

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC)

**“Nanoestructuras ordenadas basadas en
TiO₂ y ZnO, obtenidas mediante
irradiación iónica”**

**Memoria presentada, para optar al grado de
Doctor en Ciencias Físicas, por:
Ruy Sanz González**

Directores de Tesis:
Manuel Hernández Vélez
y
Manuel Vázquez Villalabeitia

**Tutor: Manuel Hernández Vélez
Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias Físicas
Departamento de Física Aplicada**

Índice

Resumen del Trabajo de Tesis. p.1

Introducción. p.9

I.- Estado del Arte

I. 1.- Alúmina Anódica Porosa. Nanosistema Autordenado. p.13

I. 2.- Procesos y efectos producidos en los materiales por haces de iones.

I.2.1 Proceso de formación de trazas en óxidos. p.17

I.2.2. Proceso de implantación iónica. p.23

I. 3.- Nanoestructuras generadas en los sistemas TiO₂ en fase Rutilo, Mn:ZnO y Fe:TiO₂ con haces de iones. p.30

I.4.- Magnetismo en los sistemas Mn:ZnO y Fe:TiO₂ p.34

II.- Materiales y Métodos

II.1.- Características de Materiales empleados y planificación experimental

II.1.1 Proceso experimental de obtención de PAA. p.51

II.1.2.- El Dióxido de Titanio. p.62

III.1.2.1 Nanoestructuración mediante iones Br de MeV. p.64

III.1.2.2 Nanoestructuración mediante iones ⁵⁶Fe de 100 keV. p.77

II.1.3 El Óxido de Zinc. p.79

III.1.3.1- Nanoestructuración mediante iones ⁵⁵Mn de 35 keV. p.82

II.2.- Técnicas de fabricación y caracterización p.86

III.- Resultados y Discusión

III.1.- Nanoestructuras en Rutilo mediante iones Br de MeV. p.101

III.2.- Nanoestructuras en Rutilo mediante iones ⁵⁶Fe de 100 keV. p.142

III.3.- Nanoestructuras en ZnO mediante iones ⁵⁵Mn de 35 keV. p.157

IV.- Conclusiones p.177

Hitos alcanzados p.179

Apéndices:

A.I.- Breve introducción de interacciones de los iones con la materia sólida. a.1

A.II.- Simulación mediante código TRIM. a.14

Resumen

A lo largo de esta memoria se exponen y discuten los resultados obtenidos en la generación y estudio de nuevas nanoestructuras ordenadas basadas en TiO_2 y ZnO , obtenidas mediante irradiación iónica utilizando sistemas autoordenados como máscaras. Se destacan, en algunos casos, las propiedades magnéticas de dichas nanoestructuras.

La experiencia adquirida por nuestro grupo de investigación en la fabricación y funcionalización de Películas y Membranas de Alúmina Anódica (PAA y MAA respectivamente) permitió la aplicación de éstas como máscaras en procesos de generación de nanoestructuras en materiales diferentes.

Con el objetivo de obtener nuevas nanoestructuras sobre materiales con aplicaciones novedosas se seleccionaron sustratos monocristalinos de TiO_2 en fase Rutilo aplicando irradiaciones de iones Br en el rango energético de MeV en superficies restringidas bajo condiciones de superposición de trazas iónicas y disolución del material expuesto por la radiación mediante ataque químico con ácido fluorhídrico. De esta forma se han generado réplicas de las MAA con una alta relación de aspecto (profundidad/ diámetro <16) sobre áreas de hasta 4 mm^2 . Los protocolos implementados y los resultados obtenidos mediante la técnica de fabricación combinada de MAA y las condiciones específicas de irradiación mencionadas, han permitido desarrollar nanoestructuras a partir de un concepto de fabricación no empleado hasta la fecha, el uso de máscaras completamente sólidas; MAA rellenas con nanohilos de Ni, y la aplicación de un haz de iones desalineado con el conjunto sustrato-máscara. En todos estos procesos descritos se han realizado cálculos y modelos basados en las capacidades de frenado de iones de los distintos materiales que componen las máscaras que justifican los resultados obtenidos en la caracterización estructural, composicional y morfológica tanto de las nanoestructuras generadas así como de sustratos irradiados de forma continua.

Aplicando técnicas similares de preparación y posicionamiento de las máscaras de MAA sobre sustratos monocristalinos de TiO_2 en fase Rutilo y ZnO en fase Wurzita, se ha empleado la técnica de implantación iónica para la inclusión de iones ^{56}Fe en TiO_2 y ^{55}Mn en ZnO de forma controlada en volúmenes restringidos con el

objeto de estudiar los efectos y características magnéticas de las nanoestructuras así obtenidas frente a las generadas por implantación sin máscaras.

Este estudio ha sido fruto de la colaboración entre grupos de investigación españoles del Instituto de ciencia de Materiales de Madrid, Universidad Autónoma de Madrid, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, la Universidad Complutense de Madrid y la Universidad de Valladolid, así como grupos pertenecientes al Ångström Laboratory (universidad de Uppsala).

Introducción:

El imperativo tecnológico actual fuerza una reducción de tamaño[1] o de los dispositivos tanto electrónicos como mecánicos. Este hecho hace fundamental el estudio y desarrollo de nuevos materiales y sistemas en la escala submicrométrica ($<1\mu\text{m}$) y nanométrica ($<100\text{nm}$). La aparición de comportamientos distintos[2], tanto físicos como químicos, en materiales con alguna de sus dimensiones en la escala nanoscópica respecto a los comportamientos observados en una escala macroscópica, ha abierto nuevas posibilidades en campos que abarcan, a día de hoy, desde aspectos teóricos en ciencia básica, hasta el desarrollo de productos comerciales de consumo diario que incluyan elementos que mejoren su rendimiento[3]. Debido a este interés, es fundamental un control total de las técnicas de obtención, caracterización y procesado de materiales y fabricación de elementos y sistemas en estas dimensiones. Esta necesidad ha creado una "crisis" en muchas de las técnicas usadas hasta ahora. Con el objetivo de paliar esta crisis se han planteado dos tipos de estrategias a seguir: una afronta el problema de "arriba-abajo" (top-bottom) mediante métodos físicos y otra se basa en otra de "abajo-arriba" (bottom-up) recurriendo a métodos químicos.

La estrategia "arriba-abajo" considera una fabricación de estructuras partiendo de la escala macroscópica para aplicar una reducción sistemática, en esta estrategia se incluyen principalmente las técnicas litográficas. Sin embargo, en la mayoría de los casos se deben modificar o abandonar las técnicas de litografía usuales limitadas principalmente por los fenómenos de difracción[4], y emplear otras técnicas completamente diferentes y en muchos casos inasumibles por la industria actual, tal es el caso, por citar algunas, de la litografía por radiación sincrotrón (Rayos X)[4], litografía por interferencia láser[5] y haces focalizados de iones (FIB) o electrones (e-beam)[6-8]. La primera técnica representa una inversión en instalaciones económicamente excesiva, si solo está dedicada a métodos litográficos. El resto de técnicas representan métodos adecuados para la fabricación a pequeña escala, prototipos o demostradores tecnológicos pero actualmente y por sí mismos no es apropiada para su implementación a escala industrial por el tiempo necesario para crear nanoestructuras sobre áreas extensas a escala macroscópica y por la baja relación de aspecto (dimensión lateral/profundidad) de las estructuras creadas. Hay que destacar los esfuerzos generados en estas técnicas con el objetivo de fabricar sistemas aislados para después

ser replicados por medio de “Nanoimprint”[9]. El “Nanoimprint” o “Nanoimpresión” consiste en el troquelado de materiales dúctiles usualmente metales como el Al o polímeros, usando cuños con patrones en la escala nanométrica, aplicándose recientemente a SiO₂[10].

La estrategia abajo-arriba se basa en la generación de los componentes nanométricos en primer lugar para luego evolucionar a estructuras macroscópicas. Llegados a este punto se debe mencionar que bajo esta estrategia es posible inspirarse en la propia naturaleza para conseguir sistemas nanoestructurados como los presentes en las setae (pelillos en los pies) de los gecónidos (gecos y salamanquesas)[11]. Recurriendo a esta estrategia de bio-inspiración es posible encontrar materiales que presenten auto-ordenación de largo alcance espacial en la escala nanoscópica, mediante minimización termodinámica de la energía, como suspensiones coloidales de partículas[12,13] o mediante fuerzas moleculares o supramoleculares como las Películas de Alúmina Anódica (PAA)[14].

Siguiendo esta última estrategia, nuestro grupo de investigación optó por el uso de películas de Alúmina Anódica obtenidas mediante un doble proceso de anodización[14]. Estas PAA constituyen un sistema autoorganizado de poros paralelos entre sí y perpendiculares al sustrato de Aluminio con estructura geométrica hexagonal, parámetro de red entre 30 y 450 nm, diámetro de poro que oscila entre los 15 y los 150 nm, admitiendo longitudes de poro aproximadamente desde decenas de nm, hasta centenas de μm sin perder el paralelismo entre ellos. Estos parámetros pueden ser modificados de manera relativamente sencilla variando las condiciones de síntesis química. De esta forma las PAA son utilizadas como matrices y/o máscaras para fabricar arreglos ordenados de nanoestructuras[15], como las obtenidas por nuestro grupo de investigación con el objetivo de estudiar el comportamiento de nanohilos magnéticos embebidos en estas estructuras para su posible uso como soporte magnético de ultracapacidad (~ 1 Tbytes/pulgada)[16].

En otras aplicaciones no siempre las PAA representan un material óptimo siendo, sin embargo, su estructura la adecuada para reproducirla sobre superficies de otros materiales que desempeñan usos en diversos campos y que mejorarían su rendimiento. Uno de estos materiales con su rango de uso y capacidades de uso ampliados es el TiO₂. Este material posee interesantes características[17], que han permitido a numerosos autores proponer diversas aplicaciones de nanosistemas basados en este compuesto, por citar algunas: el valor elevado de su constante dieléctrica, aplicable

como elemento aislante en dispositivos basados en efecto túnel. El TiO_2 también es un importante catalizador de numerosas reacciones químicas, y al dotar a este material con una estructura compuesta de nanoporos se incrementa su eficiencia tanto en reacciones de fotoclisis del agua[18] y como en su capacidad de recombinación de portadores cuando actúa como matriz en células solares [19]. Por tanto existe un creciente interés por desarrollar procesos controlados que permitan la generación de patrones porosos o litografiar a escala nanométrica diseños específicos con una relación de aspecto alta. El principal impedimento es encontrar un método adecuado para reproducir satisfactoriamente patrones nanométricos sobre TiO_2 sin afectar sus propiedades, con una relación de aspecto aceptable sobre una superficie mínima superior a 1 mm^2 .

