la aparición de nuevos estados de oxidación. A medida que se incrementa el tiempo de bombardeo aumenta la intensidad de los nuevos estados, llegando incluso a ser más intensos que el Ta^{5+} . Este cambio en las intensidades es consecuencia de la erosión preferencial de átomos de oxígeno frente a los del metal en la capa alterada, causando la reducción del Ta_2O_5 y transformándolo en otros subóxidos, como se ha estudiado anteriormente [17,31]. Al alcanzar el estado estacionario ($t > 100$ min), el espectro de la banda Ta 4f permanece sin cambios, mostrando la forma del espectro de la Figura 4. 3 (b).

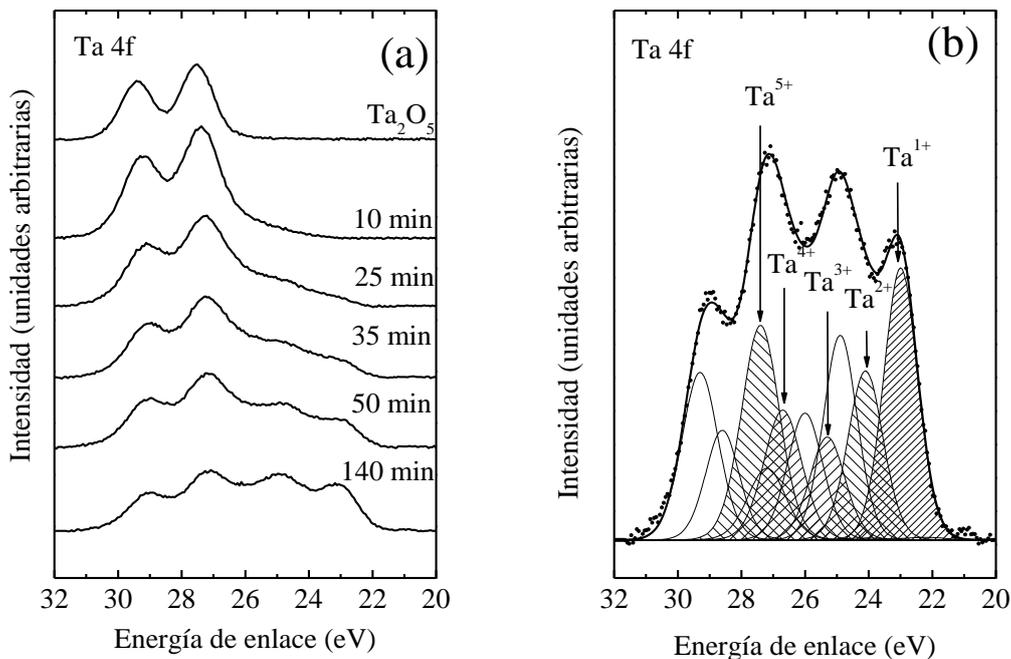


Figura 4. 3: (a) Secuencia de los espectros XPS de la banda Ta 4f más significativos medidos durante el bombardeo con iones Ar^+ a 0.5 keV. (b) Deconvolución de la banda Ta 4f en el estado estacionario (espectro medido a $t = 140$ minutos de la figura (a)) utilizando los valores indicados en la Tabla 4. 2.

Existe una gran controversia respecto a los estados de oxidación que aparecen durante el bombardeo iónico de Ta_2O_5 con iones no reactivos. S. Hoffman y J. M. Sanz [17] utilizan los estados Ta^0 , Ta^{2+} , Ta^{4+} y Ta^{5+} para realizar el ajuste de la banda Ta 4f

tras el bombardeo con Ar^+ a 3keV. Por otro lado, E. Attanasova *et al.* [30] descomponen la banda resultante en un doblete correspondiente al Ta_2O_5 de partida y varios subóxidos (Ta^{1+} , Ta^{2+} , Ta^{3+} y Ta^{4+}), cuyas concentraciones dependen del tiempo de bombardeo. Asimismo, Ke Wang *et al.* [31] sólo utilizan tres dobletes para realizar la deconvolución de la banda Ta 4f después del bombardeo con Ar^+ a 2 keV, aunque sugieren la existencia de cinco subóxidos además del estado metálico. En este trabajo se han necesitado cinco estados de oxidación (Ta^{1+} , Ta^{2+} , Ta^{3+} , Ta^{4+} y Ta^{5+}) para realizar la deconvolución de la banda Ta 4f al alcanzar al estado estacionario tal y como se muestra en la Figura 4. 3 (b). Las posiciones y anchuras de los picos se encuentran detalladas en la Tabla 4. 2, junto con los valores correspondientes al Ta^0 . En todos los casos los dos picos del doblete se encuentran separados 1.9 eV, y mantienen una relación de intensidades Ta 4f_{5/2}/ Ta 4f_{7/2} de 3/4.

Tabla 4. 2: Energía de enlace y anchura a media altura de los estados de oxidación del Ta 4f

Estado de oxidación	BE Ta 4f _{7/2} (eV)	FWHM (eV)	
		Ta 4f _{7/2}	Ta 4f _{5/2}
Ta^0	22.2 ± 0.1	1.1 ± 0.1	1.1 ± 0.1
Ta^{1+}	22.9 ± 0.1	1.1 ± 0.1	1.4 ± 0.1
Ta^{2+}	24.2 ± 0.1	1.4 ± 0.1	1.4 ± 0.1
Ta^{3+}	25.3 ± 0.1	1.4 ± 0.1	1.5 ± 0.1
Ta^{4+}	26.7 ± 0.1	1.4 ± 0.1	1.3 ± 0.1
Ta^{5+}	27.5 ± 0.1	1.4 ± 0.1	1.3 ± 0.1

En la Figura 4. 4 se encuentran representadas las energías de enlace del pico Ta 4f_{7/2} que aparecen de la Tabla 4. 2 en función del estado de oxidación. La energía de enlace presenta una dependencia lineal con el estado de oxidación, tal y como propone el modelo de potencial de carga descrito anteriormente (apartado 2.3.1.). Además, del ajuste lineal realizado se obtiene un valor para el corrimiento químico entre estados de oxidación consecutivos de 1.09eV.

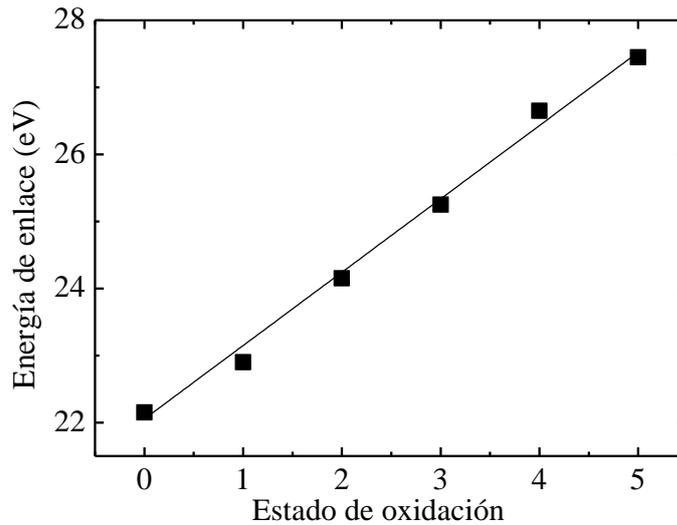


Figura 4. 4: Representación de la energía de enlace del pico Ta $4f_{7/2}$ de los distintos subóxidos de tantalio en función del estado de oxidación, y su ajuste lineal (línea continua).

4.1.3 Análisis no destructivo de la capa alterada

Con objeto de estudiar la capa alterada por el bombardeo en función de la energía de los iones y de su ángulo de incidencia se han realizado dos series de experimentos. Por un lado, se ha bombardeado Ta_2O_5 hasta alcanzar el estado estacionario a 0.5 keV, 3 keV y 6 keV e incidencia 45° . Por otra parte, se ha realizado la erosión a una energía de 0.5 keV y tres ángulos de incidencias distintos: 0° , 22.5° y 45° respecto a la normal a la superficie. Ambas series de experimentos han sido analizadas mediante ARXPS con ángulos de emisión comprendidos entre $0-60^\circ$.

- **Variación de la capa alterada en función de la energía de los iones**

La Figura 4. 5 muestra los espectros de la banda Ta 4f correspondientes a las medidas ARXPS realizadas en el estado estacionario alcanzado tras bombardear Ta_2O_5 con energías de 0.5, 3 y 6 keV, respectivamente, todas ellas con una incidencia de 45° respecto a la normal a la superficie. En los tres casos se observa erosión preferencial en el sistema ya que aparecen contribuciones correspondientes a subóxidos de Ta, incluso observándose Ta^0 para los bombardeos realizados a 3 y 6 keV. Además, la presencia de los subóxidos se hace más notable al aumentar el ángulo de emisión debido a que la capa alterada se encuentra sobre el sustrato de Ta_2O_5 , y al incrementar dicho ángulo la

profundidad muestreada es menor, obteniéndose así menos información procedente del sustrato.

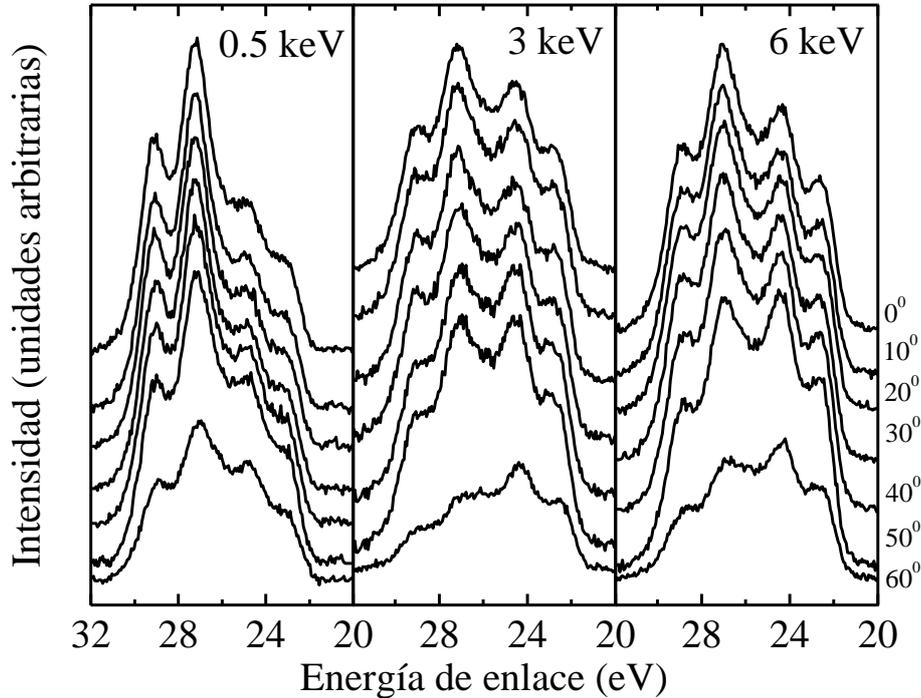


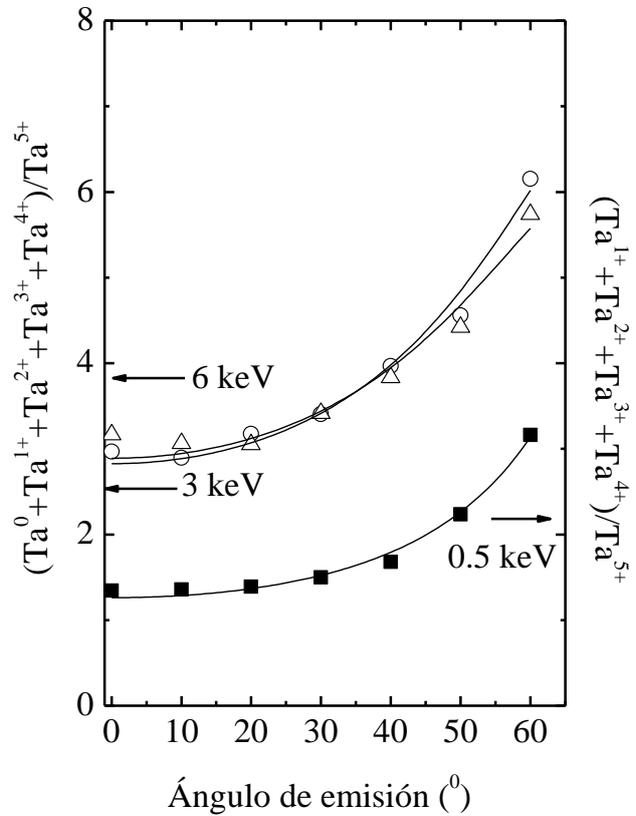
Figura 4. 5: Espectros ARXPS de la banda Ta 4f medidos en el estado estacionario tras realizar bombardeos iónicos a 0.5keV, 3keV y 6keV a incidencia 45° .

Se han realizado las deconvoluciones de los espectros de la Figura 4. 5 utilizando las energías de enlace y las anchuras de picos que aparecen en la Tabla 4. 2, siendo el único parámetro de ajuste la altura de los mismos. Tras realizar el ajuste, se han utilizado los modelos paramétricos descrito en el apartado 2.3.1 para la obtención de los perfiles de concentración. El modelo que mejor ajusta los datos experimentales es un modelo de islas, compuestas por los subóxidos sobre el sustrato de Ta_2O_5 , de manera que todo el Ta^{5+} medido pertenece al sustrato. Así, a partir de las deconvoluciones, se puede obtener la relación entre las intensidades de los subóxidos y del Ta_2O_5 en función del ángulo de emisión. En la Figura 4. 6 se muestran las relaciones de intensidades para las tres energías junto con el mejor ajuste encontrado usando el modelo paramétrico (líneas continuas). Para realizar el ajuste, se ha considerado que en la ecuación (2.17) la longitud de atenuación y la densidad de la capa alterada y el sustrato son similares, con

lo que resulta $A = 1$, y sólo son necesarios dos parámetros de ajuste: el espesor, d , y el cubrimiento de las islas, θ .

Energía (keV)	d (nm)	θ (%)
0.5	1.9 ± 0.1	87 ± 1
3	3.5 ± 0.1	88 ± 1
6	3.7 ± 0.2	87 ± 1

Figura 4. 6: La gráfica muestra la relación $(Ta^0 + Ta^{1+} + Ta^{2+} + Ta^{3+} + Ta^{4+})/Ta^{5+}$ en función del ángulo de emisión obtenido a partir de las deconvoluciones de los espectros de la Figura 4. 5. En línea continua se muestra el mejor ajuste obtenido para el modelo paramétrico de islas. La tabla corresponde a los parámetros que mejor ajustan el modelo a los datos experimentales.



En la tabla de la Figura 4. 6 se muestran los valores que optimizan, en el sentido mínimos cuadrados, la diferencia entre los datos experimentales y el modelo paramétrico propuesto. En los tres casos se han obtenido islas con un cubrimiento prácticamente independiente de la energía del haz de iones en el rango estudiado. Sin embargo, la altura de las islas sí depende de la energía, siendo ésta mayor a medida que aumenta la energía de los iones incidentes.

- **Variación de la capa alterada en función del ángulo de incidencia de los iones**

La Figura 4. 7 muestra las medidas ARXPS de la banda Ta 4f realizadas al alcanzar el estado estacionario tras bombardear el Ta_2O_5 con Ar^+ a 0.5 keV con tres ángulos de incidencia distintos: 0° , 22.5° y 45° . La principal diferencia aparece en el lado de baja energía de enlace ya que al aumentar el ángulo de incidencia de los iones la contribución relacionada con los subóxidos pierde intensidad. Esto es debido a que el

rango de implantación efectivo disminuye al aumentar el ángulo de incidencia de los iones, y, en consecuencia, disminuye también el espesor de la capa alterada. Por tanto, existe una mayor contribución de la señal del sustrato de Ta₂O₅ en las medidas realizadas a mayor ángulo.

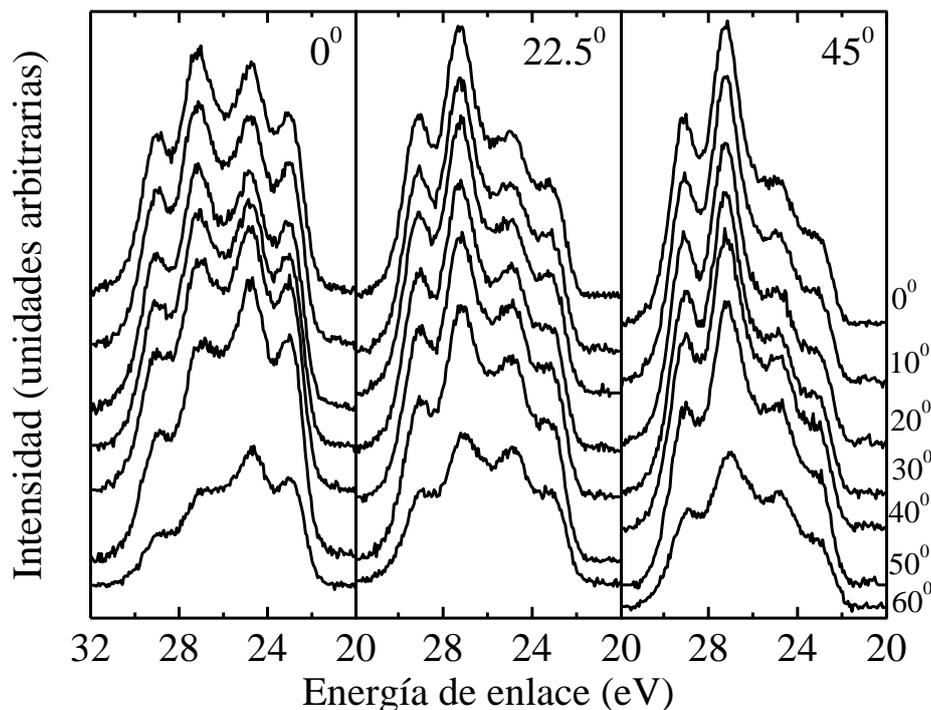


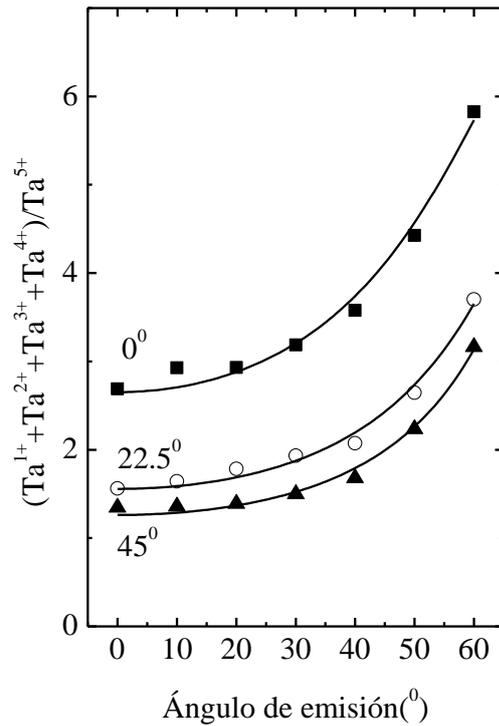
Figura 4. 7: Banda Ta 4f de las medidas ARXPS realizadas en el estado estacionario de las muestras bombardeadas a 0.5keV con distintos ángulo de incidencia de los iones

Como en el caso anterior, un modelo de islas de espesor d y cubrimiento θ es el que mejor ajusta los resultados experimentales a los modelos paramétricos. En la Figura 4. 8 se encuentran representados la relación de intensidades $(Ta^{1+}+Ta^{2+}+Ta^{3+}+Ta^{4+})/Ta^{5+}$ junto con el mejor ajuste encontrado para el modelo paramétrico de islas. En la tabla de la Figura 4. 8 se pueden ver los parámetros que optimizan los datos experimentales y el modelo.

Al igual que ocurría al variar la energía de los iones, el cubrimiento de las islas, θ , es prácticamente independiente del ángulo de incidencia, siendo su valor promedio $87 \pm 1\%$. Por su parte, la altura de las islas muestra una fuerte dependencia con el ángulo de impacto, disminuyendo a medida que aumenta el ángulo de incidencia de los iones.

Ángulo de incidencia ($^{\circ}$)	d (nm)	Θ (%)
0	3.3 ± 0.1	88 ± 1
22.5	2.6 ± 0.1	86 ± 1
45	1.9 ± 0.1	87 ± 1

Figura 4. 8: La figura muestra la relación $(Ta^{1+}+Ta^{2+}+Ta^{3+}+Ta^{4+})/Ta^{5+}$ en función del ángulo de emisión obtenido a partir de las deconvoluciones de los espectros medidos después del bombardeo a 0.5 keV de la Figura 4. 7. En línea continua se muestra el mejor ajuste obtenido para el modelo paramétrico de islas. La tabla corresponde a los parámetros que mejor ajustan el modelo a los datos experimentales.



En la Figura 4. 9 se ha representado la altura de las islas obtenida a partir de las medidas ARXPS para los bombardeos a 0.5 keV y 3 keV en función del ángulo de incidencia, y para un ángulo de incidencia de 45° en función de la energía de los iones. También aparece una línea recta en cada uno de los casos para indicar la tendencia de las medidas. En esta figura se observa claramente que al aumentar la energía de los iones la altura de las islas aumenta, mientras que al aumentar el ángulo de incidencia, dicha altura disminuye.

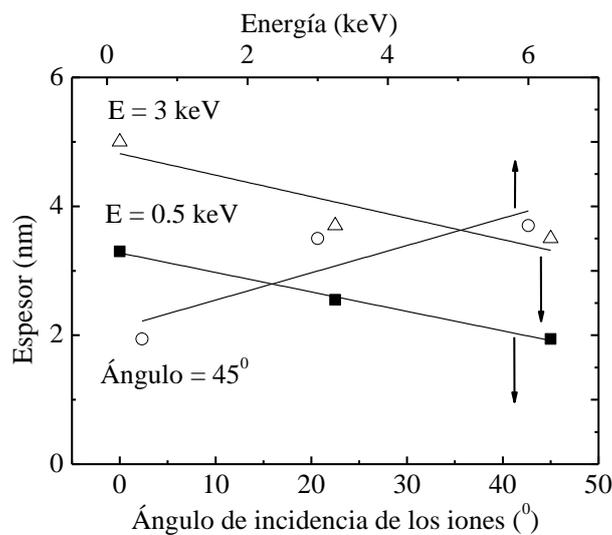


Figura 4. 9: Altura de las islas producidas por el bombardeo en función del ángulo de incidencia y de la energía de los iones.

Puesto que se ha asumido que las islas están constituidas por todos los subóxidos que se forman durante el bombardeo sobre el sustrato de Ta_2O_5 , los resultados obtenidos para la altura de las islas representan una medida directa del espesor de la capa alterada. Esta equivalencia se corrobora con los resultados que se muestran en la Figura 4. 10. En ella están representadas las alturas de las islas obtenidas a partir de las medidas ARXPS en función del rango de implantación calculado con *SRIM* [27]. Debido a que el software calcula la distribución de los iones dentro del material, donde el rango de implantación corresponde al máximo de la distribución, se ha tomado como barra de error la anchura de dichas distribuciones. En la Figura 4. 10 también aparece la región de confianza representada por la suposición de que la altura de las islas es igual al rango de implantación \pm dispersión, es decir, $d = R_{imp} \pm straggle$ (zona sombreada). Las alturas de las islas están dentro de esta región de confianza, de manera que la suposición de que la altura de las islas, el espesor de la capa alterada y el rango de implantación de los iones son magnitudes equivalentes es válida dentro del rango de energías estudiado.

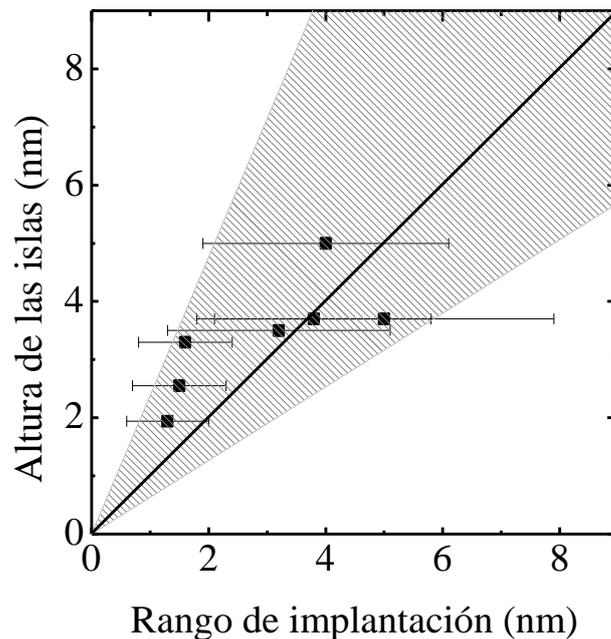


Figura 4. 10: Altura de las islas en función del rango de implantación (símbolos), y la suposición de que $d = R_{imp} \pm straggle$ (zona sombreada).

4.1.4 Cambio morfológico producidos por el bombardeo

Con el objetivo de observar las posibles modificaciones morfológicas producidas por el impacto de los iones, se han realizado medidas AFM *ex situ* en la serie de muestras bombardeadas a 0.5 keV y distinto ángulo de incidencia. Dichas imágenes se muestran en la Figura 4. 11. Como puede observarse, el bombardeo produce un cambio en la morfología de las superficies inicialmente planas (ver muestra patrón en la Figura 4. 11 (a)) debido a la aparición de nanoestructuras para los tres ángulos de incidencia utilizados. Para el análisis de las imágenes se han utilizado la función de autocorrelación y la densidad espectral de potencia (*PSD*) (ver apartado 2.3.2).

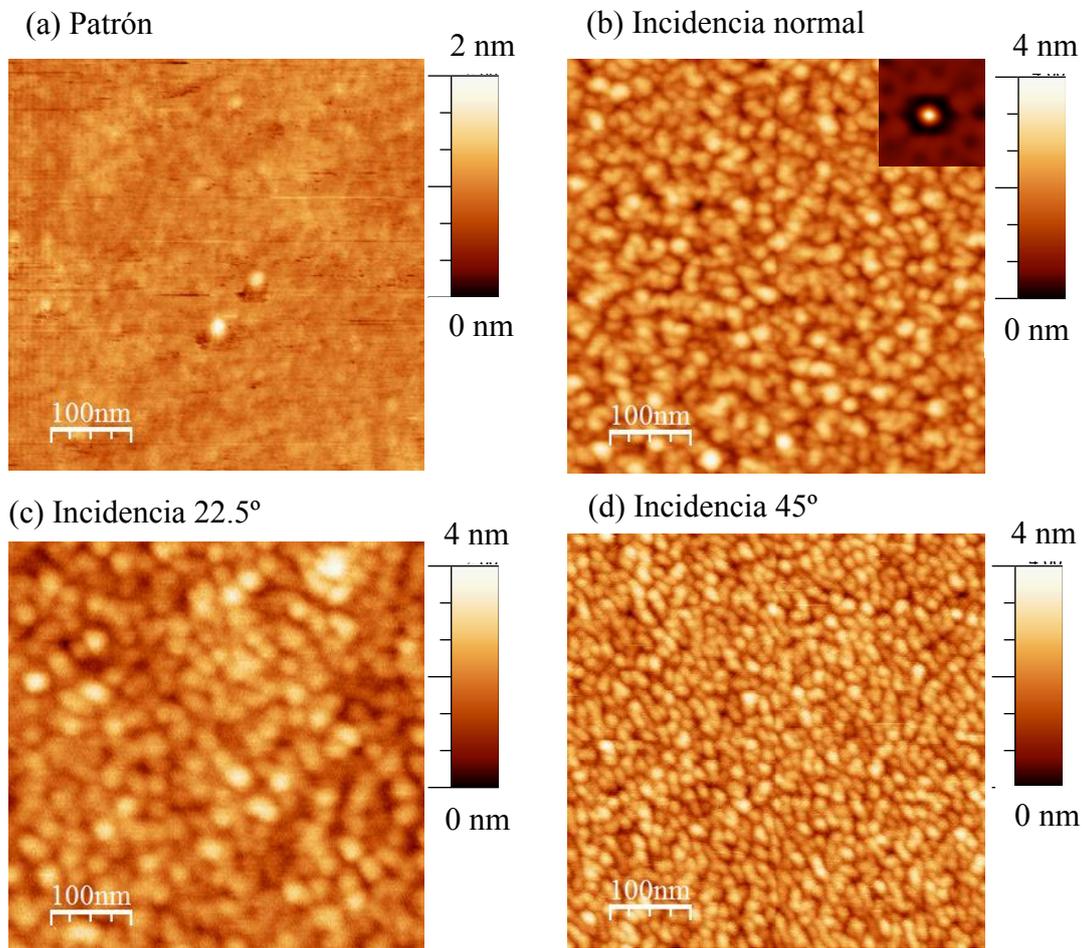


Figura 4. 11: Imágenes AFM de $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ de (a) muestra patrón (b) película bombardeada a 0.5 keV y 0° (c) película bombardeada a 0.5 keV y 22.5° y (d) película bombardeada a 0.5 keV y 45°

En el inserto de la imagen AFM realizada para el bombardeo a incidencia normal (Figura 4. 11 (b)) se muestra la autocorrelación de la imagen, en la cual se puede observar la simetría hexagonal a corto alcance que presenta la muestra. Esta simetría se puede ver con más detalle en la Figura 4. 12 (a), donde aparece la función de autocorrelación junto con el perfil de línea de dicha función, del que se puede extraer una separación entre primeros vecinos de 43 ± 5 nm, y un radio para las nanoestructura de 21 ± 5 nm. En la Figura 4. 12 (b) se esquematiza la red hexagonal de las nanoestructuras formadas.