Para solventar este problema nuestro grupo empleó la combinación de técnicas “abajo arriba” con una técnica “arriba-abajo”, usando sistemas autordenados como máscaras y transferir su patrón recurriendo al bombardeo con iones pesados en el rango energético de MeV. Los iones pesados rápidos (“*Swift heavy ions*”)[20] presentan una desviación lateral mínima en la sección de profundidad de interés en el material permaneciendo los iones implantados “lejos” de las superficies de las estructuras generadas, estas estructuras resultan exentas de la inclusión de los iones utilizados. La irradiación de iones pesados rápidos ha sido empleada satisfactoriamente desde hace varias décadas para inducir defectos (“*Ion tracks*”) y generación de poros mediante ataques químicos, sobre materiales que abarcan polímeros, aleaciones y cristales[21-28], y más particularmente en la fabricación de membranas poliméricas comerciales[29], en donde los parámetros más importantes a considerar son el número y diámetro de los poros, no siendo crítico el control de la disposición de estos poros. Esta técnica, por sí misma, adolece de una gran desventaja. La falta de control para seleccionar la zona a radiar y, por tanto, su capacidad litográfica. Pero esta desventaja puede resolverse en nuestro caso, de forma simple y sin recurrir a la focalización del haz de iones[30], usando como máscara litográfica las PAA permeabilizadas, o Membranas de Alúmina Anódica (MAA), las cuales ofrecen diversidad en cuanto a diámetro de poro y distancia entre ellos. La aplicación de MAA como máscaras, incluye detalles e inconvenientes técnicos que deben resolverse de manera satisfactoria para no fracasar en la transferencia del patrón nanoestructurado[31] en un área mínima de pocos mm^2 : manejo, posicionamiento y adhesión de las MAA, de tan solo $1.5\text{-}3 \mu\text{m}$ de espesor sobre los substratos, correcto alineamiento del haz de iones con los poros de MAA[32]

respecto a la superficie del sustrato, condiciones óptimas para la irradiación (energía y fluencia) y revelado del material afectado.

Por otra parte, para otras aplicaciones resulta más importante la capacidad de variar la composición atómica y por tanto de las propiedades de los materiales en volúmenes y superficies restringidas. De esta forma existe la posibilidad de generar volúmenes aislados con propiedades diferentes a sus volúmenes adyacentes. Una de las posibilidades más atractivas es la generación de regiones bien delimitadas con propiedades ferromagnéticas rodeadas de una matriz dia- ó paramagnética. En este ámbito y recientemente ha aparecido un foco de interés en la generación de semiconductores magnéticos diluidos (DMS). Este tipo de materiales son semiconductores que al ser dopados con impurezas de metales de transición son capaces de generar ferromagnetismo variando apenas sus características semiconductoras. El descubrimiento de ferromagnetismo controlado por portadores en compuestos III-V, con estructura Zinc-blenda[33,34] dopados con Mn, como (In,Mn)As y (Ga,Mn)As y compuestos II-IV[35-37], con dopaje tipo-p como (Cd,Mn)Te y (Zn,Mn)Te:N, junto con predicciones de comportamientos[38-43] apropiados para su uso en dispositivos espintrónicos, ha desatado un interés notable en su obtención y estudio. Dentro de estos materiales destaca el Mn:ZnO, debido a la predicción teórica de ferromagnetismo a temperatura ambiente[39]. Sin embargo, existe una gran polémica ya que atendiendo mas a su proceso de fabricación que a su composición existen resultados contradictorios respecto a su respuesta magnética[44]. En los casos que nos ocupan, para lograr una variación local de las propiedades magnéticas en sustratos de TiO₂ y ZnO se empleó la técnica de implantación iónica, ya que permite un gran control del grado de dopaje en los sustratos con la posibilidad de superar los límites de solubilidad de los elementos en estas matrices. De esta forma y aplicando máscaras de MAA se han implantado de iones ⁵⁶Fe 100 keV, sobre sustratos monocristalinos de TiO₂ en fase Rutilo y ⁵⁵Mn 35 keV sobre sustratos de ZnO en fase Wurzita con el objetivo de generar zonas ferromagnéticas activas restringidas a escala submicrométrica en una matriz no magnética. En el primer caso se trató de variar el comportamiento magnético local mediante la inclusión de Fe en el interior de una matriz de TiO₂ y en el segundo la obtención de un semiconductor magnético diluido (DMS), en este caso Mn:ZnO. Estudiando en ambos casos los efectos de la implantación de manera continua (lámina delgada) frente a la implantación en volúmenes restringidos y ordenados.

Objetivos generales y específicos:

Objetivos generales:

1. Desarrollo de técnicas de irradiación con iones pesados con energías de MeV usando como máscaras MAA.
2. Desarrollo de técnicas de implantación con iones de ^{56}Fe de 100 keV y ^{55}Mn de 35 keV, usando como máscaras MAA.

Objetivos específicos:

1. Obtención y caracterización de superficies nanoestructuradas de TiO_2 en fase Rutilo que reproduzcan el patrón nanoestructurado de las MAA.
2. Obtención y caracterización de volúmenes implantados con iones ^{56}Fe , restringidos y ordenados que reproduzcan el patrón de las MAA usando como substratos de TiO_2 en fase Rutilo.
3. Obtención y caracterización de volúmenes implantados con iones Mn, restringidos y ordenados, que reproduzcan el patrón de las MAA usando como substratos monocristales de ZnO en fase Wurzita.

Descripción de las partes de esta memoria de tesis:

A partir de este punto la memoria de tesis doctoral aquí presentada se distribuye en capítulos en los que se abordarán los siguientes temas:

Capítulo I. Estado del Arte: En este capítulo se analizarán los trabajos más importantes relacionados con la fabricación de películas y membranas de alúmina porosa empleadas como máscaras, seguido de una revisión de los resultados experimentales y modelos empleados más importantes en el ámbito de irradiación con iones pesados rápidos e implantación iónica, últimos avances en el ámbito de la nanolitografía por haces de iones haciendo especial hincapié en los sistemas aquí estudiados basados en TiO_2 y ZnO y, finalmente, presentar unas breves conclusiones sobre su estado actual.

Capítulo II. Materiales y Métodos: En este capítulo se describirán con detalle las técnicas de fabricación y caracterización de nanoestructuras empleados en esta memoria de tesis, así como los resultados de la caracterización de los materiales de partida y los pasos intermedios en la elaboración de las muestras a analizar.

Capítulo III. Resultados y discusión: En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos del estudio de las muestras elaboradas analizándose detalladamente. Fruto de este análisis se presentarán conclusiones parciales para cada tipo de nanoestructura.

Capítulo IV. Conclusiones: Finalmente se presentarán las conclusiones generales del trabajo.

Hitos alcanzados: Para finalizar se presentarán de manera breve las aportaciones publicadas del aspirante a título de Doctor en Ciencias Físicas alcanzados dentro del grupo de investigación, presentando las publicaciones relacionadas y no relacionadas con esta memoria de tesis con sus indicadores.

Apéndices: En estas secciones se presentan de forma básica algunos principios fundamentales de los temas tratados en esta memoria de tesis.

Referencias

1. G. E. Moore. Electronics, 38, 8, (1965).
2. Richard Feynman. Charla inaugural de la reunión anual de la American Physical Society (29 Diciembre 1959) en el California Institute of Technology (Caltech). Transcripción en Caltech's Engineering and Science, February, 1960.
3. Tecnología de transistores “Intel 45nm High-k Metal Gate Process Technology”. <http://www.intel.com/technology/architecture-silicon/45nm-core2/demo/> (2009).
4. M. J. Madou, “Fundamentals of Microfabrication. The Science of Miniaturization”, CRC Press LLC (2002)
5. A. Feigel, Z. Kotler, and B. Sfez. Optics Letters, 27, 746 (2002).
6. C. J. Lo, T. Aref and A. Bezryadin, Nanotechnology 17, 3264 (2006).
7. D. Stein, J. Li, and J. A. Golovchenko, Phys. Rev. Lett., 89, 276106-1,4 (2002).
8. H. Chang, S. M. Iqbal, E. A. Stach, A. H. King, N. J. Zaluzec, R. Bashir, APL, 88, 103109 (2006).
9. S. Y. Chou, P. R. Krauss, P.J. Renstrom. Science, 272, 85 (1996).
10. C. M. Bruinink, *et al.*. Nano Lett., 8, 2872 (2008)
11. L. Qu, L. Dai. Adv. Mater., 19, 3844 (2007)
12. G. M. Whitesides and B. Grzybowski, Science, 295, 2418 (2002).
13. Y. A. Vlasov, X.-Z. Bo, J. C. Sturm and D. J. Norris, Nature 414, 289 (2001).
14. H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh and H. Asoh, Appl. Phys. Lett. 71, 2770 (1997).
15. M. Hernández-Vélez. Thin Solid Films, 495, 51 (2006).
16. M. Vázquez, K. Pirota, M. Hernández-Vélez, V. M. Prida, D. Navas, R. Sanz, F. Batallán, J. Velazquez. J. Appl. Phys. 95, 6642 (2004).
17. U. Diebold. Surf. Sci. Rep. 48, 53-229 (2003).
18. A. Wolcott, W. A. Smith, T. R. Kuykendall, Y. Zhao, J. Z. Zhang. Small, 5, 104 (2009).
20. R. Spohr, “Ion tracks and microtechnology. Basic principles and applications”, Vieweg, Wiesbaden, (1990)
21. M. Toulemonde, S. Buffard and B. Studer, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 91, 108, (1994).
22. D. T. Schwartz, C. Trautmann and R. Neumann, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 209, 73 (2003).
23. C. Trautmann, W. Bröchle, R. Spohr, J. Vetter and N. Angert, Nucl. Instr. Methods in Physics Res. B, 111, 70 (1996)

24. L. Klintberg, M. Lindeberg and G. Thornell, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 184, 536 (2001).
25. S. J. Zinkle and V. A. Skuratov, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 141, 737 (1998)
26. W. Wesch, A. Kamarou and E. Wendler, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 225, 111 (2004).
27. A. Dunlop, H. Dammak and D. Lesueur, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 112, 23 (1996).
28. A. Dunlop, D. Lesueur, P. Legrand, H. Dammak and J. Dural, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 90, 330 (1994).
29. www.oxyphen.com / www.whatman.com
30. D. Martin y Marero, O. Enguita J. G. Zubiri, A. Rodriguez, J. Narros, D. O. Boerma, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 249, 253 (2006).
31. L.E. Rehn, B.J. Kestel, P.M. Baldo, J. Hiller, A.W. McCormick, R.C. Birtcher. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 206, 490 (2003).
32. J. A. Razpet, A. Johansson, G. Possnert, M. Skupinski, K. Hjort and A. Hallén, J. Appl. Phys. 97, 044310 (2005)
33. H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. von Moln, Phys. Rev. Lett., 68, 2664 (1992)
34. H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, Appl. Phys. Lett. 69, 363 (1996).
35. T. Dietl, A. Haury, Y. Merle d'Aubigné, Phys. Rev. B, 55, R3347 (1997).
36. A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl, Y. Merle d'Aubigné, Phys. Rev. Lett. 79, 511 (1997)
37. D. Ferrand, *et al.*, Phys. Rev. B 63, 085201 (2001).
38. H. Ohno, *et al.*, Nature (2000) 408, 944
- 39 T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science, 287, 1019 (2000).
40. W. Prellier, *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter 15, R158, (2003)
41. Liu, C., *et al.*, J. Mater. Sci. 16, 555, (2005).
42. Fukumura, T., *et al.*, Semicond. Sci. Technol20, S103 (2005).
43. Jungwirth, T., *et al.*, Rev. Mod. Phys. 76, 725 (2006).
44. C. Jagadish, S. Pearton (editors). Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications. Amsterdam, Elsevier (2006).