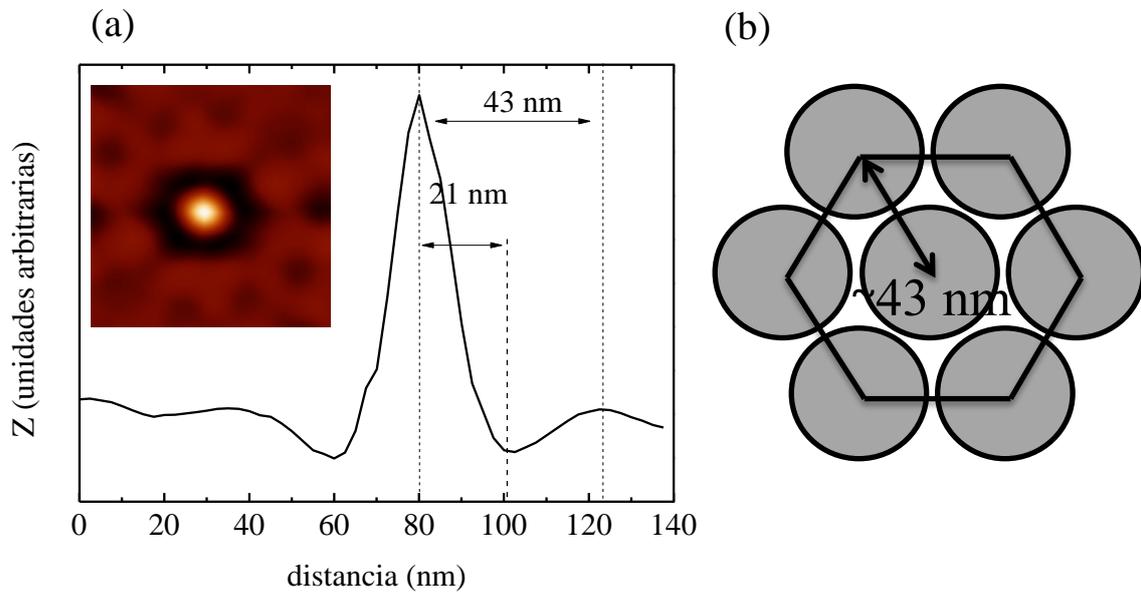


Figura 4. 12: (a) Perfil de línea realizado sobre la función de autocorrelación del inserto. (b) Estructura hexagonal utilizada para calcular geoméricamente el cubrimiento de nanoestructuras

Se puede calcular el cubrimiento de las nanoestructuras a partir de la relación entre las áreas ocupadas por ellas y el área del hexágono regular, como se muestra en la Figura 4. 12 (b):

$$Area_{hexágono} = \frac{6 \cdot lado \cdot apotema}{2} = 4804 \text{ nm}^2 \quad (4. 16)$$

$$Area_{nanoestructuras} = 3 \cdot \pi \cdot r^2 = 4156 \text{ nm}^2 \quad (4. 17)$$

El resultado obtenido del 86.5% está en buen acuerdo con el cubrimiento del $88 \pm 1\%$ obtenido a partir del modelo paramétrico de islas aplicado a las medidas ARXPS. Por otro lado, también es posible obtener la distribución de alturas de las nanoestructuras. La Figura 4. 13 muestra dicha distribución para 0° . Es importante indicar que, en el modelo utilizado para explicar los resultados ARXPS de la Figura 4. 8, se supuso la formación de islas con la hipótesis simplificadora de que todas tenían la misma altura (3.3 nm). Sin embargo los resultados de la Figura 4. 13 indican que la realidad es más compleja, mostrando una distribución normal para las alturas en la que los valores son consistentes con los encontrados a partir de las medidas ARXPS.

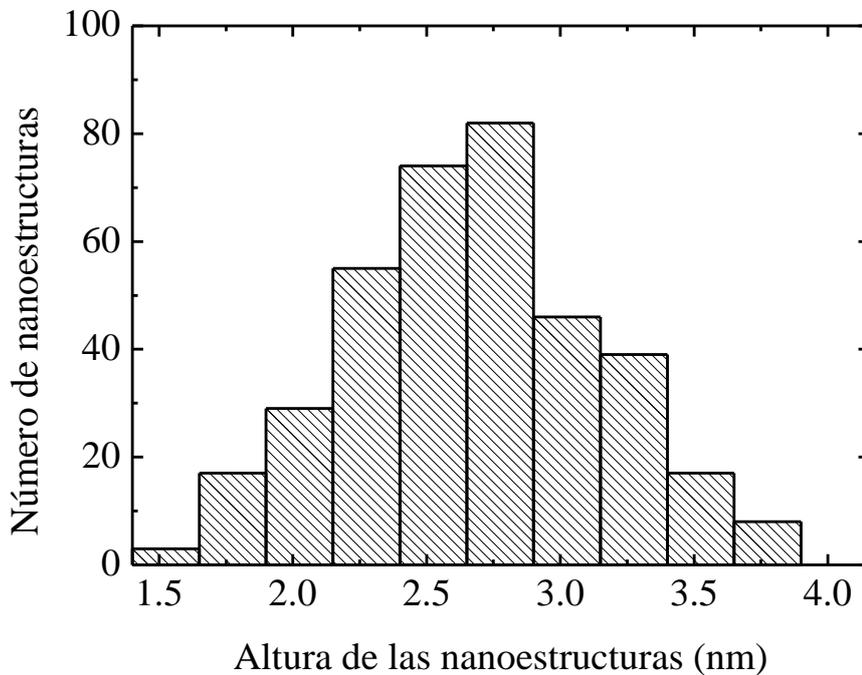


Figura 4. 13: Distribución de alturas de las nanoestructuras obtenido a partir de la imagen AFM de la muestra bombardeada a 0.5 keV y 0° .

Conviene señalar que el orden a corto alcance que se observa para la incidencia normal desaparece para el resto de ángulos. Asimismo, como puede verse en la Figura 4. 11 el tamaño de las nanoestructuras disminuye al aumentar el ángulo de incidencia de los iones, al igual que la distancia entre ellas. Esta última tendencia está corroborada por los cálculos de la *PSD* en función del número de onda k , que se muestran en la Figura 4. 14. En esta figura puede distinguirse un máximo local (k_i) para un vector de onda asociado a la longitud de onda dominante, λ_i , en las tres muestras bombardeadas. Este

máximo se obtiene para $\lambda_0 = 39 \pm 4$ nm, $\lambda_{22.5} = 41 \pm 6$ nm y $\lambda_{45} = 20 \pm 2$ nm, respectivamente, valor que representa la distancia entre nanoestructuras de cada una de las muestras. En el caso de la muestra bombardeada a incidencia normal, este valor está en buen acuerdo con la distancia entre primeros vecinos obtenida mediante la función de autocorrelación (Figura 4. 12 (a)). Sin embargo, para ángulos de incidencia distintos de 0° , al no haber orden a corto alcance, no es posible utilizar la función de autocorrelación para determinar el tamaño de las nanoestructuras y la distancia entre ellas.

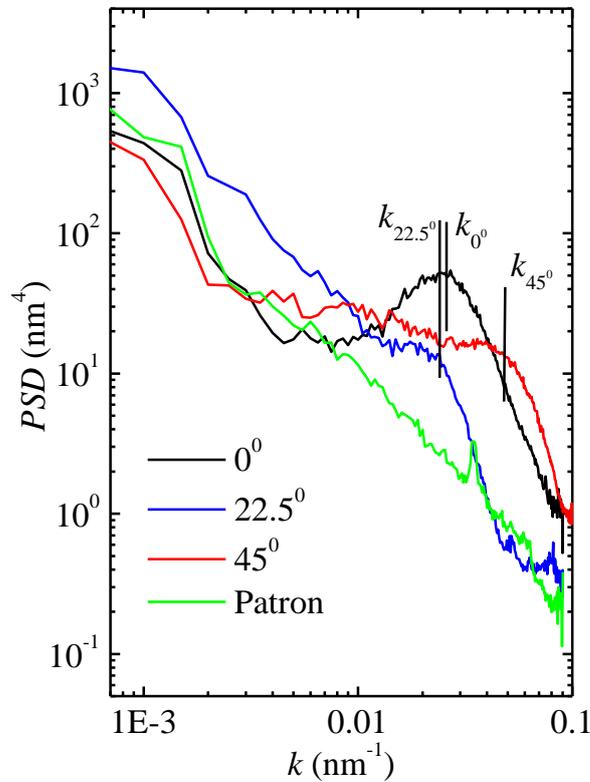


Figura 4. 14: PSD de las imágenes AFM de $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ medidas para las muestras bombardeadas a 0.5 keV y distinto ángulo de incidencia, junto con la muestra patrón

En la Figura 4. 15 (a) y (b) se comparan las imágenes AFM para los óxidos bombardeados a 0.5 y 3 keV e incidencia normal, respectivamente. En ambos casos se observa nanoestructuración en la superficie como efecto del bombardeo con iones. Sin embargo, a 3 keV se ha perdido la simetría hexagonal a corto alcance, como ocurría a 0.5 keV con incidencias distintas a la normal. Además, se puede ver claramente que el

tamaño de las nanoestructuras obtenidas a 3 keV es mayor que el de las obtenidas a menor energía. En la Figura 4. 15 (c) se muestran las funciones *PSD* obtenidas para las dos energías estudiadas. Ambas muestran un máximo local para un vector de onda asociado a una longitud de onda de $\lambda_{0.5keV} = 39 \pm 4$ nm y $\lambda_{3keV} = 130 \pm 15$ nm, indicando que las nanoestructuras obtenidas a 3 keV están más separadas que las obtenidas a 0.5 keV.

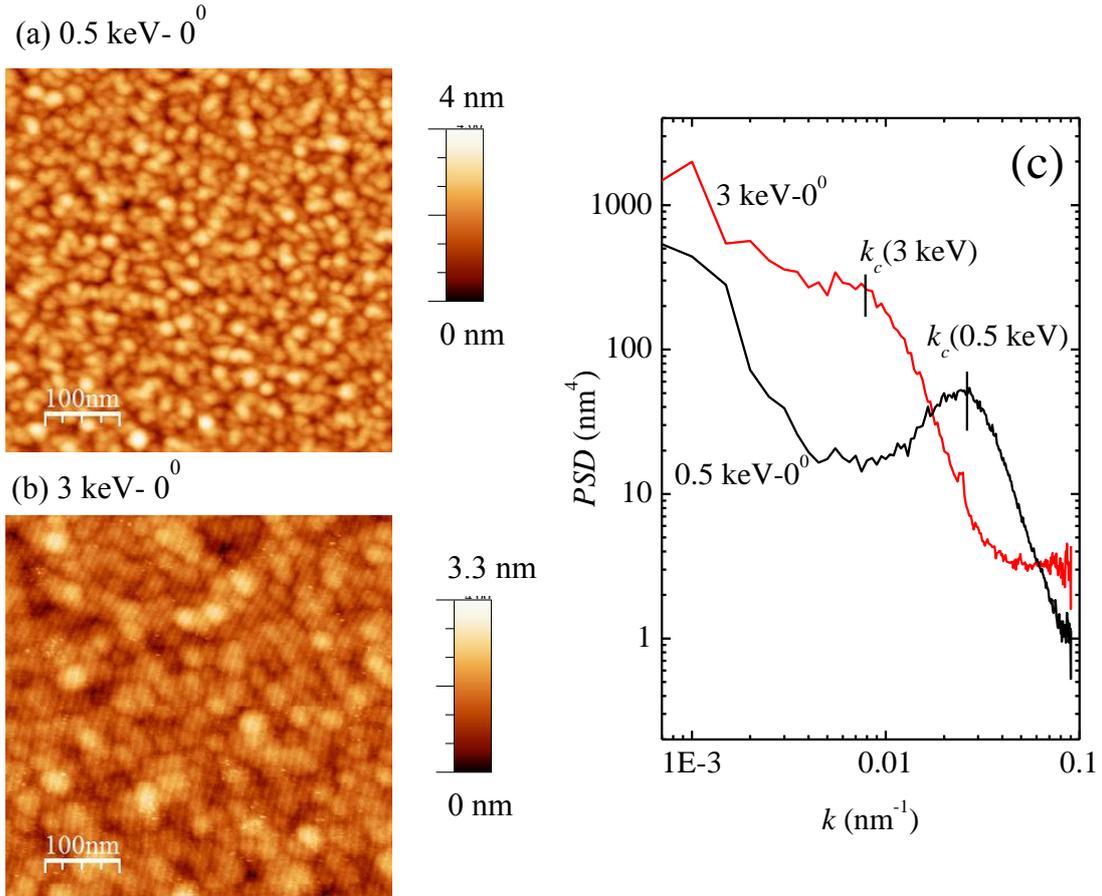


Figura 4. 15: (a) Imagen AFM para bombardeos a 0.5 e incidencia normal. (b) Imagen AFM para bombardeos a 3 keV e incidencia normal. (c) Funciones *PSD* de las imágenes AFM de $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ realizadas a las dos energías estudiadas.

Se puede entonces concluir que el bombardeo con iones de Ar^+ sobre una superficie de Ta_2O_5 conduce a la formación de una capa alterada con respecto a la estequiometría original. Esta alteración se produce como consecuencia de los distintos ritmos de erosión para el O y el Ta y se ha mostrado que los aspectos cinéticos de la modificación pueden explicarse mediante el modelo utilizado por Ho *et al.* para

describir efectos similares en aleaciones binarias. Se ha visto el mayor ritmo de erosión del O, que conduce a la reducción del óxido dentro de la capa alterada, siendo detectados los estados de oxidación Ta^0 , Ta^{1+} , Ta^{2+} , Ta^{3+} , Ta^{4+} y Ta^{5+} . Las medidas ARXPS realizadas sobre la superficie, una vez que se ha alcanzado el estado estacionario durante el bombardeo, muestran que la capa alterada tiene un espesor igual al rango de implantación de los iones, R_p , y que dicha capa se puede representar por un modelo de islas todas de la misma altura (R_p) que cubren parcialmente la superficie. Este modelo es consistente con los resultados obtenidos por medio de AFM, apuntando a que la región donde se producen tanto los cambios químicos como los morfológicos (formación de nanoestructuras) coincide con la capa alterada predicha por el modelo de Ho. Las alteraciones producidas durante el bombardeo dependen tanto de la energía utilizada como del ángulo de incidencia de los iones.

4.2. Modificaciones producidas por el bombardeo con O_2^+ a baja energía sobre superficies de Zn

El ZnO es un material muy utilizado en la actualidad ya que es un elemento clave en muchos procesos industriales como en la producción de pinturas, cosméticos, plásticos, baterías y materiales eléctricos entre otros [32]. Con los avances tecnológicos en la síntesis de láminas delgadas están apareciendo nuevas posibilidades para este material tan versátil, como la fabricación de transistores [33] y dispositivos piezoeléctricos [34]. Además, el dopado de este óxido con distintos metales modifica sus propiedades, por ejemplo, aumenta su conductancia [35] o le proporciona propiedades ferromagnéticas [36], haciéndolo apto para nuevas aplicaciones tecnológicas. Otro campo en auge es la fabricación de nanoestructuras [37-39], como los nanohilos de ZnO, que debido a su gran cantidad de superficie por unidad de volumen y la biocompatibilidad del ZnO los convierten en buenos candidatos para la fabricación de sensores de gases [40], sensores químicos con aplicaciones biomédicas [41], además de poder ser utilizados en la fabricación de nanodispositivos emisores de luz [42]. Asimismo, los nanohilos de ZnO son una prometedora alternativa para la mejora de la eficiencia de células solares [43].

Gran cantidad de grupos de investigación sintetizan nanohilos de óxido de zinc mediante diversas técnicas, que van desde métodos hidrotérmicos hasta evaporación térmica, pasando por pulverización catódica y CVD [44-47]. En este apartado se presenta una novedosa alternativa a estos métodos de síntesis: el bombardeo con iones reactivos O_2^+ a baja energía de una lámina de Zn. Como se verá a continuación, gracias a este procedimiento se consiguen nanohilos de punta afilada, perpendiculares a la superficie bombardeada y en un área extensa. Además, modificando las condiciones experimentales es posible controlar la relación de aspecto de los mismos. Para el bombardeo se ha utilizado oxígeno de alta pureza (99.99%), y como sustrato láminas de Zn suministradas por MaTecK GmbH (99.99% pureza).