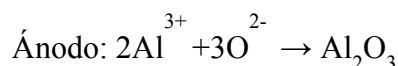
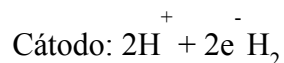
I.- Estado del Arte

I.1 Películas de Alúmina Anódica Porosa. Nanosistema Autordenado.

El crecimiento de películas porosas desordenadas utilizando diversos electrolitos ha sido intensamente estudiado durante los últimos 80 años debido a sus aplicaciones industriales.

Para la obtención de las PAA se aplica un proceso denominado como “anodizado del aluminio” que consiste en la producción de un recubrimiento de óxido sobre la superficie metálica en el seno de un medio electrolítico y con la intervención de una fuente de alimentación externa [1].

Las reacciones básicas que se producen durante la anodización serán [2]:



En función del tipo de electrolito utilizado o, equivalentemente, del grado de disolución que este produzca sobre la película de alúmina, podemos distinguir diferentes casos [2]:

i) Si la alúmina no es soluble en el electrolito se obtendrá una película de óxido no porosa y aislante (capa límite o barrera). Cuando la película alcanza un espesor límite, actuará como una barrera eléctrica y se detendrá su crecimiento [3]. Como electrolitos típicos se han usado ácido bórico o tartárico.

ii) Si el electrolito disuelve ligeramente la alúmina, se obtendrán recubrimientos porosos. Como electrolitos, clásicamente se han utilizado soluciones de ácido sulfúrico, crómico, oxálico o fosfórico, y recientemente se ha observado este comportamiento con ácido cítrico [4].

iii) Si la alúmina es altamente soluble en el electrolito, la película se disolverá completamente como sucede con la solución compuesta por ácido acético glacial, fosfórico, nítrico y agua.

En 1953, Keller y colaboradores [5] definieron el modelo básico que posteriormente ha facilitado el entendimiento de las propiedades físicas y químicas de la alúmina porosa. Keller, en su modelo, propuso que los poros se ordenan en una estructura hexagonal compacta, donde cada poro presenta una geometría cilíndrica, que atraviesa prácticamente la totalidad de la película (salvo la capa barrera) perpendicularmente a la superficie del sustrato original de Aluminio y que el fondo de

los poros tiene una forma redondeada. También aportaron la relación existente entre el voltaje aplicado y el espesor de la capa barrera:

$$D \approx \alpha V \text{ (ec.1)}$$

Donde α es una constante con un valor típico entre 1.2 y 1.4 nm/V y V es el voltaje aplicado.

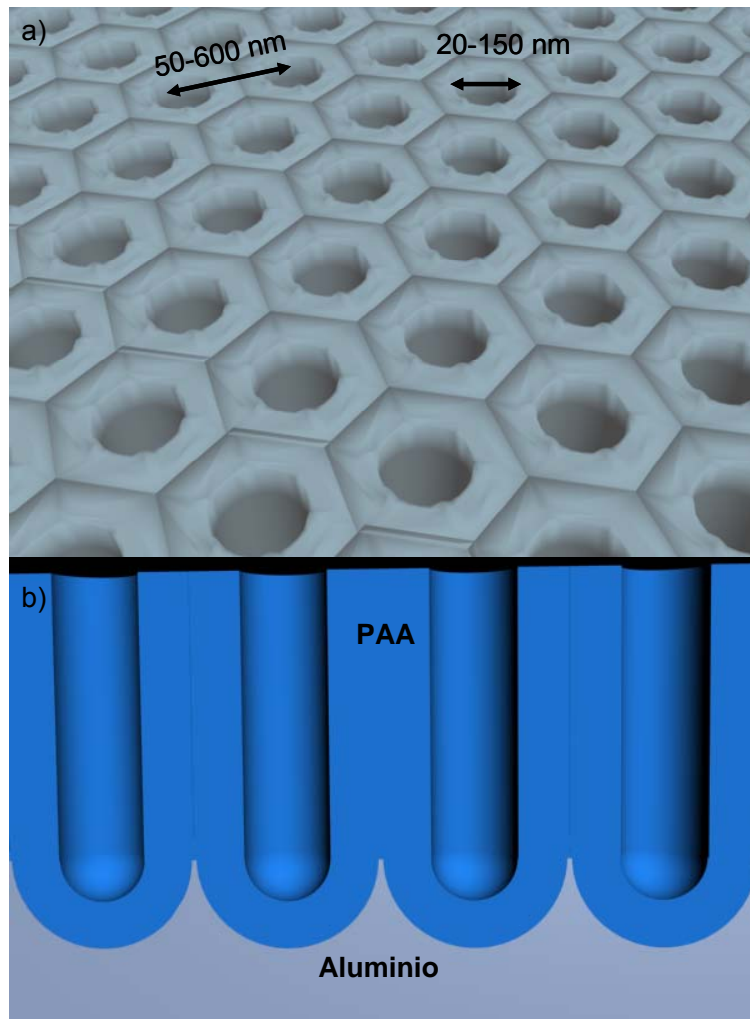


Figura 1. a) Esquema de superficie de PAA b) Esquema de corte transversal

Hasta principios de la década de los 90 del siglo XX los recubrimientos de alúmina estaban constituidos por una red de poros ordenados en una estructura hexagonal compacta, pero bastante alejada del caso ideal, con una amplia distribución en el tamaño de sus diámetros y numerosos defectos a lo largo de los poros. Fue en 1995 cuando Masuda y Fukuda presentaron una película de alúmina anódica (PAA) con un alto grado de orden a largo alcance (ver figura 1) obtenida mediante un doble

proceso de anodización [6,7]. Este proceso ha permitido obtener películas con un buen ordenamiento poroso, con distancias entre poros desde 50 a 450 nm, una distribución estrecha en el diámetro de los poros, desde 20 a 150 nm, paralelos unos a otros y perpendiculares a la superficie del Al de partida con grosores que pueden controlarse desde las decenas de nm hasta los centenares de μm . Además de sus características geométricas, son sistemas interesantes, debido tanto a su relativo bajo coste como a la simplicidad en el método de preparación, siendo posible variar los diámetros de poros como se describirá en la sección II.

Una de las desventajas de las PPAA es su falta de perfección en el ordenamiento, ya que siempre se encuentran zonas en donde el ordenamiento de poros presentan orientaciones particulares (ver figura 2) formando dominios con tamaños dependientes del tiempo de primera anodización, por ejemplo el grado de ordenamiento máximo alcanzado en PPAA obtenidas mediante anodización en ácido oxálico se encuentra en 24 horas.

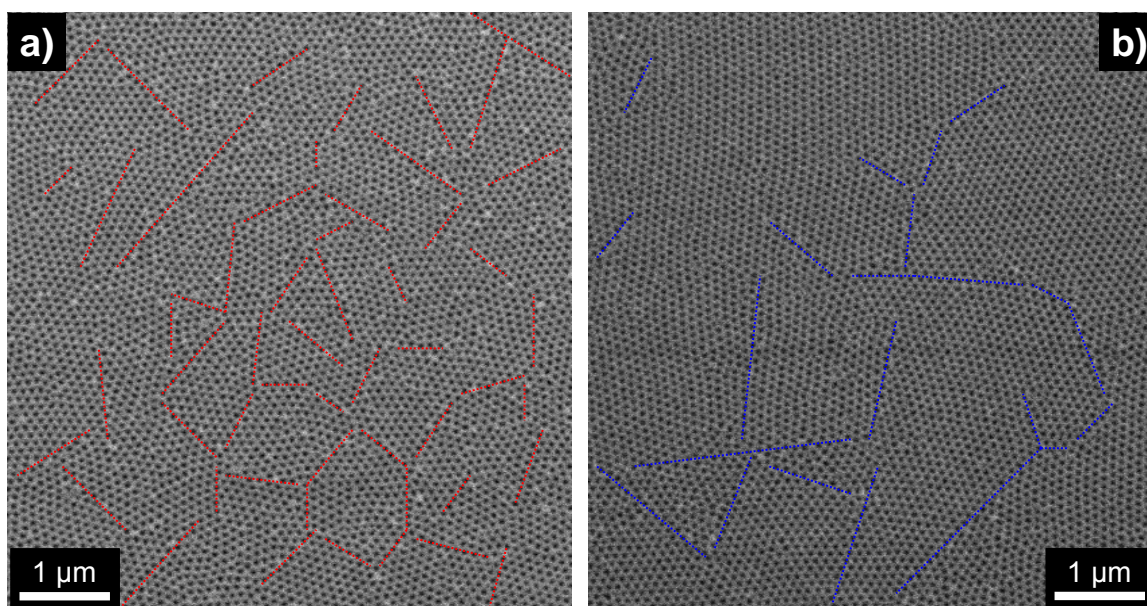


Figura 2. Micrografías HRSEM de superficies de PPAA con procesos de 1ª anodización de a) 3 h y b) 72 h. Se han marcado algunas de las fronteras entre dominios.

Apoyándose en el trabajo anterior de Masuda, el grupo de Gösele [8-10] ha contribuido significativamente en el entendimiento del proceso de formación de las PPAA así como a la determinación de las condiciones idóneas para su crecimiento. Recientemente el grupo encabezado por Gösele ha investigado nuevas condiciones de

anodización que resultan en PPAA con nuevos parámetros de crecimiento y geométricos[11].

Composición.