4.2.1 Crecimiento de nanohilos de ZnO

La Figura 4. 16 muestra la secuencia de imágenes AFM de la evolución morfológica de la superficie de Zn durante el bombardeo con iones O_2^+ a 3 keV e incidencia normal. Como puede observarse, como consecuencia del bombardeo se forman nanoestructuras de gran altura ($> 1\mu m$), por lo que las puntas afiladas aparecen con forma de pirámide cuadrangular. En esta secuencia se pueden distinguir dos etapas de crecimiento: una primera de formación de nanoestructuras (Figura 4. 16 (a), (b) y (c)), y una segunda de crecimiento lateral y coalescencia de las mismas (Figura 4. 16 (d), (e) y (f)). En la etapa de formación aparecen las nanoestructuras en la superficie de la muestra, todas con un tamaño similar. Como puede verse en la Figura 4. 17, donde se ha representado la densidad de nanoestructuras en función de tiempo de bombardeo, el número de pirámides aumenta al aumentar la fluencia de O_2^+ . Este número crece hasta llegar a un valor máximo (Figura 4. 16 (c) y Figura 4. 17). A partir de este punto empieza el crecimiento lateral. En esta etapa el tamaño de las nanoestructuras aumenta, formándose nanohilos de mayor tamaño lateral por la unión a otros de menor tamaño.

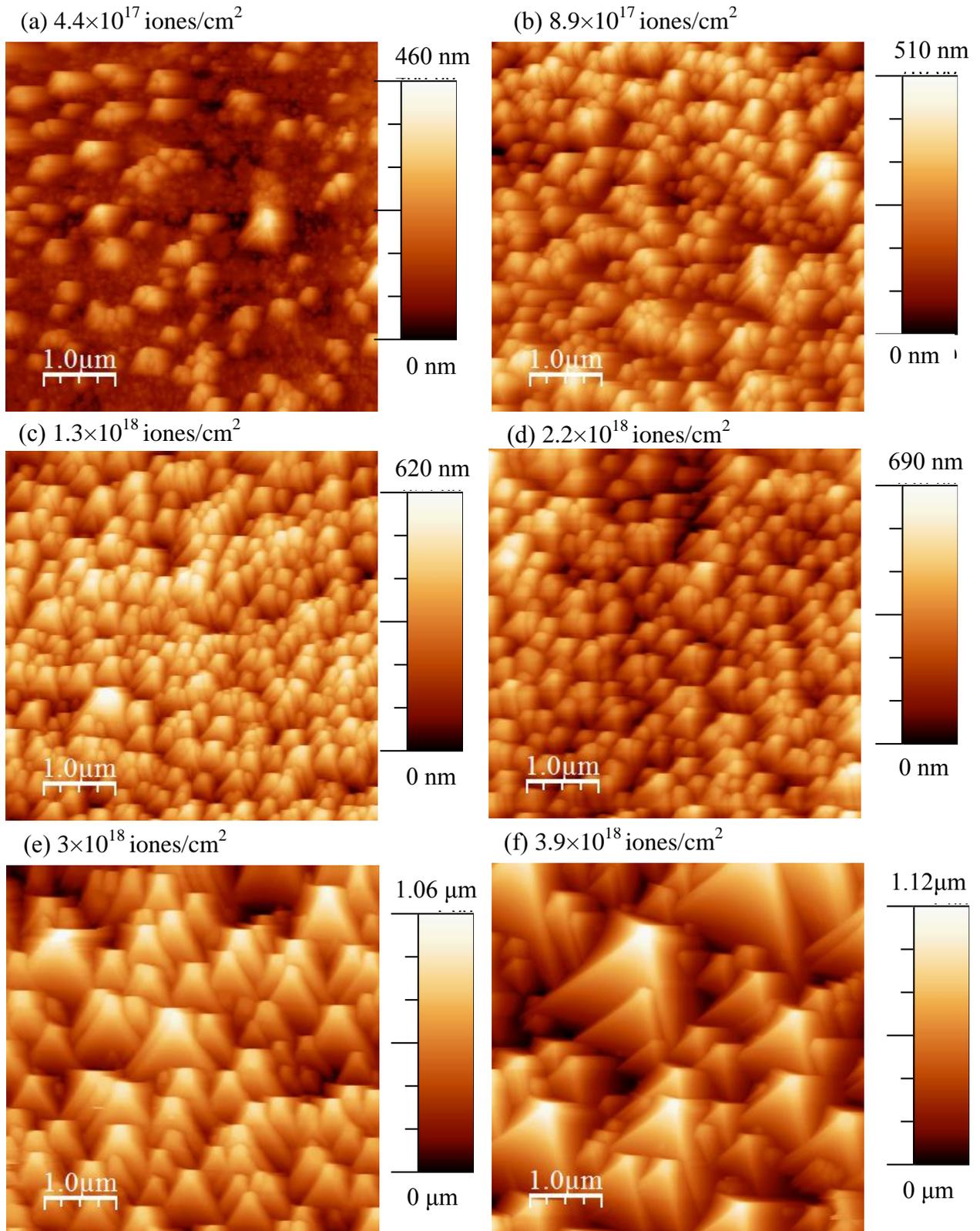


Figura 4. 16: Imágenes AFM de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ tomadas durante el bombardeo de una lámina de Zn con O_2^+ a 3 keV e incidencia normal y a distinta fluencia: (a) 4.4×10^{17} iones/cm² (b) 8.9×10^{17} iones/cm² (c) 1.3×10^{18} iones/cm² (d) 2.2×10^{18} iones/cm² (e) 3×10^{18} iones/cm² (f) 3.9×10^{18} iones/cm².

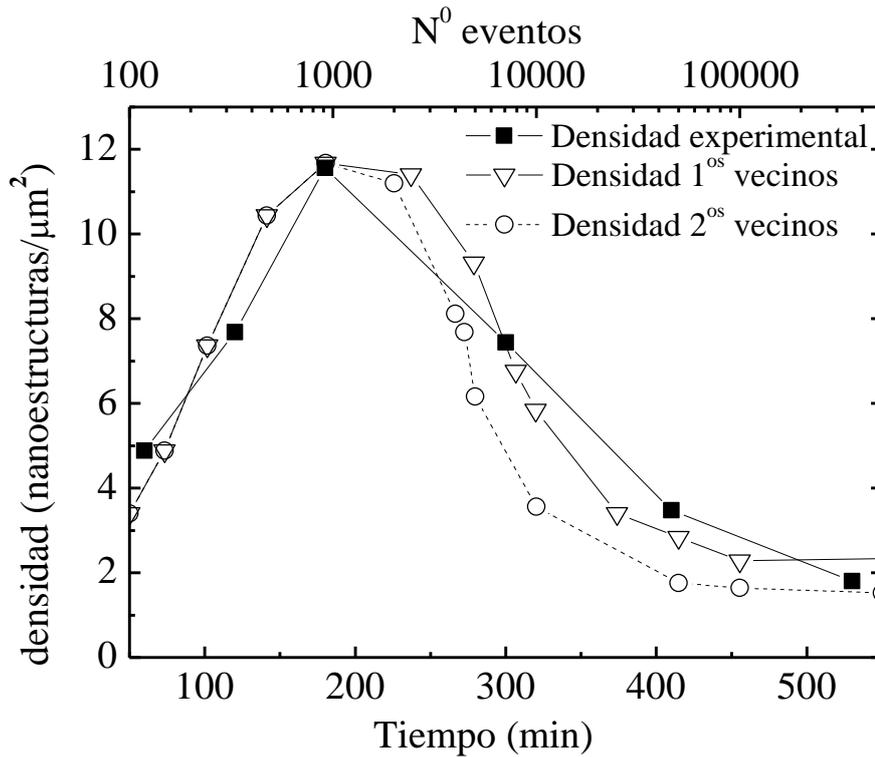


Figura 4. 17: Densidad de nanoestructuras en función del tiempo de bombardeo (experimental) y del número de eventos (teórico).

Con el propósito de comprender los mecanismos de formación y crecimiento de las nanoestructuras de ZnO se ha llevado a cabo una simulación numérica tipo Montecarlo en la que se asume, por simplicidad, que las nanoestructuras se forman en una red cuadrada en la que cada sitio se ocupa aleatoriamente con una probabilidad p , o se encuentra vacío con una probabilidad $1 - p$. Sin embargo, a diferencia con el caso de estructuras de percolación [48], en lugar de permitir el crecimiento lateral de aglomerados (“clusters”) cuando se tienen dos puntos que son primeros vecinos próximos que están ocupados, cada vez que se ocupa un punto de la malla se comprueba si existe un primer vecino ya ocupado y si es así sólo se permite el crecimiento en altura (una unidad arbitraria) del punto previamente ocupado. Esto constituye la primera etapa de formación de nanoestructuras. El valor de p necesario para obtener la misma densidad de “clusters” que la que se obtiene a partir de las imágenes AFM de la Figura 4. 16 es de 0.19, valor mucho más bajo que el umbral de percolación ($p_c = 0.6$) en los sistemas percolantes [48]. Una vez que se alcanza esta condición se permite, en una segunda etapa, el crecimiento lateral de las nanoestructuras ya existentes. Se han realizado dos simulaciones distintas, i) permitiendo difusión a primeros vecinos y

ii) permitiendo difusión a primeros y segundos vecinos. En ambas se elige aleatoriamente un punto de la malla para a continuación buscar el punto de mayor altura de los que se encuentran en su entorno. En el primer caso se considera el entorno a primeros vecinos, incluidos los puntos que están sobre la diagonal, y en el segundo se considera el entorno a primeros y segundos vecinos, incluyendo también los puntos que están sobre la diagonal. Una vez encontrado el punto más alto, se aumenta la altura de éste y de su entorno a primeros vecinos (en las dos situaciones) en $1/9$ de unidades arbitrarias, promoviendo así el crecimiento lateral de las nanoestructuras y la coalescencia entre ellas. Esta etapa finaliza al alcanzar la densidad mínima de nanoestructuras.

La Figura 4. 18 muestra las simulaciones realizadas para superficies de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ (malla de 39×39 puntos), de manera que pueden ser comparadas con las imágenes AFM de la Figura 4. 16. En ella se observa con claridad como surgen las nanoestructuras (a) y (b), y al alcanzar la densidad máxima se produce la coalescencia (c) para acabar convirtiéndose en nanoestructuras de mayor tamaño (d). Es necesario señalar que cada evento es equivalente a un aumento en el tiempo de bombardeo.

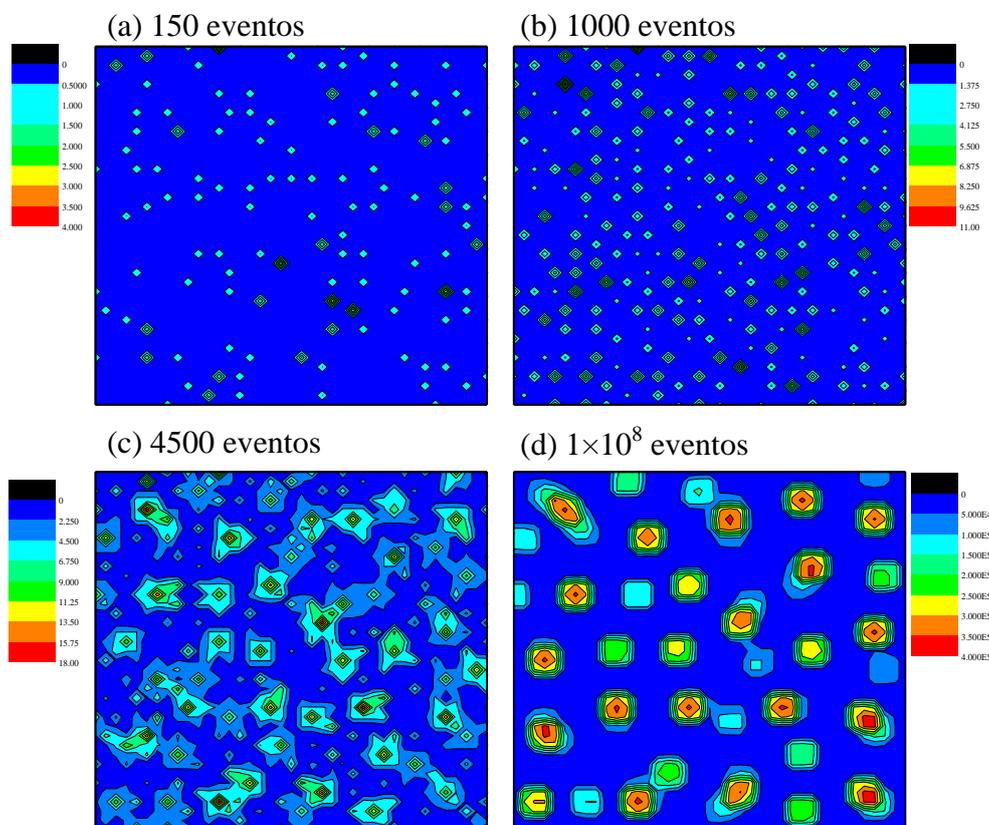


Figura 4. 18: Simulación realizada para (a) 150 eventos (b) 1000 eventos (c) 4500 eventos y (d) 108 eventos sobre una superficie de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$.

A partir de las imágenes AFM y de las simulaciones realizadas se puede calcular la densidad de nanoestructuras/ μm^2 en función de la fluencia (o tiempo de bombardeo: $1 \text{ min} = 7.4 \times 10^{15} \text{ iones/cm}^2$) y del número de eventos, tal y como se muestra en la Figura 4. 17. Como puede observarse, la densidad de nanoestructuras, tanto de los datos experimentales como de las simulaciones, aumenta en la primera etapa hasta alcanzar su valor máximo. En la segunda etapa disminuye la densidad hasta un valor constante, mostrando un buen acuerdo entre ambos resultados. Además, es necesario señalar que el acuerdo es mejor cuando sólo se considera la difusión a primeros vecinos, indicando que dicho proceso sólo tiene efecto a corto alcance.

Por último, en la Figura 4. 19 se muestra la distribución de las alturas de las nanoestructuras piramidales obtenidas para la máxima densidad de ellas, tanto de la simulación como de las imágenes AFM. Además, en ambos casos se ha superpuesto la misma gaussiana, mostrando una distribución normal de alturas tanto para la simulación como para las imágenes. Este hecho permite correlacionar ambas medidas trasladando el máximo de la distribución y reescalando las unidades arbitrarias en nm (ver Figura 4. 19 (b)) con la ecuación:

$$Altura_{\text{experimental}} = 300 + (50 \times Altura_{\text{simulada}}) \quad (4. 18)$$

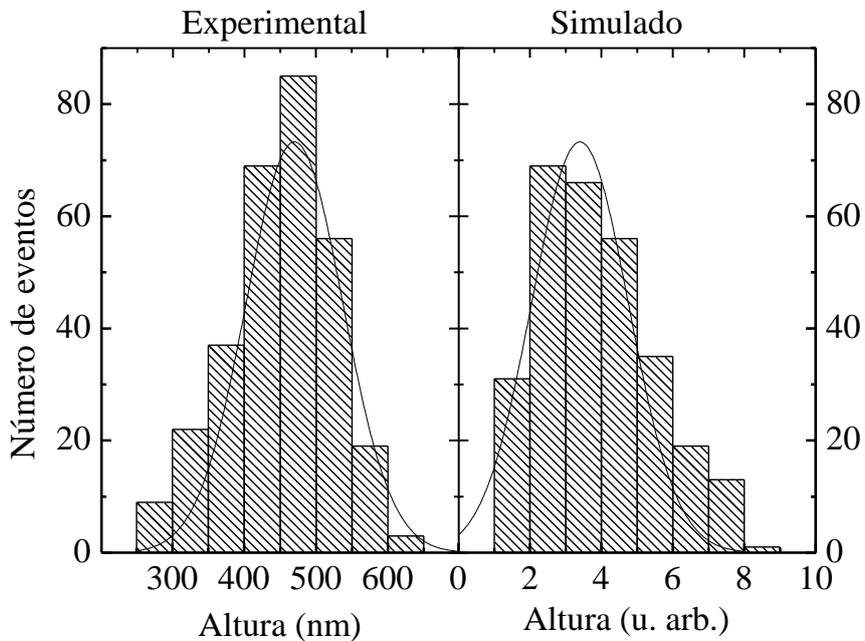


Figura 4. 19: Distribución de las alturas de las nanoestructuras obtenidas para la máxima densidad de pirámides. (a) Medida experimental. (b) Resultado obtenido con la simulación. Sobre ambas distribuciones se ha dibujado la misma gaussiana.