Una factor fundamental para el uso de las PPAA como máscaras y que gobierna una propiedad crucial como es la densidad de esta, es su composición, que como se verá no es Alúmina estequiométrica. En el proceso de anodización, la oxidación del Al se produce mediante la reacción entre iones de Al y de O. Los iones de O²⁻ provienen de la solución electrolítica pero durante el proceso no solo ellos son los que se incorporan para la formación de la Película Porosa de Alúmina Anódica (PPAA) sino que también lo harán aniones característicos del electrolito, ya que existe un proceso de competición entre la disociación del agua ($3/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}^+ + 3/2\text{O}_2$) y la disociación de los ácidos que forman el electrolito, p.e. Ác. Oxálico ($\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}^+$) para formar los iones base conjugados. Los cuales pueden remplazar al O²⁻ formando impurezas en la capa de Alúmina. Este hecho se confirmó utilizando técnicas de análisis químico [12,13], espectroscopía Auger [14,15], análisis de infrarrojos [16], espectroscopía fotoelectrónica de rayos X [17-19] y microanálisis de rayos X por dispersión de energías [20-22]. Por ejemplo, utilizando un electrolito de ácido sulfúrico, la incorporación de los aniones ácidos a la capa de óxido anódico se produce en forma de sulfato (SO₄²⁻) en una proporción entre el 10 y el 16% [12, 23] o fosfato (PO₄³⁻) al usar una disolución de ácido fosfórico [24, 25].

Un hecho característico de la incorporación de impurezas, es su distribución anisotrópica en a la matriz de las PPAA. Durante el proceso de anodización la distribución de campo eléctrico no es homogénea, siendo mas intenso en la superficie de la base de los poros durante su formación. De esta forma las impurezas tienden a distribuirse en las paredes de los poros. Este hecho da como resultado la existencia de dos tipos de zonas con distinta composición dentro de las PPAA. Una zona relativamente pura de Alúmina en los bordes exteriores de las celdas hexagonales y otra con una inclusión de impurezas variable, dependiente del ácido utilizado. Este hecho induce un cambio de densidad [26] en las distintas zonas de las PPAA que registrarán un comportamiento distinto en el frenado de los iones, como se verá mas adelante.

I. 2. Procesos y efectos producidos en los materiales por haces de iones

Los efectos producidos por la irradiación son una consecuencia de la transferencia de energía de los proyectiles al material. Si la energía T transferida a un núcleo atómico en una colisión nuclear es menor que su energía de ligadura, E_b , este comenzará a oscilar alrededor de su posición de equilibrio. Este movimiento se transfiere a los átomos vecinos en forma de fonones y disipándose en forma de calor.

Si $T \approx E_b$, los átomos del material pueden ser descolocados de su sitio original, pero retornarán luego mediante un proceso de difusión formando un radical, es decir, un átomo ligado excitado.

Para $T \gg E_b$ el átomo del blanco queda libre para moverse distancias mayores que en el caso anterior y puede colisionar con otros átomos, formando así una subcascada. Al aumentar T la probabilidad de que el átomo difunda y se recombine decrece, por lo tanto lo que se genera es un daño permanente (p.e. amorfización).

La transferencia de energía a los electrones del medio genera una excitación o ionización de los átomos del blanco. Para energías transferidas bajas los electrones más externos, responsables de las uniones atómicas, se ven afectados, y para energías altas son los electrones internos los que puede ser excitados o expulsados (electrones Auger). Los detalles de los procesos de excitación electrónica en los sólidos son muy complejos y están íntimamente relacionados con la estructura química del mismo.

Las naturalezas de los defectos formados en los materiales debido a la radiación son completamente diferentes según la energía de los iones y los materiales considerados, ya sean metales, semiconductores, cristales iónicos o poliméricos.

I.2.1 Formación de trazas en óxidos

Se denominan trazas iónicas a las zonas de un material que como consecuencia del impacto del ión son perturbadas y sus efectos permanecen en el tiempo. Un ión es considerado rápido o veloz si su velocidad es mayor que la velocidad de Bohr ($0,22 \text{ cm ns}^{-1}$). Aunque hay varios modelos que describen los mecanismos de formación de las

trazas, aún no existe un consenso general con respecto a los detalles de dichos procesos. Sin embargo, hay acuerdo en 3 premisas:

1-La pérdida de energía del ión asociada a interacciones con los electrones de los átomos del material; $S_e = (\partial E / \partial x)_e$ juega un papel dominante.

2-La densidad de ionización de los átomos del material debe ser muy elevada.

3-La energía de excitación electrónica debe ser dispersada suficientemente despacio para que la traza se forme.

La extensión radial de las trazas queda determinada por los electrones secundarios (rayos δ) creados por el paso del ión. El estudio de las propiedades de las especies expulsadas de la superficie del material y del daño inducido en el volumen del mismo permite obtener información acerca de la estructura de las trazas.

La interacción entre el proyectil y el blanco depende de la velocidad del primero v_p , pues determina cómo se frena al atravesar el material. Un ión rápido pierde todos o casi todos sus electrones en los primeros nm de penetración, y conserva sólo aquellos cuya velocidad orbital es mayor que v_p . Dependiendo de esta velocidad, el proyectil presenta una carga efectiva Z_{ef} dada por la relación empírica:

$$Z_{ef} = \gamma Z_p$$
$$\gamma^2 = 1 - \exp\left(v_p / \left(v_0 Z_p^{2/3}\right)\right) = 1 - \exp\left(-125\beta / Z_p^{2/3}\right) \quad (\text{ec.2})$$

Donde Z_p es la carga original del ion, v_0 la velocidad de Bohr, $\beta = v_p / c$, y c la velocidad de la luz [27]. La energía del proyectil por nucleón [MeV/uma] se denomina energía específica. Los iones que tienen la misma energía específica tienen la misma velocidad.

Generalmente el proyectil tiene una carga menor que la carga de equilibrio, tras penetrar en el blanco. Esto hace que se frene menos en los primeros pocos nm de su trayectoria, y por lo tanto que el daño en el material sea menor. Sin embargo no queda claro por qué las zonas de menor daño observadas en general se extienden más allá de lo esperado.

Como resultado de las interacciones entre los iones producidas cerca del camino del ión se forma una nube de vacancias e intersticiales. En las regiones más alejadas, la cascada formada por las colisiones electrónicas produce la excitación de átomos y moléculas generando reacciones químicas. La distribución local de energía se puede obtener en forma aproximada realizando simulaciones computacionales [28]. Finalmente los defectos atómicos se reorganizan formando el núcleo de la traza, una zona altamente perturbada de un diámetro variable dependiente del material radiado (desde nm en óxidos a μm en polímeros) a lo largo del camino del ión, que involucra la difusión de muchas partículas. Los defectos producidos por los electrones dan origen a sitios activos (radicales) denominándose esta zona penumbra o halo, cuyo tamaño depende fuertemente de las características del ión.

Entre los modelos semiempíricos que describen la zona del núcleo de la traza podemos citar:

Explosión coulombiana:

Como resultado de la ionización primaria a lo largo de la trayectoria del ión se forma una nube de átomos despojados de la totalidad de sus electrones. Los electrones son emitidos a gran distancia. En los metales las nubes iónicas así formadas son neutralizadas inmediatamente tras el paso del ión, sin embargo en los aislantes, los electrones no pueden neutralizar la nube debido a las trampas electrónicas. Esta nube iónica contiene una gran cantidad de energía electrostática almacenada que produce su expansión en forma explosiva y se transforma en la fuerza impulsora para generar la cascada de colisiones atómicas que disipa la energía contenida en la red.

Modelo de pico térmico (*thermal spike*):

El modelo del pico térmico propuesto por Vineyard en 1976 [29] reemplaza el complicado proceso de la cascada de colisión atómica suponiendo un crecimiento abrupto de la temperatura, miles de grados, en un cilindro infinitesimal alrededor de la trayectoria del ión en el tiempo $t=0$.

Después del paso del ión para un tiempo $t > 0$, la energía térmica induce la difusión fuera de la trayectoria del ión. El pico térmico crea defectos por activación térmica que permanecen como defectos congelados a lo largo de la trayectoria del ión debido a que la temperatura desciende bruscamente.

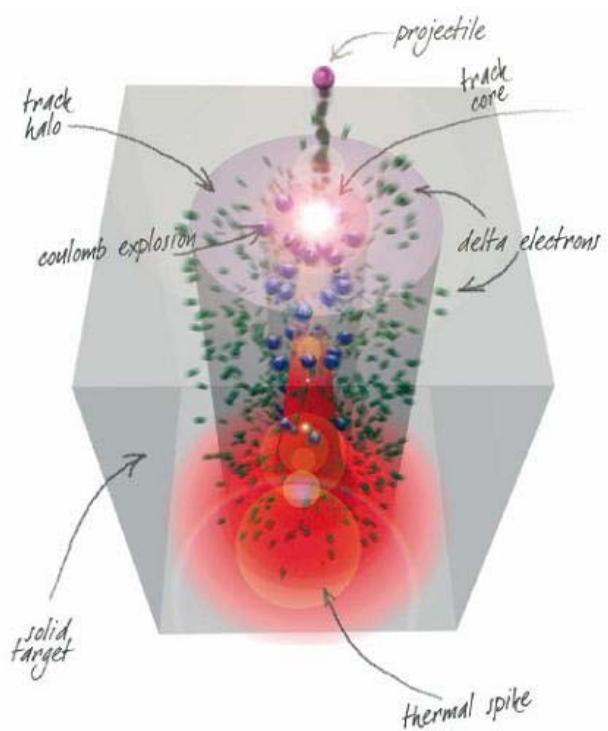


Figura 3: Esquema del modelo de pico térmico (cortesía PhD. M. Skupinski).

Para el halo o penumbra, que es la zona afectada por los electrones secundarios (rayos δ), un modelo semiempírico [30-32] propone a la trayectoria del ión como centro de emisión de los electrones y reemplaza la cascada electrónica por una distribución de dosis, obtenida a partir de una relación experimental entre la energía y el rango de dichos electrones.

La energía depositada por los electrones en función del ángulo de emisión de los mismos ψ está dada por la siguiente expresión.

$$T(\psi) = 2\pi N_e \left(\frac{Z_{\text{eff}} e^2}{m_e v^2} \right)^2 \frac{\text{sen } \psi}{\text{cos } \psi} \quad (\text{ec.3})$$

Donde N_e es la densidad de electrones del material, m_e la masa del electrón y v la velocidad inicial del ión.

Una conclusión es que la mayor parte de la energía transmitida ocurre cuando los electrones son emitidos a 90° de la trayectoria del ión. La figura 4 muestra un esquema de la interacción entre el ión y un electrón.