4.2.2 Caracterización morfológica de los nanohilos

Como información complementaria a las medidas AFM, en la Figura 4. 20 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) realizadas tras el bombardeo de una lámina de Zn a 3 keV e incidencia normal con iones reactivos de O_2^+ . En la Figura 4. 20 (a) se observa un área extensa de la muestra. Los nanohilos no crecen de manera homogénea en toda la superficie, sino que existe una clara diferencia entre los granos (zonas de mayor crecimiento de nanohilos) y las fronteras de éstos (zona de menor crecimiento de nanohilos). Además, la orientación cristalina del dominio influye en la densidad de nanohilos. En la Figura 4. 20 (b) se observa la sección transversal de la muestra, en la que se aprecian las puntas afiladas de los nanohilos. Esta geometría proporciona propiedades antireflectantes a la muestra [44], como se verá más adelante. En las Figura 4. 20 (c) y (d) se puede observar la superficie de la muestra, con una inclinación de 30° , a distintos tiempos de bombardeo: la primera tras 300 minutos y la segunda tras 530 minutos (2.2×10^{18} y 3.9×10^{18} iones/cm²). A medida que aumenta la fluencia, el tamaño lateral de los nanohilos se ve incrementado, cambiando así su relación de aspecto. Los diámetros de las bases oscilan entre 200-300 nm y las puntas entre 50-90 nm, dependiendo de la fluencia. Las nanoestructuras obtenidas tienen una longitud de más de 1 μ m en ambas situaciones, lo que proporciona una relación de aspecto comprendida entre 5-3.33. Este cambio en el tamaño y, por tanto, en la densidad de nanohilos provoca un cambio en las propiedades ópticas del material, como se verá más adelante. Los nanohilos con puntas afiladas así obtenidos crecen perpendicularmente a la superficie, poseen menor diámetro que los obtenidos por métodos hidrotérmicos [44], son más largos que los obtenidos por evaporación metal-orgánica en fase vapor (MOCVD) [49] y crecen en mayor número que mediante deposición con láser pulsado (PLD) [50].

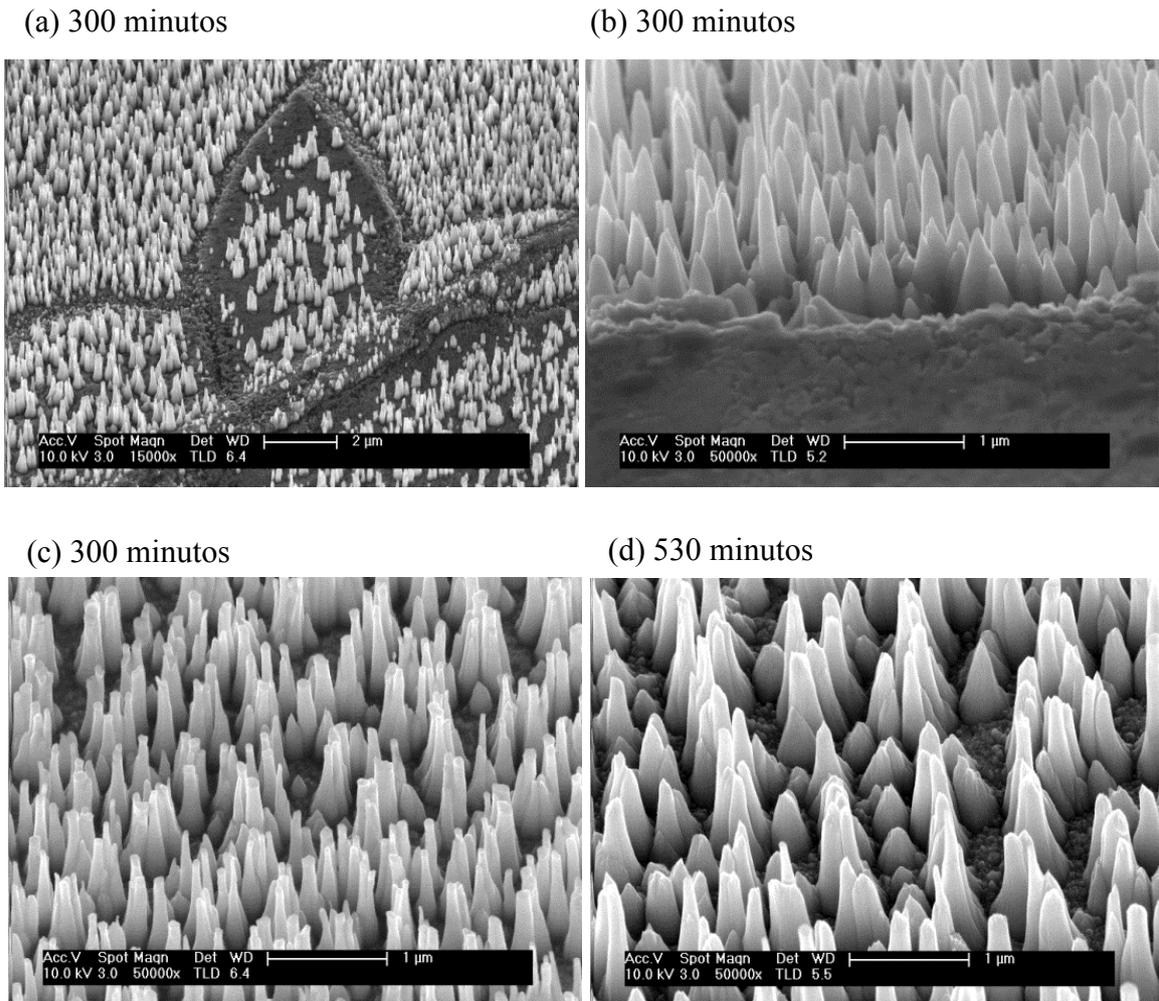


Figura 4. 20: (a) Imagen FESEM en vista oblicua tomada tras 300 minutos de bombardeo. (b) Imágenes FESEM en vista transversal tomada tras 300 minutos de bombardeo. (c) Imagen FESEM en vista oblicua tomada tras 300 minutos de bombardeo, y (d) Imagen FESEM en vista oblicua tomada tras 530 minutos de bombardeo

Con el objetivo de estudiar la influencia de la energía de los iones en la formación de nanohilos se ha realizado el bombardeo de una lámina de Zn a 5 keV e incidencia normal. En la Figura 4. 21 (a) se muestra la imagen FESEM con vista oblicua de las nanoestructuras obtenidas tras el bombardeo durante 265 minutos (6.1×10^{17} iones/cm²). En este caso, las estructuras tienen forma cónica, con diámetros de base de 350-400 nm (superiores a los obtenidos a 3 keV), diámetros de punta de 50-60 nm y altura de 1 μm. Además, en la vista frontal (Figura 4. 21 (b)) se observa la homogeneidad de estas nanoestructuras. Por otro lado, la función de autocorrelación de la vista frontal (Figura 4. 21 (c)) muestra simetría hexagonal a corto alcance, con una separación entre estructuras de 400 nm.

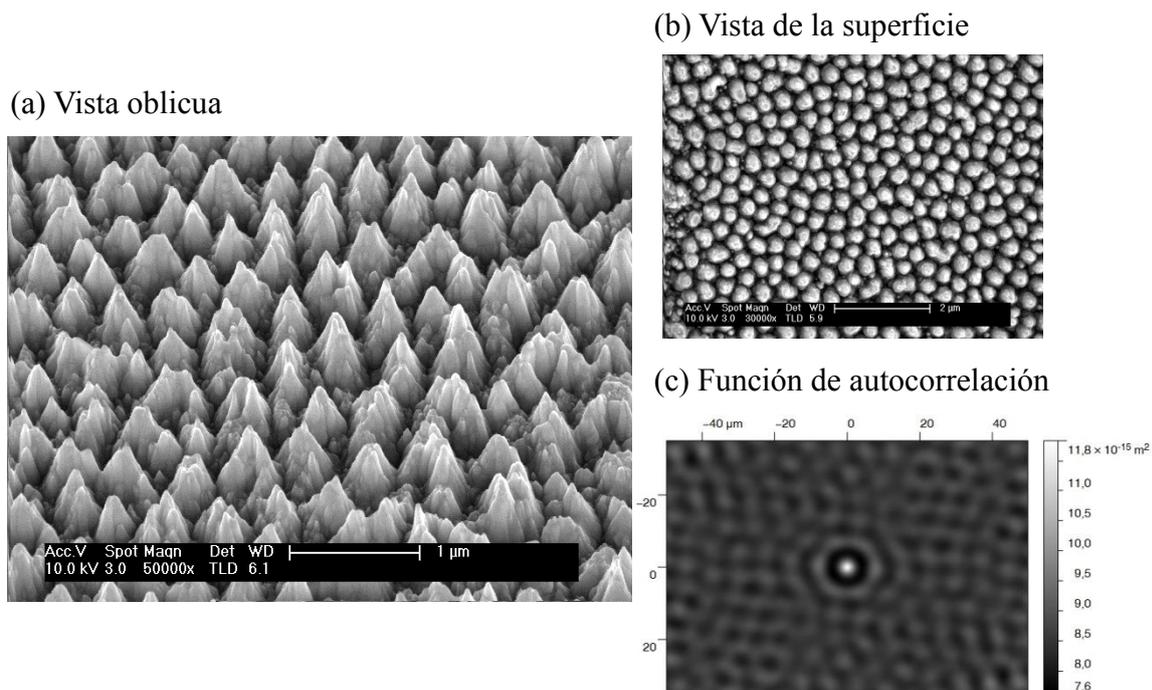


Figura 4. 21: Estructuras encontradas tras el bombardeo a 5 keV durante 265 minutos: (a) vista oblicua de la superficie, (b) vista de la superficie (c) función de autocorrelación de la figura (b).

4.2.3 Caracterización química de los nanohilos

Para conocer la composición y estado químico de la muestra, se han realizado medidas XPS *in situ* de la superficie durante el bombardeo con O_2^+ a 3 keV. En la Figura 4. 22 están representadas las concentraciones de oxígeno y zinc en función del tiempo de bombardeo, calculadas a partir de las bandas XPS Zn 2p y O 1s (ver apartado 2.3.1). Las concentraciones permanecen constantes durante todo el bombardeo, siendo el contenido en Zn (~ 60%) mayor que el esperado en el óxido estequiométrico ZnO.

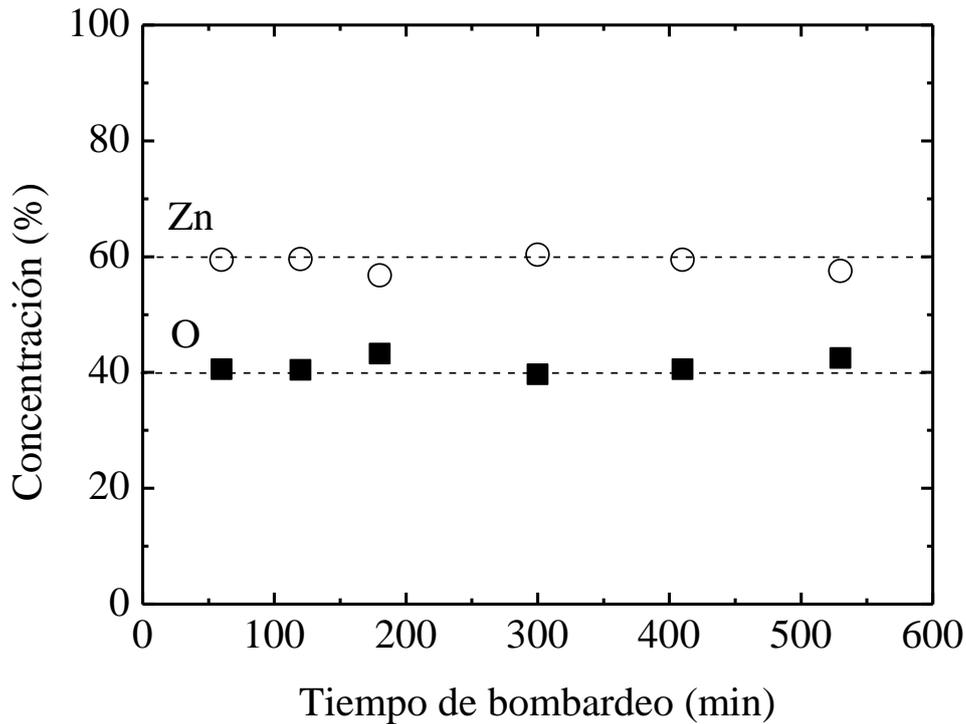


Figura 4. 22: Concentración de O y Zn en función del tiempo de bombardeo de la muestra bombardeada a 3keV.

En la Figura 4. 23 se muestran los espectros XPS de las bandas Zn 2p y O 1s a partir de las cuales se han obtenido las concentraciones de la Figura 4. 22. El espectro designado como Zn metal corresponde a la superficie limpia antes del bombardeo. Las contribuciones relacionadas con Zn^0 (1021.7 eV) y Zn^{2+} (1021.9 eV) [51] tienen energías de enlace muy próximas entre sí [51-52], como muestran las líneas de puntos. Este hecho hace difícil distinguir entre los dos estados de oxidación en la banda Zn 2p. La única diferencia significativa es un leve ensanchamiento, sin embargo no es posible resolver las contribuciones que la forman. Por otro lado, la banda O 1s muestra dos contribuciones claramente diferenciadas. La contribución a menor energía de enlace (530.6 eV) corresponde a los enlaces O-Zn [53-54], mientras que la de mayor energía de enlace (532.2 eV) se atribuye a oxígeno quimisorbido en la superficie de la muestra [52]. La intensidad relativa de esta última componente aumenta con el tiempo de bombardeo.