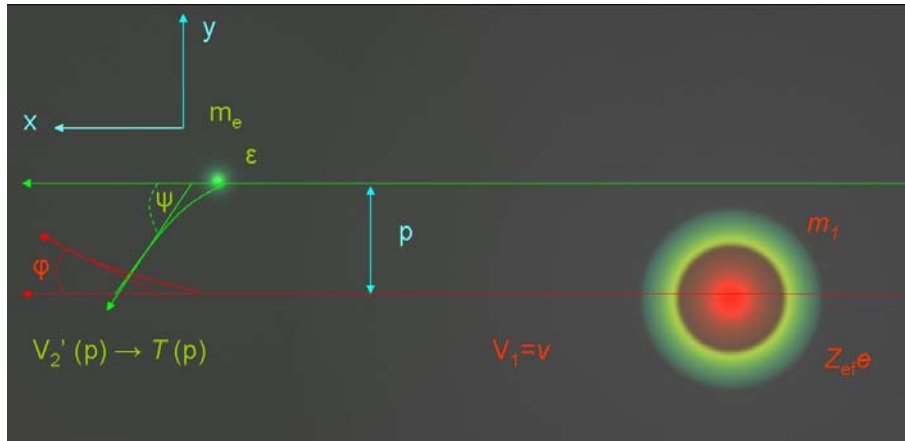


Figura 4: Esquema de la interacción ión-electrón

Tomando de partida la expresión experimental:

$$R(T) = CT^\alpha \quad (\text{ec.4})$$

Donde:

p = parámetro de impacto

$$C = 5.2 \cdot 10^{-4} / p$$

$$\alpha = 1,67$$

Para el rango de los electrones (en nm) en función de la energía (eV), este modelo predice la dosis depositada en una cáscara cilíndrica de espesor dr a una distancia r de la trayectoria del ión[33].

$$D(Z_{\text{eff}}, v, r) = N_e \frac{Z_{\text{eff}}^2 e^4}{m_e v^2} \frac{1}{\alpha r^2} \left(1 - \frac{r}{R_{\text{max}}}\right)^{1/\alpha} \quad (\text{ec. 5})$$

Concluyéndose que la dosis disminuye como $1 / r^2$ y deteniéndose en $r = R_{\text{max}}$, que es el máximo alcance de los electrones δ [34].

Este modelo ha sido empleado para explicar satisfactoriamente la formación de trazas latentes en varios materiales, desde metales a aislantes [35-40]. La descripción de los procesos térmicos asociados que aparecen en los materiales se puede realizar asumiendo que la energía de los iones se transfiere a en primer lugar a los electrones, en un periodo temporal de $\approx 10^{-15}$ s, enmarcado en procesos de poder frenador electrónico. La difusión de esta energía es llevada a cabo mediante interacciones electrón-electrón y

electrón-fonón, pudiéndose describir estos procesos mediante un sistema de ecuaciones que acople la red cristalina con estos electrones.[37-39]. En este caso:

$$\begin{aligned} C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} &= \nabla(K_e \nabla T_e) + A(r, t) - g(T_e - T) \\ \rho C(T) \frac{\partial T}{\partial t} &= \nabla(K(T) \nabla T) + g(T_e - T) \end{aligned} \quad (\text{ec.6})$$

En donde:

t y r son las variables temporales y espaciales radiales, respectivamente.

C_e es el calor específico electrónico.

T_e es la temperatura electrónica.

K_e es la conductividad térmica electrónica.

C(T), K(T) y ρ son: el calor específico, conductividad térmica de la red cristalina y densidad del material respectivamente.

T es la temperatura de la red.

A(r,t) es la energía transferida de los iones a los electrones de la red en función del tiempo t y posición r.

$$\text{Asumiéndose: } A(r, t) = A_0 D(r) e^{-t/\tau}$$

Donde se considera D(r) como la ecuación ec.5, A₀ una constante de normalización para obtener la energía total depositada (S_e), τ es el tiempo de vuelo medio de los electrones δ.

Recientemente este modelo ha sido aplicado a monocristales de TiO₂ en fase Rutilo[40].

Dependiendo de la energía depositada por el ión de forma inelástica, el daño causado y por tanto la traza latente podrá exhibir morfologías y comportamientos ante el ataque químico distintos. Esta dependencia puede ser explicada mediante el modelo extendido de cadenas de defectos [41-44]. Este modelo distingue entre 4 tipos distintos de morfologías a lo largo de la traza, ver figura 5. Cerca del valor umbral de excitación electrónica que generan daño la traza se asemeja a una cadena de defectos esféricos inconexos. Al ir aumentando sucesivamente la excitación electrónica estos defectos esféricos inician la percolación y forman una cadena de defectos cilíndricos discontinuos. Si se sigue aumentando estos daños discontinuos se unen formando trazas heterogéneas y finalmente se alcanza la homogeneidad de la traza al alcanzar la energía

umbral. Estos dos últimos estadios permiten una disolución de la traza mediante agentes químicos.

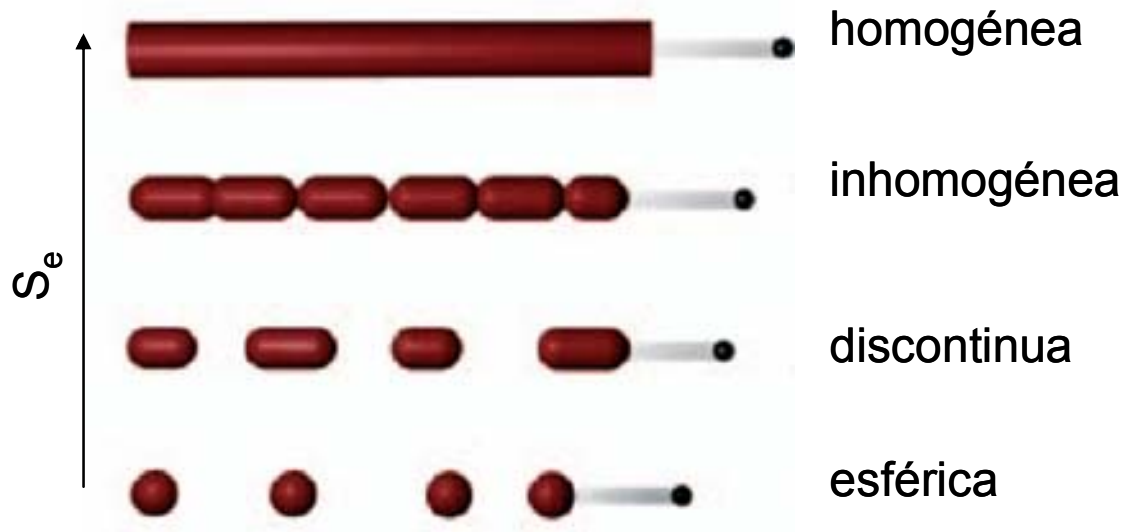


Figura 5: Esquema de distintas morfologías de trazas.

Este modelo puede ser ampliado si se tiene en cuenta el efecto memoria del material[45], en el cual el valor umbral de energía depositada mediante excitación electrónica para la creación volúmenes susceptibles de ser disueltos puede ser inferior al necesario para la creación de trazas latentes aisladas debido al incremento en la fluencia aplicada. Este efecto memoria ha sido reportado para monocristales de LiNbO_3 en el que se comprobó la evolución en profundidad de los volúmenes amorfizados tras la irradiación con iones N, O y F con energías de 4.53, 5, 5.13 MeV respectivamente, iones Si de 5, 7.5 y 41 MeV e iones Cl de 11 y 46 MeV con fluencias desde 10^{12} a 10^{15} cm^{-2} [45,46]. En los resultados obtenidos no se descarta la contribución de daños producidos por colisiones nucleares.

I.2.2.- Proceso de implantación iónica.

La implantación iónica consiste en el bombardeo de un material con átomos ionizados con suficiente energía, para penetrar más allá de las capas superficiales del material [47]. El objetivo de tal implantación es, principalmente, la impurificación del material.

Esta técnica permite la impurificación de los materiales objetivo con casi cualquier elemento, independientemente de su solubilidad en el material en contraste con otras técnicas como: la difusión, en donde la velocidad y dosis dependen de la solubilidad del elemento en el material o el crecimiento epitaxial en donde se da un perfil constante de impurezas.

La idea de la introducción de impurezas en materiales mediante la introducción de átomos externos por bombardeo iónico data de 1954, siendo esta patentada por William Shockley [48] en los laboratorios Bell. Más tarde, en la década de los 60 fue desarrollado el método de la implantación iónica que, en los últimos 40 años se ha convertido en una de las formas más habituales de introducir impurezas en los materiales para variar sus propiedades.

Las ventajas del empleo de la implantación iónica con respecto a otras técnicas para la impurificación de materiales son las siguientes:

1. Es un proceso rápido, homogéneo y reproducible.
2. El número de átomos implantados y sus energías se controlan con precisión.
3. Permite obtener perfiles de impurezas muy superficiales y abruptos. En general, es posible controlar de forma precisa el perfil de implantación en profundidad.
4. Presenta una dispersión lateral dependiente, en su mayor parte, de la energía de los iones y el material, lo que permite fabricar dispositivos de dimensiones submicrométricas.
5. Se puede desarrollar a una temperatura relativamente baja (temperatura ambiente). Esto implica que los perfiles de impurezas existentes en el material no se modificarán en exceso debido a la difusión térmica.

No obstante, también tiene desventajas que limitan sus posibilidades de aplicación:

1. El daño generado al implantar los iones representa un problema. Se acentúa cuando la dosis o la energía de implantación es alta. De esta forma aparecen defectos en la red cristalina. Estos defectos pueden aparecer por varios motivos como por ejemplo: sputtering de átomos desde la superficie, amorfización de volúmenes y generación de defectos puntuales. Ver figura 6.

2. La mayoría de las impurezas introducidas ocuparán posiciones intersticiales, siendo necesario un tratamiento térmico a altas temperaturas para la recristalización del sustrato. Este recocido necesario hace que las impurezas se difundan desdibujando el perfil deseado. Además la difusión anómala [49] de algunas especies implantadas, hacen aún más complejo obtener perfiles abruptos, o incluso la aparición de precipitados, (coherentes o incoherentes) que pueden tomar la forma de clusters.

3. Otro efecto importante es el “*channeling*” de los iones implantados en determinadas direcciones de la red cristalina. Variando notablemente la profundidad y perfil de implantación. En el caso de una orientación cristalográfica desfavorable La manera mas habitual de evitar este efecto es recurrir a la inclinación de el sustrato blanco ($<5^\circ$) con respecto al haz incidente.

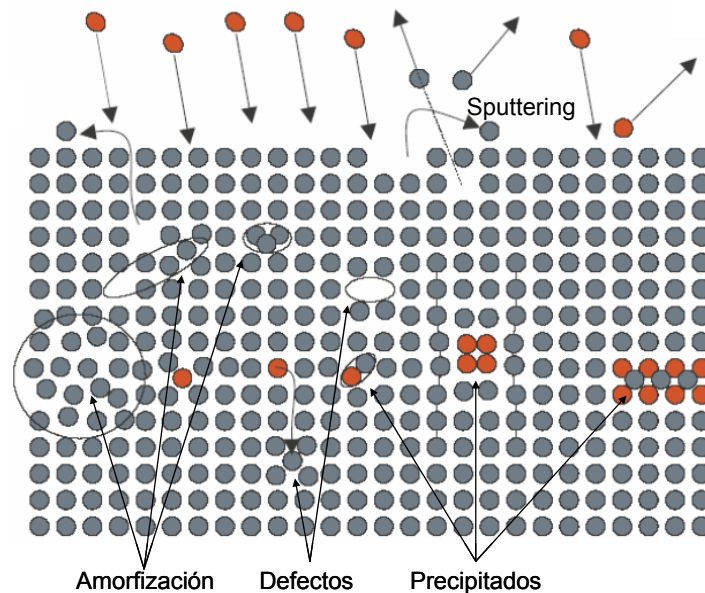


Figura 6: Esquema de los posibles efectos de la implantación iónica (Cortesía Prof. C. Lidner).

En los últimos años el desarrollo de elementos activos en microelectrónica ha requerido la introducción de impurezas de manera controlada, tanto composicional como espacialmente, principalmente en Si y el SiO₂. Actualmente el 95% de los procesos industriales en microelectrónica que requieren dopajes se realizan por técnicas de implantación iónica, siendo necesario hasta 35 implantaciones diferentes, con energías entre 200 eV y 3 MeV ($\Delta E \leq 3\%$) y manejando 250 substratos a la hora, desde el comienzo de la fabricación hasta el dispositivo funcional final [50]. Estas cifras dan cuenta del grado de control que existe actualmente en la técnica.

El uso de máscaras en técnicas de implantación iónica es una técnica muy habitual en la industria de semiconductores, sin embargo las técnicas habituales de

litografía óptica están limitadas por los efectos de difracción de la luz utilizada en la definición de estas[51]. Una de las alternativas mas recientes es la llamada Litografía por Proyección de Iones (Ion Projection Lithography, IPL)[52], en la que se utilizan máscaras litográficas de no contacto (*stencil masks*)[53] y una óptica electromagnética reductora (ver figura 7). Sin embargo, esta técnica presenta dificultades por el hecho de mantener la alineación entre el haz de iones, la máscara y el sustrato[54] (Figura 7) recurriendo para su solución a sistemas de alineación complicados.

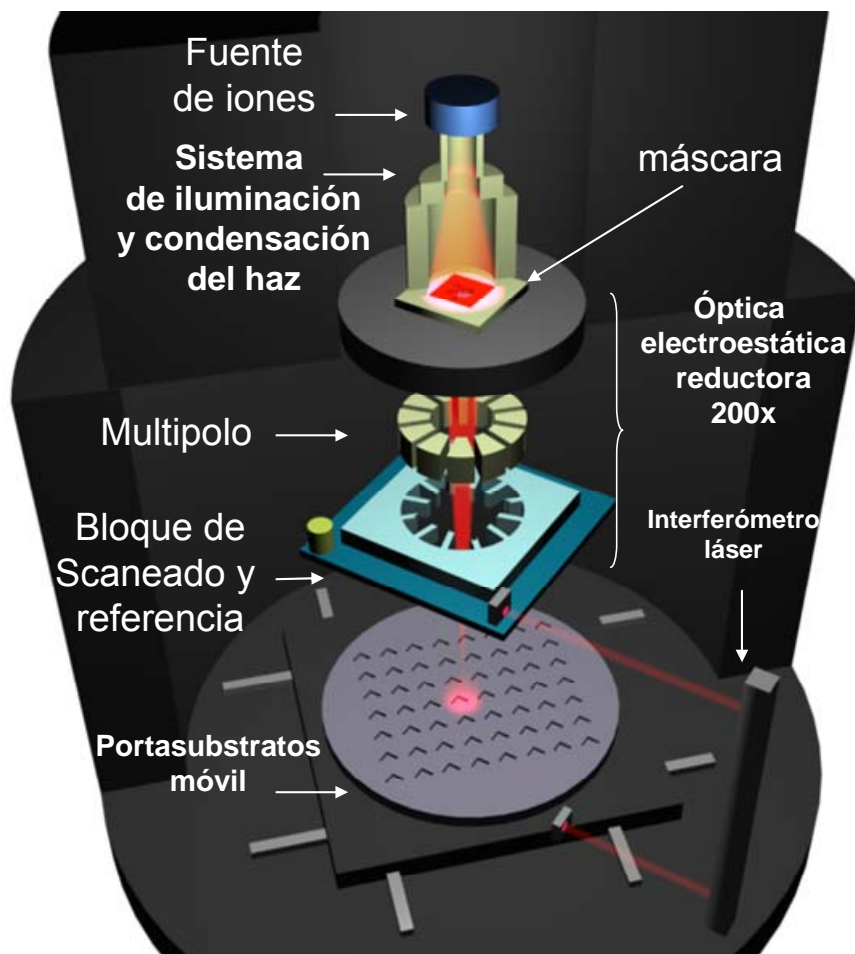


Figura 7. Representación de sistema IPL. Adaptado de referencias [52,54]

Este sistema ha sido empleado con iones de hasta 200 keV, no pudiendo ser usados, hasta el momento, iones de mayor energía con sus desventajas asociadas que se describirán en la siguiente sección. A pesar de este inconveniente, esta técnica se está revelando muy atractiva para la generación de nanoestructuras a gran escala, debido a la ausencia de limitaciones de resolución por efectos de difracción, particularmente en la fabricación de soportes de almacenamiento magnético y sensores[55,56].

Alineación e Irradiación con MAA.

El uso de máscaras para un proceso litográfico implica la correcta alineación de la máscara, el sustrato y el elemento activo de traspaso (en este caso los iones) para la reproducción óptima del patrón de la máscara. Uno de los problemas al realizar litografía con iones usando máscaras de no contacto, litografía IPL, es la correcta alineación del sistema frente a las vibraciones y al posicionamiento. El uso de MAA como máscara en procesos de irradiación iónica ha sido empleado con anterioridad, presentando la ventaja de que la MAA está en contacto en todo momento con el sustrato. De esta forma se han empleado MAA en generación de nanoestructuras reproduciendo su patrón hexagonal compacto en GaAs y InP[57], SrTiO₃ [58], CoPt[59], Si[60,61] con mayor o menor éxito. Sin embargo en todos los casos exitosos [57-59,61] las estructuras generadas no fueron mas profundas que 300 nm[58], empleando grosores de MAA menores a 1 μm . En el caso de MAA de 70 nm de diámetro y de 2 μm de grosor su relación de aspecto es muy alta (28). Un símil, un tanto extremo, a escala macroscópica, que ayudaría a entender la dificultad es un grupo de tuberías de 70 cm de diámetro y una longitud de 20 m, apiladas de forma hexagonal, en el que se tuviese que disparar con una ametralladora a través suyo para generar agujeros ordenados en una pared en el otro extremo. El ángulo de “admisión” de ambos sistemas, que es el ángulo máximo que forma la trayectoria de los proyectiles con la superficie y la máscara, en el que los proyectiles atraviesan los “canales” de la máscara sin tocar sus paredes, es en ambos sistemas de 2°. En el caso de los iones este alineamiento es todavía más crítico. Hay que recordar que estamos en un régimen energético en el que los iones pueden generar amorfización en el Rutilo incluso habiendo sufrido un proceso de dispersión en el interior del poro de la máscara de MAA. Si este proceso sucede y el ión conserva una energía superior al umbral de amorfización podrá generar una traza desalineada con los poros; con el resultado catastrófico de la pérdida del efecto máscara. Por tanto es necesario aplicar un método que permita alinear todo el sistema de forma fiable. Además este método debe ser compatible con el montaje experimental dentro de la cámara de irradiación. Siguiendo estas premisas, A. Razpet y colaboradores desarrollaron un método basado en la técnica de RBS[62], consiguiendo de forma exitosa estructuras porosas en SiO₂[63-64]. Una técnica muy habitual en el análisis de cristales es el “channeling”, en el que el cristal se irradia bajo ciertas orientaciones (inclinándolo en 2 ejes). El espectro de iones retrodispersados bajo las distintas

combinaciones permite obtener la relación de densidad atómica. Usando el mismo principio, si se introduce una capa delgada de Au, menor de 5 nm, entre el substrato de Rutilo y la MAA, puede usarse como un marcador para la alineación del sistema, simplemente analizando el desplazamiento de energías de los iones retrodispersados por el Au. Este desplazamiento se debe a que las orientaciones del sistema con el haz de iones en los que los iones atraviesan los poros sin impactar contra sus paredes pierden menos energía que los iones que lo hacen atravesando la MAA. Como se puede ver en la figura 8, un ión con la trayectoria alineada atraviesa los poros de la MAA sin perder energía, impacta contra los núcleos atómicos de Au y se retrodispersa, perdiendo cierta cantidad de energía, atravesando la parte sólida de la MAA. Sin embargo un ión con trayectoria desalineada, primero atraviesa una parte sólida de la MAA, perdiendo energía, tras esto impacta con el átomo de Au, y vuelve a atravesar la parte sólida de la MAA. De esta forma, analizando el espectro de energías, se puede detectar la orientación de mínima pérdida de energía.

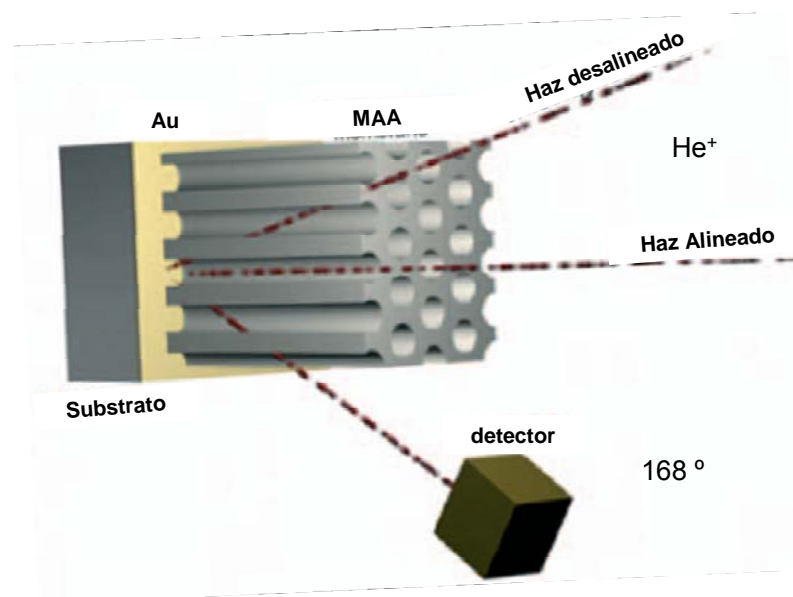


Figura 8. Esquema del montaje para el proceso de alineación.