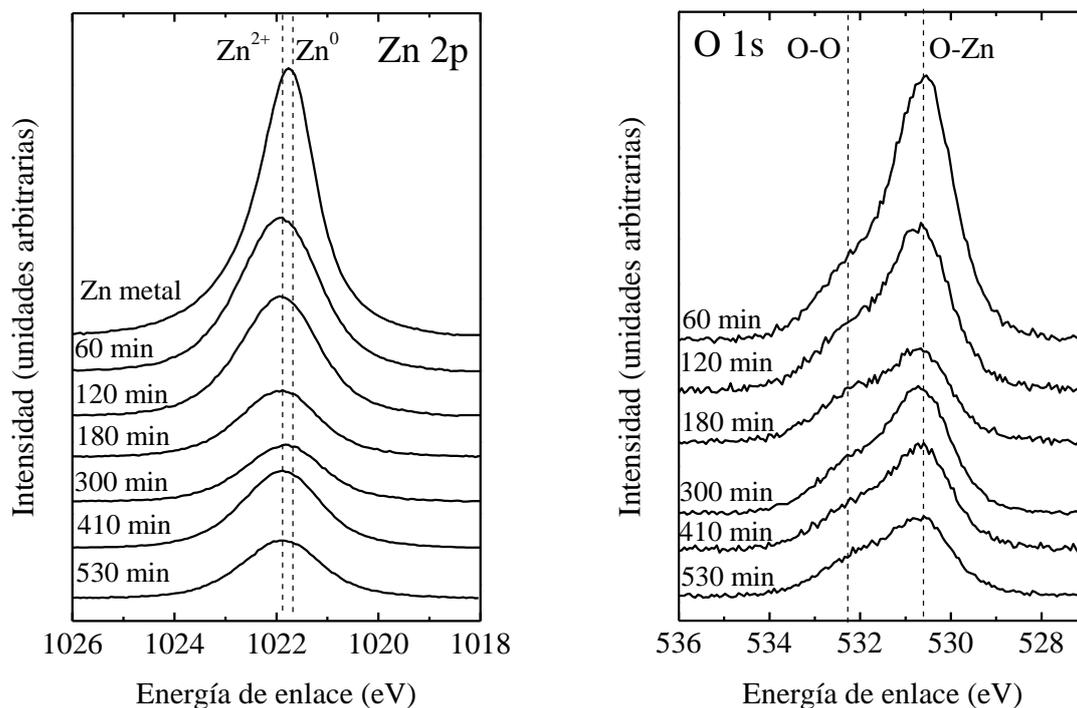


Figura 4. 23: Espectros de las bandas Zn 2p y O 1s medidos durante el bombardeo

Como no es posible resolver los estados de oxidación del Zn a partir de las medidas XPS de la banda Zn 2p, se han realizado medidas AES de la banda Zn LMM. En la Figura 4. 24 se muestran los espectros de la banda Zn LMM medidos durante el bombardeo, junto con los espectros de una lámina de Zn metálico y de un monocristal de ZnO. Estos últimos se tomarán como referencia y sus energías cinéticas aparecen marcadas con línea de puntos en la figura. Dado que existe un corrimiento químico de 4 eV entre los estados Zn⁰ y Zn²⁺ [51], estas medidas proporcionan mayor información química que las realizadas con XPS. En los espectros medidos durante el bombardeo, la contribución mayoritaria corresponde al Zn²⁺, aunque existe una pequeña contribución relacionada con el Zn⁰, tal y como se puede ver en la Figura 4. 24. La aparición de Zn⁰ explica la concentración de Zn superior al 50% obtenida a partir de las medidas XPS.

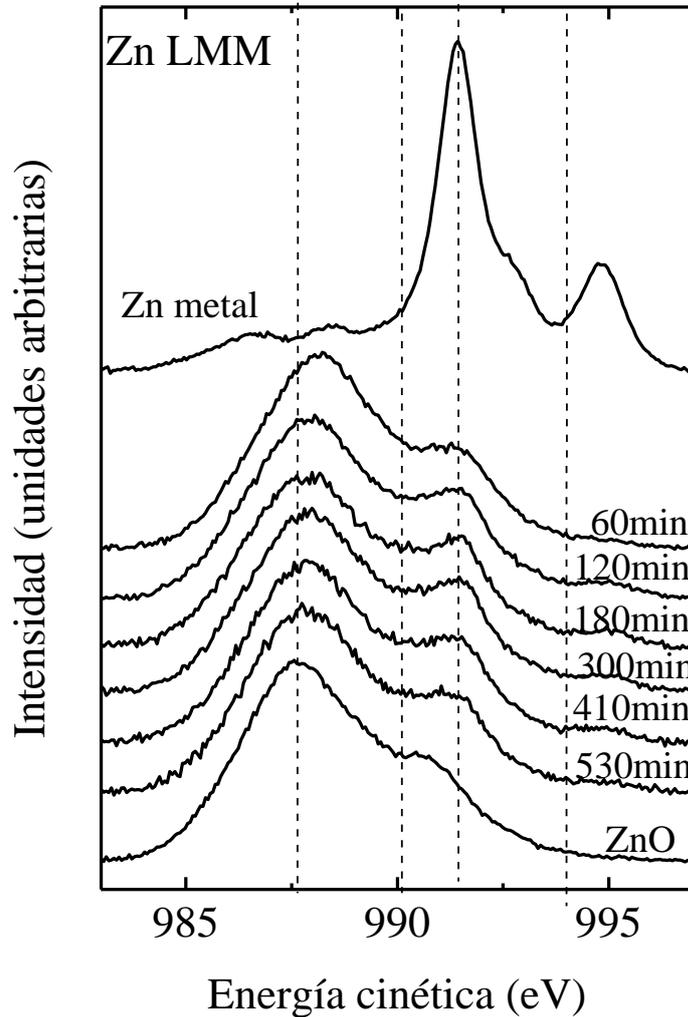


Figura 4. 24: Espectros de la banda Zn LMM medidos durante el bombardeo, junto con la referencia de Zn metal y ZnO

La estructura cristalina de las muestras bombardeadas y de una lámina de Zn se ha determinado mediante difracción de rayos X (XRD) en incidencia rasante (ángulo de incidencia 0.3°) a temperatura ambiente. La Figura 4. 25 muestra los difractogramas obtenidos. En estos espectros predominan las orientaciones (0 1 0), (0 0 2) y (1 0 0) del Zn metálico con estructura hexagonal (ICDD 00-004- 0831). Tan solo en la muestra de más alta fluencia pueden apreciarse unos pequeños picos correspondientes a las direcciones (0 0 2) y (1 0 0) del ZnO con estructura hexagonal (ICDD 04-013-6608) (inserto Figura 4. 25).

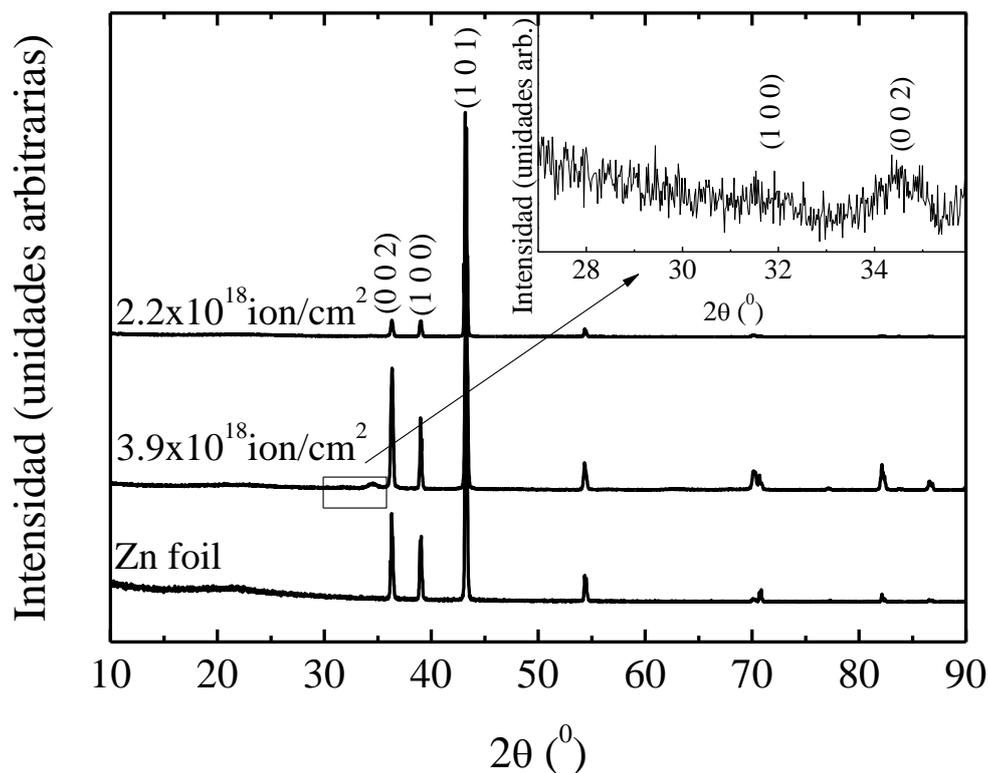


Figura 4. 25: Espectros XRD para la muestra de Zn metálico y dos dosis distintas de O_2^+ : 2.2×10^{18} y 3.9×10^{18} ion/cm².

El estudio anterior de la estructura cristalina, junto con el hecho de detectar Zn metálico en los espectros Zn LMM y obtener una concentración mediante XPS superior al 50% para el ZnO, apuntan a que las nanoestructuras están formadas por un soporte metálico de Zn recubierto por una fina capa de ZnO (Figura 4. 26). Se puede hacer una estimación aproximada del espesor de dicha capa de óxido teniendo en cuenta que la profundidad de escape muestreada con AES o XPS es $3 \cdot \lambda$, siendo λ la longitud de atenuación de los fotoelectrones emitidos por la muestra. El valor de λ calculado según la aproximación TPP-2M [28], es 1.16 nm para los electrones Zn LMM, y 2 nm para los electrones Zn 2p. Por tanto, la capa de ZnO que recubre los nanohilos de Zn metálico está en el rango 3.5-6 nm. Además, según las simulaciones realizadas con *SRIM* [27], el rango de implantación de los iones O_2^+ que inciden de manera normal a una superficie de Zn metálico con una energía de 3 keV es de 3.9 nm, en buen acuerdo con la estimación de los espesores realizada mediante las espectroscopias de superficie.

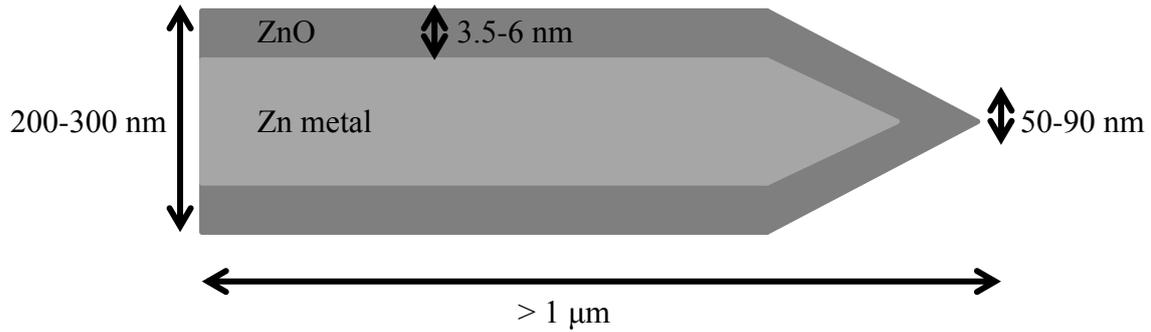


Figura 4. 26: Esquema de la nanoestructura metálica recubierta de una fina capa de ZnO

Ya que la banda Zn 2p es muy poco sensible a los cambios químicos, se han realizado medidas ARXPS únicamente de la banda O 1s a distintos tiempos de bombardeo, uno en cada etapa de crecimiento de las nanoestructuras (120 minutos = 8.9×10^{17} iones/cm² y 300 minutos = 2.2×10^{18} iones/cm²), para estudiar la distribución de las dos componentes presentes en dicha banda. En la Figura 4. 27 (a) y (b) se muestran las medidas ARXPS de la banda O 1s de las dos situaciones mencionadas. En la primera, que corresponde a menor fluencia, la contribución dominante en todos los espectros es la correspondiente a los enlaces O-Zn. Esta contribución aparece acompañada de un hombro a mayor energía de enlace en el que no se observa variación al cambiar el ángulo de emisión. Sin embargo, en la serie de mayor fluencia, existe una clara disminución de la intensidad relativa de la contribución correspondiente a los enlaces O-O (oxígeno quimisorbido) al aumentar el ángulo de emisión. Estas tendencias son más claras en la Figura 4. 27 (c), donde se representa la relación O-Zn/O-O en función del ángulo de emisión. Para la muestra bombardeada a menor fluencia, la relación permanece constante en todo el rango de ángulos, mientras que en la muestra bombardeada a mayor fluencia la relación aumenta con el ángulo de emisión. Una posible explicación a este cambio en la relación O-Zn/O-O dependiendo de la etapa de crecimiento de las nanoestructuras es que el oxígeno quede quimisorbido en el sustrato, y no en la nanoestructura. Al alcanzar la densidad máxima de nanohilos, o lo que es lo mismo, cambiar de etapa de crecimiento, las nanoestructuras son tan grandes que al aumentar el ángulo de emisión, disminuye la cantidad de señal procedente del sustrato, siendo la medida más sensible al estado químico de la nanoestructura.

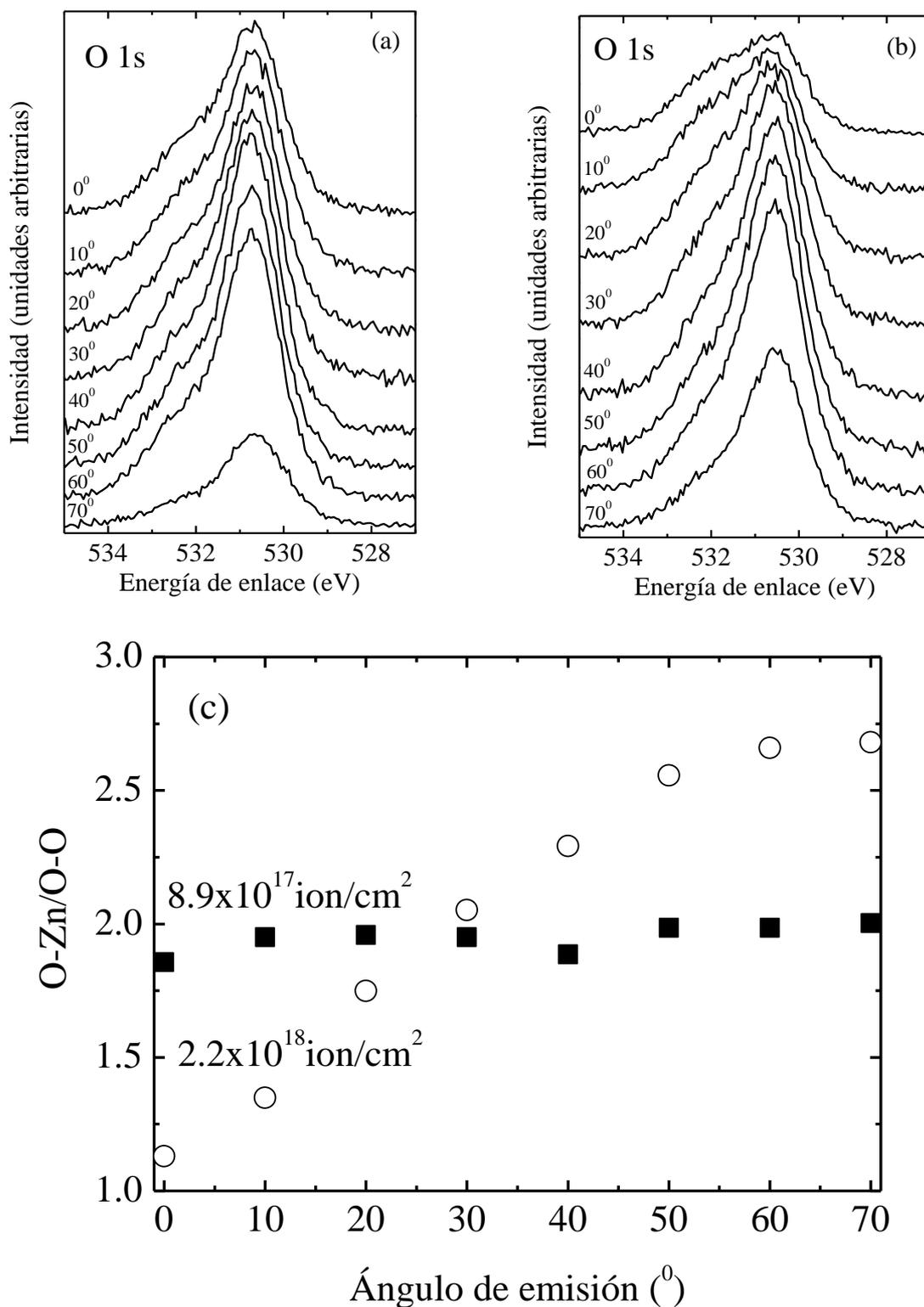


Figura 4. 27: (a) Espectros O 1s de las series angulares realizadas tras una fluencia de iones de 8.9×10^{17} ion/cm². (b) Espectros O 1s de las series angulares realizadas tras una fluencia de iones de 2.2×10^{18} ion/cm². (c) Relación entre las dos contribuciones de la banda O 1s de (a) y (b) en función del ángulo.