Hay que apuntar que en los experimentos y para la calibración de los equipos de análisis primero se analizaba una muestra con el mismo proceso de marcación con Au, pero sin cubrir con MAA. De esta forma se podía designar la señal de referencia de Au y por tanto de mínima pérdida de energía. La ventaja inherente de este método radica en que el proceso de alineación y de irradiación se realizaba en la misma cámara de irradiación y en el mismo portamuestras (figura 9), con lo cual no existen pasos intermedios que puedan afectar a este.

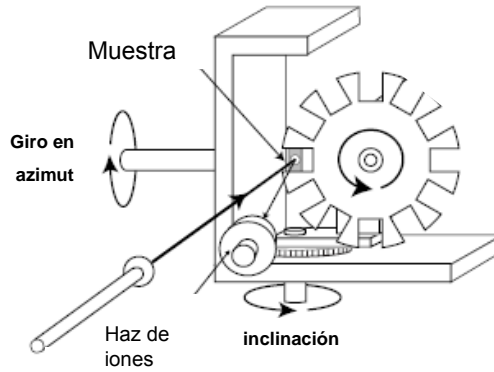


Figura 9: Esquema del montaje experimental para la alineación de las muestras[62]

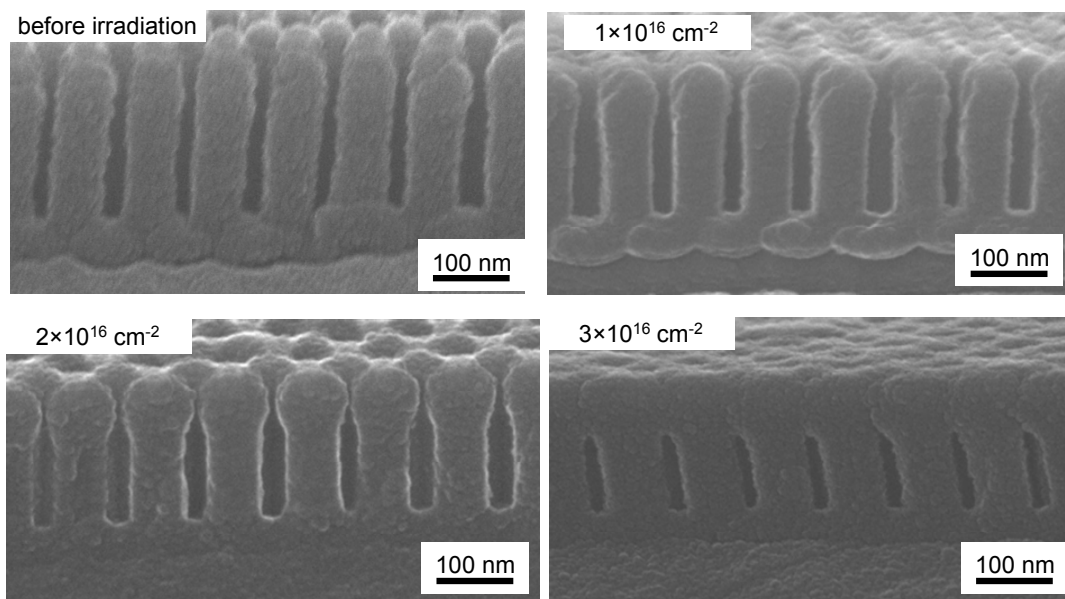


Figura 10. Evolución del diámetro de poro de MAA en función de la fluencia. Imagen cortesía del Prof. N. Kishimoto[61]

El empleo de máscaras de MAA en los procesos de irradiación iónica ha revelado efectos colaterales de reducción de su diámetro de poro. Esta reducción ha sido observada tras irradiaciones con alta fluencia[65] y se debe a una deformación plástica de la MAA con expansión volumétrica del material en el plano perpendicular a la dirección de la irradiación. Esta deformación está originada por un mecanismo de fluido viscoso[66-68] o “*ion hammering*” (martilleo iónico)[69,70] el cual tiende a minimizar el área de superficie expuesta al flujo iónico, mediante una densificación y compactación de la superficie. Este efecto es especialmente relevante en estructuras columnares policristalinas [71]. Este efecto de deformación ha sido reportado con

anterioridad en otros materiales amorfos (principalmente SiO₂ y Si)[72,73] por efecto del bombardeo iónico y más recientemente por el grupo de Nakamura [74] en MAA tras ser irradiadas con iones Cu 60 keV a fluencias superiores a 10¹⁶ cm⁻² (ver figura 10).

I.3.- Nanoestructuras generadas en los sistemas TiO₂ en fase Rutilo, Mn:ZnO y Fe-TiO₂ con haces de iones.

La irradiación con iones pesados rápidos, se ha utilizado para la generación de nanoestructuras en diversos materiales[75-83] sensibles a esta radiación. Esta técnica se ha empleado para inducir cambios de índices de refracción locales[84], como en el Nd:YAG[85,86], LiNbO₃[87,88], cambios en la magnetización local, sobre láminas delgadas metálicas[89,90] y aleaciones amorfas[91-94], cambios de fase en el sistema diamante-grafito[95], o para inducir deformaciones sobre partículas de SiO₂ [96,97] y clusters metálicos en matrices amorfas[98-101]. También y más específicamente se ha aplicado como medio litográfico, ya que los defectos locales que se inducen tras la irradiación son susceptibles, en algunos casos, a ser atacados mediante diversos tratamientos ácidos p.e.: HNO₃ y HF. Las ventajas fundamentales del uso de técnica de irradiación provienen de la energía de los iones. Los iones a estas energías sufren una desviación mínima en su camino inicial a través del material, que es la sección de interés a emplear en los procesos litográficos aquí descritos, en este caso del orden de una tercera parte del alcance del ión en el material (figura 11).

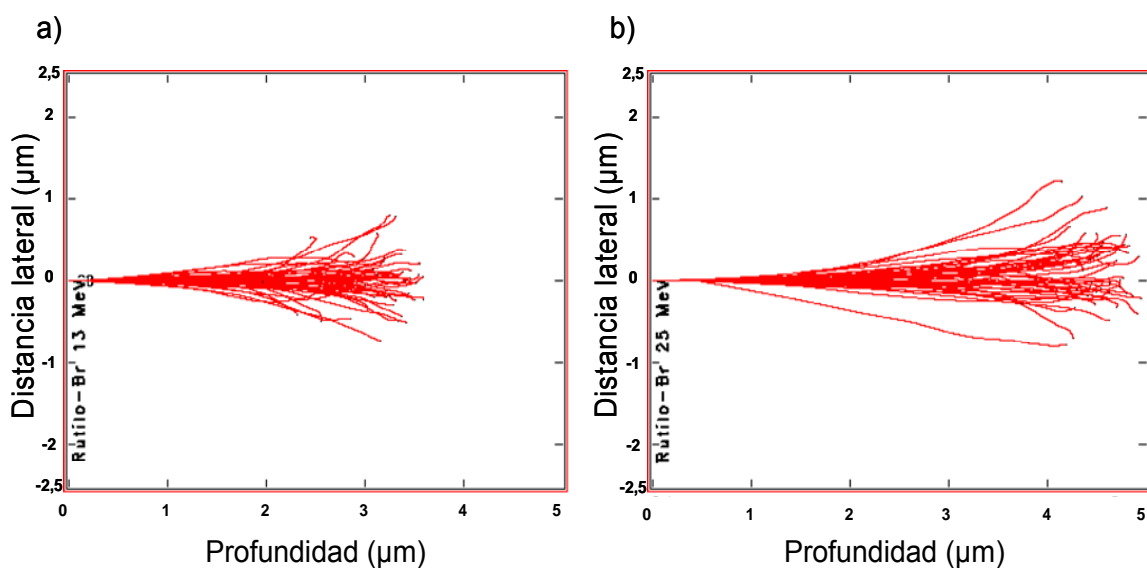


Figura 11. Esquema de las trayectorias de iones Br de a) 13 MeV y b) 25 MeV a través del Rutilo.

La profundidad máxima a la que los iones quedan detenidos, esto es, su alcance, también es una ventaja del uso de iones pesados con energía de MeV frente a estructuras creadas con iones de menor energía, como es el caso de la técnica FIB. En esta última típicamente se emplean iones Ga de de 10-50 keV de energía. Estos iones quedan implantados cerca de las estructuras creadas pudiendo originar fenómenos no deseados en esta. En la figura 12 se han representado las trayectorias y las profundidades de implantación de iones Ga de 40 keV en Rutilo.

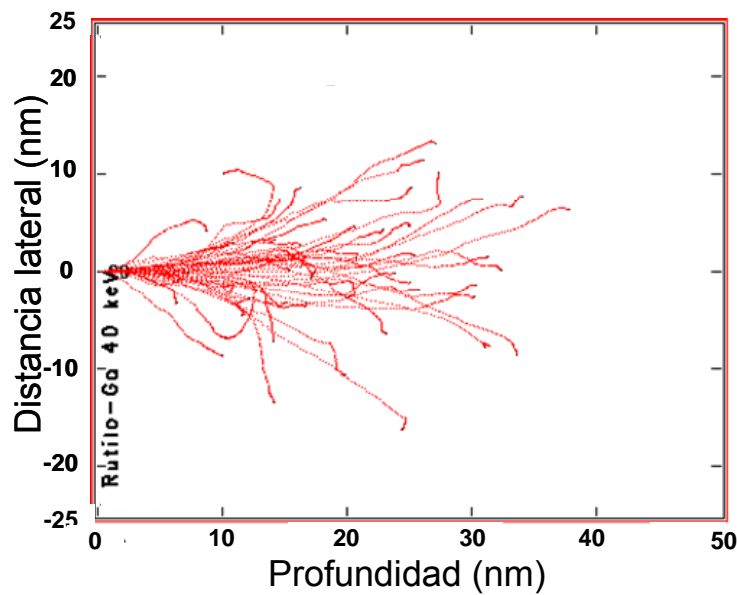


Figura 12. Representación de las trayectorias de iones de Ga 40 keV a través del Rutilo.