4.2.4 Caracterización óptica de los nanohilos

Una de las consecuencias más llamativas del bombardeo de la lámina de Zn con iones de O_2^+ es el cambio de color de la superficie de la muestra, tal y como se ve en Figura 4. 28. Debido a su oscurecimiento se han realizado medidas de reflectancia para distintas fluencias.

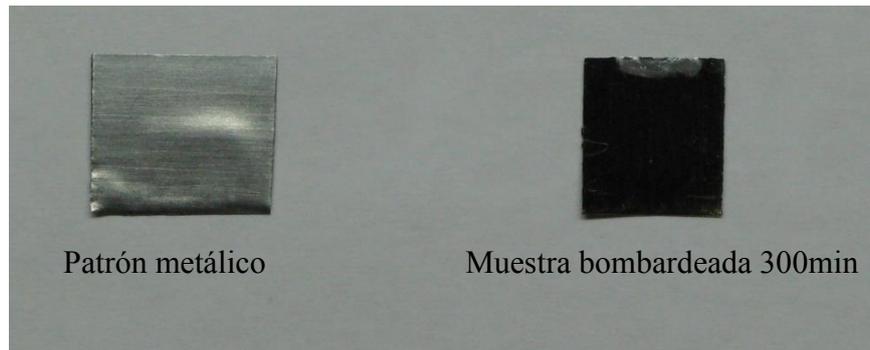


Figura 4. 28: Imagen de la muestra sin bombardear y bombardeada

En la Figura 4. 29 se muestra la reflectancia medida en las muestras bombardeadas, junto con una superficie patrón de Zn metal. A medida que la fluencia aumenta, la reflectancia de la muestra para una longitud de onda de 550 nm decae a valores menores que 18.9%, 5.9% y 4.8% para fluencias de 1.1×10^{18} , 2.2×10^{18} y 3.9×10^{18} ion/cm², respectivamente. La disminución de la reflectancia en más de un 90% de su valor inicial se debe a la aparición de nanohilos en la superficie de la muestra. Se ha demostrado teórica y experimentalmente que con el crecimiento de nanohilos sobre una superficie, en lugar de una lámina delgada, se obtienen menores valores para la reflectancia del material, pudiendo modularse este valor cambiando el factor de llenado de los nanohilos [55-56]. Los valores de reflectancia para las muestras bombardeadas son menores que los obtenidos para nanohilos de ZnO crecidos por evaporación térmica [57], y comparables con los de las muestras sintetizadas por métodos hidrotérmicos [44].

La baja reflectancia obtenida por las nanoestructuras formadas en la superficie es consecuencia directa de su tamaño, que al encontrarse por debajo de la longitud de onda de la luz incidente suprime las reflexiones de Fresnel. Este tipo de estructuras se conoce como *SWS* (“*subwavelength structures*”). Además, debido a las puntas afiladas de los

nanohilos, las muestras sintetizadas actúan como una lámina con índice de refracción gradual, que aumenta linealmente del aire al sustrato [58]. Una de las ventajas de las capas antirreflejantes formadas por nanohilos es que la reflectancia puede modularse cambiando parámetros de las nanoestructuras como su altura o diámetro de las bases y las puntas [59].

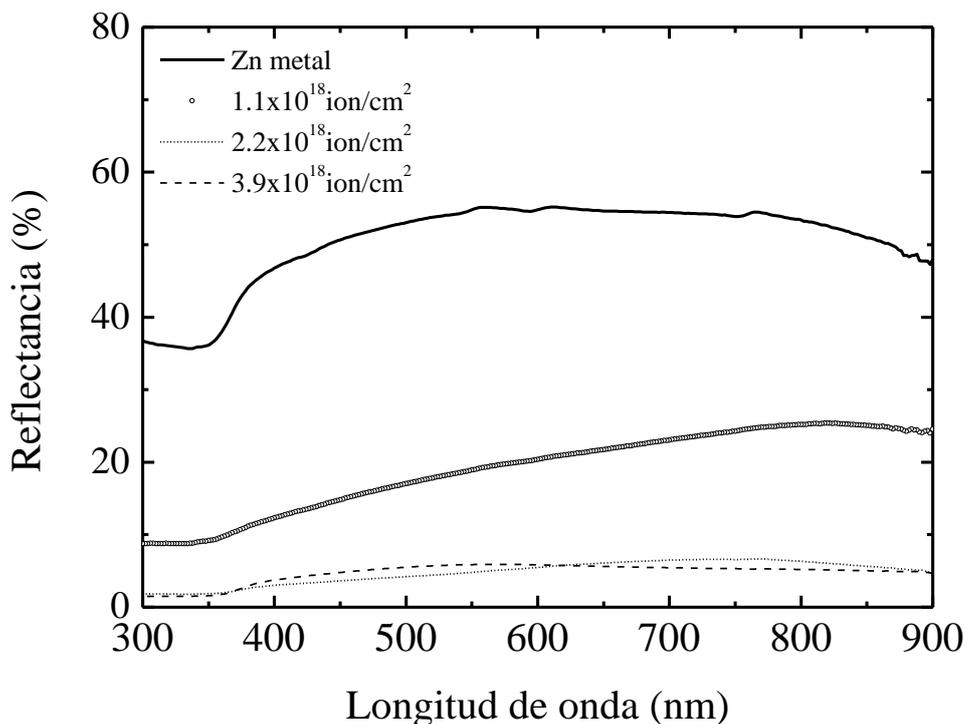


Figura 4. 29: Reflectancia en función de la longitud de onda para muestras con distinta fluencia de iones

Se puede concluir que el bombardeo a baja energía con iones reactivos de O_2^+ de una superficie de Zn metálico da lugar a la formación de nanohilos de más de 1 μm de altura con puntas afiladas (pirámides) y diámetro variable en función de la fluencia y la energía de los iones. Además, en determinadas condiciones experimentales, estos nanohilos presentan simetría hexagonal a corto alcance. Su crecimiento se produce en dos etapas, una de formación y otra de crecimiento lateral y coalescencia. En la primera, los nanohilos se forman aleatoriamente sobre la superficie hasta alcanzar una densidad máxima. A partir de este punto, las nanoestructuras formadas empiezan su crecimiento lateral, uniéndose entre sí, y disminuyendo por tanto su densidad. Este modelo de

crecimiento ha sido corroborado mediante simulaciones numéricas usando métodos de Montecarlo.

A partir de los resultados experimentales se puede deducir que los nanohilos están formados por un soporte metálico recubierto por una fina capa de ZnO de menos de 6 nm. Además, se ha visto que dichas nanoestructuras reducen la reflectancia del material en más de un 90%, por lo que podrían utilizarse como capas antirreflectantes útiles en la mejora de la eficiencia de células fotovoltaicas.

4.3. Referencias

- [1] H. J. Fan, P. Werner y M. Zacharias, *Small*, vol. 2, p. 700, 2006.
- [2] Y. Li, N. Koshizaki y W. Cai, *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 255, p. 357, 2011.
- [3] J. Jie, W. Zhang, I. Bello, C. S. Lee y S. T. Lee, *Nano Today*, vol. 5, p. 313, 2010.
- [4] Y. Li, F. Qian, J. Xiang y C. M. Lieber, *Materials Today*, vol. 9, p. 18, 2006.
- [5] B. B. Lakshmi, P. K. Dorhout y C. R. Martin, *Chemistry of Materials*, vol. 9, p. 857, 1997.
- [6] B. Liu y H. C. Zeng, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, nº 15, p. 4430, 2003.
- [7] A. Chen, S. J. Chua, P. Chen, X. Y. Chen y L. K. Jian, *Nanotechnology*, vol. 17, p. 3903, 2006.
- [8] H. Brune, M. Giovannini, K. Bromann y K. Kern, *Nature*, vol. 394, p. 451, 1998.
- [9] J. Y. Liang, H. Chik, A. J. Yin y J. Xu, *Journal of Applied Physics*, vol. 91, p. 2544, 2002.
- [10] J. Muñoz-García, L. Vazquez, R. Cuerno y J. A. Sánchez-García, de *Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology*, Berlin, Springer, 2009.
- [11] S. Facsko, T. Dekorsy, C. Koerdt, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt y H. L. Hartnagel, *Science*, vol. 285, p. 1551, 1999.

- [12] C. Palacio, J. Olvera, J. L. Plaza y E. Diéguez, *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, p. 3146, 2012.
- [13] S. K. Mohanta, R. K. Soni, S. Tripathy y S. J. Chua, *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 043101, 2006.
- [14] J. A. Sánchez-García, R. Gago, R. Caillard, A. Redondo-Cubero, J. A. Martín-Gago, F. J. Palomares, M. Fernandez y L. Vázquez, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 224009, 2009.
- [15] U. Valvusa, C. Boragno y F. Buatier de Mongeot, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 8153, 2002.
- [16] R. M. Bradley y J. M. E. Harper, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 6, p. 2390, 1988.
- [17] S. Hofmann y J. M. Sanz, *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, vol. 3, nº 1, p. 213, 1982-1983.
- [18] A. B. Djurišić y Y. H. Leung, *Small*, vol. 2, nº 8-9, p. 944, 2006.
- [19] G. D. Wilk, R. M. Wallace y J. M. Anthony, *Journal Applied Physics*, vol. 89, p. 5243, 2001.
- [20] N. Donkov, E. Mateev, A. Zykova, V. Safovov y V. Luk'yanchenko, *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 223, p. 012030, 2010.
- [21] H. Matsuno, A. Yokoyama, F. Watari, M. Uo y T. Kawasaki, *Biomaterials*, vol. 22, p. 1253, 2001.
- [22] H. J. Mathieu y D. Landolt, de *Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3ed Intern. Conf. Solid Surf.*, Viena, 1977.
- [23] J. M. Sanz, C. Palacio y J. M. Martínez Duart, *Afinidad*, vol. XLII, p. 398, 1985.
- [24] P. S. Ho, J. E. Lewis, H. S. Wildman y J. K. Howard, *Surface Science*, vol. 57, p. 393, 1976.
- [25] J. M. Sanz y S. Hofmann, *Surface and Interface Analysis*, vol. 5, nº 5, p. 210, 1983.
- [26] S. Hofmann, de *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Chichester, Wiley, 1984, p. 141.
- [27] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler y J. P. Biersack, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 268, p. 1818, 2010.

- [28] S. Tanuma, C. J. Powell y D. R. Penn, *Surface Interface Analysis*, vol. 21, p. 165, 1993.
- [29] M. Khanuja, H. Sharma, B. R. Mehta y S. M. Shivaprasad, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 169, p. 41, 2009.
- [30] E. Atanassova, D. Spassov, A. Paskaleva y K. Kostov, *Applied Surface Science*, vol. 253, p. 2841, 2006.
- [31] K. Wang, Z. Liu, T. Herranz Cruz, M. Salmeron y H. Liang, *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 114, p. 2489, 2010.
- [32] V. A. Coleman y C. Jagadish, de *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*, Oxford, Elsevier, 2006, p. 1.
- [33] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly y G. Nunes Jr., *Applied Physics Letters*, vol. 82, p. 1117, 2003.
- [34] Y. Lu, N. W. Emanetoglu y Y. Chen, de *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*, Oxford, Elsevier, 2006, p. 443.
- [35] Y. M. Lu, C. M. Chang, S. I. Tsai y T. S. Wey, *Thin Solid Films*, vol. 447, p. 56, 2004.
- [36] F. Pan, C. Song, X. J. Liu, Y. C. Yang y F. Zeng, *Materials Science and Engineering R*, vol. 62, p. 1, 2008.
- [37] Z. L. Wang, de *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*, Amsterdam, Elsevier, 2006, p. 339.
- [38] Z. L. Wang, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, p. 829, 2004.
- [39] Q. F. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Y. Zhou y G. Cao, *Advanced Materials*, vol. 21, p. 4087, 2009.
- [40] J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y. C. Lee, O. K. Tan y L. Vayssieres, *Nanotechnology*, vol. 17, p. 4995, 2006.
- [41] J. X. Wang, X. W. Sun, A. Wei, Y. Lei, X. P. Cai, C. M. Li y Z. L. Dong, *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 233106, 2006.
- [42] S. H. Park, S. H. Kim y S. W. Han, *Nanotechnology*, vol. 18, p. 055608, 2007.
- [43] J. Y. Chen y K. W. Sun, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 94, p. 930, 2010.

- [44] Y. Tian, C. Hu, Y. Xiong, B. Wan, C. Xia, X. He y H. Liu, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, p. 10265, 2010.
- [45] C. Battaglia, J. Escarré, K. Söderström, M. Charrière, M. Despeisse, F. J. Haug y C. Ballif, *Nature Photonics*, vol. 5, p. 535, 2011.
- [46] S. Kim, M. C. Jeong, B. Y. Oh, W. Lee y J. M. Myoung, *Journal of Crystal Growth*, vol. 290, p. 485, 2006.
- [47] Q. Zhao, X. Y. Xu, X. F. Song, X. Z. Zhang, D. P. Yu, C. P. Li y L. Guo, *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 033102, 2006.
- [48] D. W. Heermann, *de Computer Simulation Methos in Theoretical Physics*, Berlin: Springer-Verlag, 1989.
- [49] W. I. Park, D. H. Kim, S. W. Jung y C. G. Yi, *Applied Physics Letters*, vol. 80, p. 4232, 2002.
- [50] B. Q. Cao, J. Zúñiga - Pérez, N. Boukos, C. Czekalla, H. Hilmer, J. Lenzner, A. Travlos, M. Lorenz y M. Grundmann, *Nanotechnology*, vol. 20, p. 305701, 2009.
- [51] D. Guo, M. Xue, Q. Guo, K. Wu, J. Guo y E. G. Wang, *Applied Surface Science*, vol. 255, p. 9015, 2009.
- [52] G. E. Hammer y R. M. Shemenski, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 1, n° 2, p. 1026, 1983.
- [53] H. K. Kim, T. Y. Seong, K. K. Kim, S. J. Park, Y. S. Yoon y I. Adesida, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 43, n° 3, p. 976, 2004.
- [54] P. T. Hsieh, Y. C. Chen, K. S. Kao y C. M. Wang, *Applied Physics A*, vol. 90, p. 317, 2008.
- [55] L. Hu y G. Chen, *Nano Letters*, vol. 7, n° 11, p. 3249, 2007.
- [56] O. L. Muskens, J. Gómez Rivas, R. E. Algra, E. P. A. M. Bakkers y A. Lagendijk, *Nano Letters*, vol. 8, n° 9, p. 2638, 2008.
- [57] S. H. Lee, G. E. Jellison, C. E. Duty y J. Xu, *Applied Physics Letters*, vol. 99, p. 153113, 2011.
- [58] A. Gombert, W. Glaubitt, K. Rose, J. Dreibholz, B. Bläsi, A. Heinzl, D. Sporn, W. Döll y V. Wittwer, *Thin Solid Films*, vol. 351, p. 73, 1999.

- [59] Y. J. Lee, D. S. Ruby, D. W. Peters, B. B. McKenzie y J. W. P. Hsu, *Nano Letters*, vol. 8, nº 5, p. 1501, 2008.
- [60] H. El-Sayed, S. Singh, M. T. Greiner y P. Kruse, *Nano Letter*, vol. 6, nº 12, p. 2995, 2006.
- [61] H. El-Sayed, S. Singh y P. Kruse, *Journal of Electrochemical Society*, vol. 154, nº 12, p. C728, 2007.
- [62] V. R. R. Medicherla, S. Majumder, D. Paramanik y S. Varma, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 180, p. 1, 2010.
- [63] W. Miao, M. M. Zhu, Z. C. Li y Z. J. Zhang, *Materials Transactions*, vol. 49, p. 2288, 2008.
- [64] C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, J. Park, X. Y. Bao, Y. H. Lo y D. Wang, *Nano Letters*, vol. 7, p. 1003, 2007.
- [65] Q. Wang, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li y C. L. Lin, *Applied Physics Letters*, vol. 84, p. 3654, 2004.

Capítulo 5:

Conclusiones

A lo largo de este trabajo se han descrito y analizado las modificaciones tanto químicas como morfológicas que producen los haces de iones a baja y media energía sobre las superficies e intercaras de materiales. Las conclusiones generales más importantes se detallan a continuación.

5.1. Mezclado reactivo de intercaras mediante haces de iones

Como punto de partida se ha estudiado la formación de la intercara Ti/Si, corroborando el modelo de crecimiento en dos etapas propuesto por C. Palacio *et al.* Se ha visto que durante una primera etapa ($t < 6\text{min}$) se forma una capa uniforme de 4 monocapas de siliciuro de titanio, TiSi_x . En una segunda etapa, se forma una monocapa de Ti metálico y a continuación crecen islas de 7 monocapas de espesor sobre la capa de siliciuro previamente formada. Como referencia se ha estudiado la oxidación, en atmósfera de oxígeno a baja presión, de cada una de las dos etapas de formación de la intercara Ti/Si, observándose que la saturación de la reacción se alcanza para dosis de oxígeno más bajas a medida que aumenta la cantidad de Ti. Cabe destacar que la concentración de oxígeno también aumenta con el tiempo de evaporación de Ti. Asimismo, se ha estudiado la morfología de las capas de óxido resultantes en ambas etapas. La película formada durante la oxidación de la primera etapa está constituida, yendo de la superficie al sustrato, por una capa de óxido mixto Ti-O-Si, TiO_2 , una mezcla de subóxidos de Ti de menor estequiometría y Ti^{Si} , y el sustrato de Si. Durante la oxidación de la segunda etapa no se observa la formación de óxido mixto, y la película puede modelarse según la secuencia TiO_2 , subóxidos de Ti, Ti metálico y una combinación de $\text{Si}^0 + \text{Si}^{\text{Ti}}$.

Por su parte, el bombardeo de la intercara Ti/Si con iones de O_2^+ a baja energía (3 keV) e incidencia normal conduce a la formación de un óxido mixto, Ti-O-Si, en la intercara. Además se ha visto que dicha intercara se ensancha de acuerdo con el modelo de Hofer y Littmark para el mezclado en cascada, lo que apunta a que dicho proceso de mezclado es el responsable de la formación del óxido mixto Ti-O-Si en la intercara. Como consecuencia de los cambios químicos, el borde de la banda de valencia sufre un corrimiento entre los 3 eV del borde de la banda de valencia del TiO_2 y los 6 eV de la del SiO_2 . Este corrimiento se relaciona directamente con las variaciones en la energía de

la banda prohibida y, por tanto, es responsable de las propiedades electrónicas, dieléctricas y ópticas del material.

Las medidas ARXPS sobre la composición y la estructura del óxido formado muestran una clara segregación de Si como consecuencia del bombardeo, formándose una capa de SiO₂ en la superficie de la muestra seguida del óxido mixto Ti-O-Si y una tercera capa de TiO₂. Esta compleja capa puede atribuirse a la reacción química y al mezclado atómico producido durante el bombardeo con O₂⁺.

También se ha estudiado el bombardeo iónico con O⁺ a media energía, en el rango comprendido entre 60 y 100 keV, y con distinta fluencia (5×10^{16} - 1×10^{18} iones/cm²), de la intercara Cr/Si. Dicho bombardeo conduce a un ensanchamiento de la intercara al aumentar la energía de los iones así como al aumento de la rugosidad superficial que sigue una ley $\sim E^{1.83}$ en función de la energía, como consecuencia del mezclado. En los dos casos de mayor energía, 80 y 100 keV, los iones alcanzan el sustrato, lo que conduce a la formación de un óxido mixto Cr-O-Si en la intercara Cr/Si

En cuanto a la fluencia, se ha encontrado que es un factor determinante tanto para el espesor de la película como para la anchura de la intercara. Se ha visto que la anchura de la intercara, que suministra información sobre la cantidad de mezclado, tiene una dependencia con la fluencia, ϕ , de la forma $\phi^{1/2}$ lo que conduce a la formulación general de que el mezclado tiene características similares a un proceso de difusión activado térmicamente. Para una energía de 80 keV se ha encontrado mediante XPS la formación de óxido mixto en la intercara, aunque su contribución no es notable para fluencias por debajo de 1×10^{17} ion/cm². De la misma forma, la morfología de la superficie también se ve modificada. Además en la muestra irradiada con la mayor fluencia (1×10^{18} ion/cm²), la superposición de las imágenes STEM con los perfiles químicos obtenidos mediante XPS ha permitido obtener una imagen unívoca de la estructura y composición de la película formada durante el bombardeo de la intercara. Dicha película muestra una estructura multicapa compleja en la que se ha encontrado óxido mixto Cr-O-Si junto con los óxidos puros Cr₂O₃ y SiO₂.

5.2. Formación de nanoestructuras mediante haces de iones

Se han estudiado las modificaciones producidas por el bombardeo con Ar^+ a baja energía sobre superficies de Ta_2O_5 , variando tanto la energía de los proyectiles como el ángulo de incidencia de los mismos. Se puede concluir que el bombardeo con iones de Ar^+ sobre una superficie de Ta_2O_5 conduce a la formación de una capa alterada con respecto a la estequiometría original. Esta alteración se produce como consecuencia de los distintos ritmos de erosión para el O y el Ta y se ha mostrado que los aspectos cinéticos de la modificación pueden explicarse mediante el modelo utilizado por Ho *et al.* para describir efectos similares en aleaciones binarias. Se ha visto que el mayor ritmo de erosión del O conduce a la reducción del óxido dentro de la capa alterada, siendo detectados los estados de oxidación Ta^0 , Ta^{1+} , Ta^{2+} , Ta^{3+} , Ta^{4+} y Ta^{5+} . Las medidas ARXPS realizadas sobre la superficie, en el estado estacionario del bombardeo, muestran que la capa alterada tiene un espesor igual al rango de implantación de los iones, R_p , y que dicha capa se puede modelar mediante islas de la misma altura (R_p) que cubren parcialmente la superficie. Este modelo es consistente con los resultados obtenidos por medio de AFM, indicando claramente que la región donde se producen tanto los cambios químicos como los morfológicos (formación de nanoestructuras) coinciden con la capa alterada predicha por el modelo de Ho *et al.* Las alteraciones producidas durante el bombardeo dependen tanto de la energía utilizada como del ángulo de incidencia de los iones, llegando a mostrar, la morfología de la superficie, simetría hexagonal a corto alcance para unas condiciones de bombardeo de 0.5 keV e incidencia normal.

Finalmente, se ha observado que el bombardeo mediante O_2^+ a baja energía e incidencia normal de superficies de Zn metálico conduce a la formación de nanoestructuras de ZnO con punta afilada. Se ha encontrado que estas estructuras crecen en dos etapas: la primera de formación y la segunda de crecimiento lateral y coalescencia. Además, su crecimiento se ha simulado utilizando métodos de Montecarlo, obteniéndose una densidad y distribución de alturas en buen acuerdo con los datos experimentales.

Las nanoestructuras resultantes como consecuencia del bombardeo a 3 keV varían su tamaño al aumentar la fluencia, aumentando su tamaño lateral con lo que cambia su relación de aspecto. Los diámetros de las bases oscilan entre 200 - 300 nm y

las puntas entre 50-90 nm, dependiendo de la fluencia. Las nanoestructuras obtenidas tienen una longitud de más de 1 μm , lo que proporciona una relación de aspecto comprendida entre 5-3.33. En el caso del bombardeo a 5 keV las nanoestructuras formadas presentan mayor tamaño y simetría hexagonal a corto alcance.

Los análisis químicos mediante XPS y de estructura cristalina de las nanoestructura muestran que están formadas de un núcleo metálico recubierto por una capa de 3.5-6 nm de ZnO. Además su morfología con punta afilada proporciona propiedades antireflectantes al material, ya que reducen la reflectancia en más del 90% de su valor inicial, consiguiendo valores menores del 4.8 % para una longitud de onda de 550 nm.

Los resultados mostrados en este trabajo muestran el potencial de los haces de iones, no sólo como técnica de caracterización de materiales, sino también como herramienta de síntesis. De este modo, se abre el camino hacia su utilización para sintetizar materiales con propiedades específicas y para la nanoestructuración de materiales.

Publicaciones que ha dado lugar esta tesis:

- [1] N. Benito y C. Palacio, «Mixed Ti-O-Si oxide films formation by oxidation of titanium silicon interfaces» *Applied Surface Science*, p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.02.094, 2014.
- [2] N. Benito y C. Palacio, «Growth of Ti-O-Si mixed oxides by reactive ion-beam mixing of Ti/Si interfaces» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, p. 015308, 2014.
- [3] N. Benito, R. Escobar Galindo, J. Rubio-Zuazo, G. R. Castro y C. Palacio, «High- and low-energy X-ray photoelectron techniques for compositional depth profiles: destructive versus non-destructive methods» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 46, p. 065310, 2013.
- [4] R. Escobar Galindo, N. Benito, D. Duday, G. G. Fuentes, N. Valle, P. Herrero, L. Vergara, V. Joco, O. Sanchez, A. Arranz y C. Palacio, «In-depth multi-technique characterization of chromium–silicon mixed oxides produced by reactive ion beam mixing of the Cr/Si interface» *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 27, p. 390 (inside cover), 2012.
- [5] N. Benito, D. Díaz, L. Vergara, R. Escobar Galindo y O. Sánchez, «An XPS and ellipsometry study of Cr–O–Al mixed oxides grown by reactive magnetron sputtering» *Surface and Coating Technology*, vol. 206, p. 1484, 2011.

Participaciones en congresos

- [1] N. Benito, D. Díaz y C. Palacio, «XPS and ARXPS study of the formation and oxidation of the Ti/Si interface». Poster en *15th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA '13)*, Cerdeña, Italia, 10/2013.
- [2] N. Benito, R. Escobar Galindo, J. Rubio-Zuazo, G. R. Castro y C. Palacio, «Destructive versus non destructive methods for compositional depth profiles». Presentación oral en *19th International Vacuum Congress/ 15th International Congress on Solid Surfaces (IVC-19/ICSS-15)*, Paris, Francia, 09/2013.
- [3] R. Escobar Galindo, N. Benito, P. Herrero, O. Sánchez y C. Palacio, «Evolution of microstructural and chemical in-depth changes of variable index chromium-silicon mixed oxides induced by reactive ion beam mixing at the interface». Poster en *13th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE 2012)*, Garmish-Partenkirchen, Alemania, 09/2012.

- [4] N. Benito, R. Escobar Galindo, D. Díaz, O. Sánchez, I. Caretti y C. Palacio, «Optical properties of Cr-O-Al mixed oxides grown by reactive magnetron sputtering». Presentación oral en *Coatings and surface functionalization of materials for optical applications (OPTO-COAT 2012)*, Alicante, España, 05/2012.
- [5] N. Benito, R. Escobar Galindo, J. Rubio-Zuazo, G. R. Castro y C. Palacio, «A comparative study of chemical concentration depth profiles obtained by ARXPS, XPS and HAXPES». Presentación oral en *BM25 CRG SpLine, Beamline at the ESRF Users' meeting*, Madrid, España, 02/2012.
- [6] R. Escobar Galindo, L. Vergara, N. Benito, O. Sánchez, G. G. Fuentes, D. Duday, N. Valle, A. Arranz y C. Palacio, «Structural and in-depth characterization of variable refractive index chromium-silicon mixed oxides produced by reactive ion beam mixing of the Cr/Si interface,» Ponencia en *Internacional Conference Metallurgical Coatings and Thin films (ICMCTF)*, San Diego, Estados Unidos de América, 05/2011.
- [7] R. Escobar Galindo, L. Vergara, O. Sánchez, N. Benito, G. G. Fuentes, R. Martínez, D. Duday, N. Valle, V. Joco y C. Palacio, «Tailoring optical properties of chromium-silicon mixed oxides by magnetron sputtering and oxygen ion beam implantation,» Ponencia invitada en *Internacional Conference on Surfaces Materials and Vacuum*, Rivera Maya, México, 10/2010.
- [8] N. Benito, R. Escobar Galindo, L. Vergara, O. Sánchez, G. G. Fuentes, D. Diaz y C. Palacio, «An XPS and ARXPS study of Chromium-Silicon mixed oxides produced by reactive ion beam mixing of the Cr/Si interface,» Poster en *11th European Vacuum Conference, 8th Iberian Vacuum Meeting, 6th European topical conference of Hard Coatings (EVC 11, IVM 8)*, Salamanca, España, 09/2010.

Otras publicaciones:

- [1] S. Calderon V., R. Escobar Galindo, N. Benito, C. Palacio, A. Cavaleiro y S. Carvalho, «Ag⁺ release inhibition from ZrCN–Ag coatings by surface agglomeration mechanism: structural characterization» *Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 46, p. 325303, 2013.
- [2] J. C. Sánchez-López, M. D. Abad, I. Carvalho, R. Escobar Galindo, N. Benito, S. Ribeiro, M. Henriques, A. Cavaleiro y S. Carvalho, «Influence of silver content on the tribomechanical behavior on Ag–TiCN bioactive coatings» *Surface & Coatings Technology*, vol. 206, p. 2192, 2012.

- [3] N. K. Manninen, R. Escobar Galindo, N. Benito, N. M. Figueiredo, A. Cavaleiro, C. Palacio y S. Carvalho, «Ag–Ti(C, N)-based coatings for biomedical applications: influence of silver content on the structural properties» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 44, p. 375501, 2011.