La irradiación de monocristales de Rutilo con iones pesados en el rango de MeV y su posterior ataque para generar microestructuras y trazas latentes, ha sido estudiada anteriormente por grupos japoneses desde el año 2003[40,102,103]. De esta forma los grupos de Nomura y colaboradores[102] obtuvieron unos valores umbrales medios del S_e de amorfización de $6,1 \text{ keV nm}^{-1}$, y de fluencia de $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ para realizar el ataque ácido con objeto de disolver los volúmenes afectados por la radiación y revelar las microestructuras. Los parámetros anteriormente citados son dependientes de la orientación del monocristal en superficie. Sin embargo, estos resultados han sido restringidos a iones con energías superiores a 0.5 MeV/uma , y sus efectos en trazas aisladas y microestructuras litografiadas con tamaños superiores a las $75 \mu\text{m}$. Mucho más recientes son los estudios realizados por K. Awazu y colaboradores [40] sobre la generación de trazas latentes sobre TiO_2 en fase Rutilo mediante iones con rangos entre

0.625 MeV/uma hasta 2.539 MeV/uma. En este trabajo se estudió la relación de diámetros obtenidos de trazas latentes y trazas atacadas mediante ácido Fluorhídrico, aplicando del modelo de pico térmico[75] y su extrapolación mediante su acoplo a la red cristalina (interacciones e⁻-e⁻ y e⁻-fonón, ec. 5), con el objetivo de la obtención de los valores de las temperaturas alcanzadas en la red cristalina del Rutilo en función de la distancia radial al punto de impacto del ión y el tiempo. En sus resultados quedó patente la relación entre la energía del ión, el radio de la traza generada, y la temperatura alcanzada en el punto de impacto, llegando en algunos casos a alcanzar la temperatura de vaporización del TiO₂. Mas recientemente Lumpkin y colaboradores[104] han estudiado los efectos amorfizadores de iones Kr de 1 MeV. En sus resultados no encontraron indicios de amorfización incluso con fluencias aplicadas de $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, en contraposición a la amorfización hallada en los substratos en fase Anatasa y Brookita. Estos autores han desarrollado un modelo teórico que justifica esta sensibilidad a la amorfización de los distintos polimorfos. Los efectos reportados sobre la estructura del Rutilo producidos con iones de similares o menores energías que en este último trabajo son abundantes[105-114] encontrando como resultado una gran resistencia a la amorfización de los cristales de Rutilo bajo procesos de irradiación a temperatura ambiente.

Como se ha descrito anteriormente, uno de los efectos del bombardeo con iones sobre los materiales es la capacidad de superar los límites de solubilidad de los elementos implantados en la matriz. Si estos límites son superados se puede llegar a obtener la precipitación en forma de clusters del elemento implantado o de compuestos. En el caso de implantación de iones de Fe se han estudiado tanto efectos de dopaje como generación de clusters en distintas matrices [115-122]. Los resultados de estas investigaciones revelan que la formación de clusters de Fe en matrices cristalinas viene acompañada de una orientación de estos según la orientación cristalográfica particular de la matriz. Así, para matrices monocristalinas de YZrO₂ (YSZ)[119] las orientaciones cristalográficas predominantes fueron: $\alpha\text{-Fe}(110)\parallel\text{YSZ}(001)$ fuera de plano y $\alpha\text{-Fe}[001]\parallel\text{YSZ}[100]$ en el plano. Para GaN[121] de $\text{Fe}(110)\parallel\text{GaN}(101)$ y $\text{Fe}(011)\parallel\text{GaN}(001)$. En el caso de matrices monocristalinas de Rutilo (110)[122] se encontró una orientación $\text{Fe}(001)[010]\parallel\text{TiO}_2(110)[1\bar{1}0]$. La generación de clusters también se ha mostrado acompañada de la formación y coprecipitación de fases como Fe₃O₄[119] y FeTiO₃[122] según las condiciones de implantación aplicadas. Sin

embargo, la existencia alrededor de estos clusters de fases intermedias, como pseudo-brookita ($\text{FeTi}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{TiO}_5$) ilmenita-hematite ($\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y ulvo-espinela-magnetita ($\text{FeTiO}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$) [123,124], es también justificable, dadas las condiciones de solubilidad del sistema [125-127]. El creciente interés en la síntesis industrial de pigmentos basados en TiO_2 , a partir de la reducción de Ilmenita (FeTiO_3) ha impulsado a D. J. Fouriey y colaboradores a intentar refinar estos diagramas de equilibrio mediante cálculos teóricos y su comparación con resultados experimentales [128].

La implantación iónica en el procesado de ZnO es una técnica muy eficaz para generar variaciones en las propiedades de este material: Sin embargo, como ya se ha mencionado, la implantación iónica genera un desorden en la red cristalina, siendo este daño un efecto inherente de esta técnica, que en muchos casos limita su aplicación. El estudio de estos daños en semiconductores se evalúa mediante diversas técnicas: RBS/C, DRX y Microscopía Electrónica de Transmisión de Corte Transversal (XTEM) por mencionar las más frecuentes. Estos estudios, en el caso del ZnO, se limitan habitualmente a un solo tipo de ión con pocas variaciones en las condiciones de fluencia, masa, y temperatura, y más escasos en el caso del Mn [129-131]. A pesar de esto, está aceptado que el ZnO muestra una fuerte respuesta al templado y resistencia a la amorfización completa [129,132-133], incluso después del bombardeo a altas fluencias de hasta 10^{17} cm^{-2} . Bajo estas condiciones, la mayoría de los pares de Frenkel generados son eliminados, sobreviviendo sólo una pequeña parte como aglomerados [129,132,134-140]. Estos resultados son consistentes con la alta ionicidad de los enlaces Zn-O [141] según el criterio de ionicidad para la amorfización [142,143].

La formación de defectos en el ZnO se ha reportado como bimodal [137]. Particularmente, el desorden en la subred del Zn aumenta con la fluencia, acumulándose el desorden en el volumen mientras que la superficie acumula defectos puntuales [144]. En el caso del ZnO en fase wurzita estos defectos tienden a formarse en los planos basales, estando, las capas atómicas más cercanas a la superficie, libres de estos defectos (hasta 300 Å de profundidad, Si 60 keV $7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) [144]. En la generación de estos defectos, en rangos de -196 a 20°C, se ha comprobado que sigue un mecanismo atómico [144], lo que sugiere, a su vez, una inestabilidad de la fase amorfa en este rango de temperaturas. La eliminación de los defectos mencionados anteriormente se puede realizar mediante un templado entre 800-1100°C [129,134,135,139,140]. Estas temperaturas pueden resultar sorprendentemente bajas, si son comparadas con las necesarias en otros semiconductores (normalmente 2/3 de su temperatura de fusión en

K). Esto es debido a la inestabilidad de la fase amorfa que da lugar a una recristalización del material, por otra parte, si el rango de temperaturas aplicado es de 1100-1200°C lo que se produce es una descomposición y evaporación del volumen dañado[136] (el punto de fusión de ZnO es 1975 °C).

II.4. Magnetismo en los sistemas Mn:ZnO y Fe-TiO₂

El fenómeno de ferromagnetismo en conjunción con las propiedades semiconductoras se conocen en algunos materiales, como los calcógenos[146] de Europio y diversas espinelas ferromagnéticas semiconductoras[147]. Normalmente estos semiconductores magnéticos poseen una baja temperatura de Curie (T_c), habitualmente por debajo de los 100 K. Una alternativa a estos materiales son los llamados semiconductores magnéticos diluidos (DMS), los cuales son semiconductores no magnéticos dopados con átomos magnéticos. Recientemente se ha propuesto la utilización del momento magnético del electrón conjuntamente con su carga eléctrica para una nueva generación de dispositivos electrónicos. Esta nueva tecnología ha sido bautizada con el nombre de espintrónica. Básicamente, se pretende usar las propiedades de bandas energéticas de los semiconductores, y doparlos con impurezas apropiadas, para inducir desdoblamiento dependientes del momento magnético del electrón en estas bandas. Uno de los materiales que se han propuesto y predicho teóricamente como uno de los mejores DMS a temperatura ambiente ha sido el Mn:ZnO tipo-p[148,149]. Los modelos utilizados para describir el comportamiento ferromagnético en estos materiales son los siguientes:

a) Canje en Aislantes: Canje directo y Supercanje.

La interacción de canje directo entre spins, s_i , de electrones en aislantes se puede describir por el hamiltoniano de Heisenberg[150,151]:

$$H_{ex} = -\sum_{ij} J_{ij} s_i \cdot s_j \quad (\text{ec.7})$$

Si los dos estados son estados electrónicos en un átomo libre, J_{ij} tiende a ser positiva y los spins se alinean paralelamente, como esta reflejado en las reglas de Hund. Por contra, si la interacción tiene lugar entre dos electrones localizados en átomos diferentes J_{ij} tiende a ser negativa, correspondiendo al caso de electrones en un enlace alineados antiparalelamente. En un sólido con electrones desapareados el signo de J_{ij}

puede ser en principio positivo o negativo, pero normalmente la parte negativa es predominante, obteniéndose acoplos antiferromagnéticos entre spins vecinos.

b) Supercanje:

En muchos óxidos de metales de transición, las interacciones magnéticas entre iones de metales de transición están mediadas por los aniones intermedios. Este acoplamiento se denomina Supercanje. Este acoplamiento puede ser descrito por medio de un hamiltoniano de Heisenberg, en el que el signo de J_{ij} , está determinado por el ángulo de enlace y la configuración electrónica en los orbitales d del metal de transición, en el enlace metal-oxígeno-metal[150].

c) Canje mediado por portadores:

El término “*canje mediado por portadores*” hace referencia a las interacciones entre momentos magnéticos localizados que son mediadas por portadores libres en el sistema. Pudiendo distinguir entre tres casos:

-Interacción Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY)[152]: Este mecanismo describe mecanocuánticamente el canje entre un momento magnético localizado simple y un gas libre de electrones. El signo de la interacción, J , oscila con la distancia al momento magnético localizado (R) y la densidad del gas de electrones según la siguiente ecuación:

$$J(R) = \frac{m^* k_F^4}{\hbar^2} \left(\frac{2k_F R \cos(2k_F R) - \text{sen}(2k_F R)}{(2k_F R)^4} \right) \text{ (ec.8)}$$

Donde m^* es la masa efectiva y K_F el vector de Fermi del gas de electrones.

-Canje mediado por portadores de Zener: Este mecanismo describe las interacciones entre momentos magnéticos locales y portadores itinerantes; un DMS dopado con portadores extrínsecos. En este caso los portadores pueden mediar la interacción magnética [152,153] reduciendo estos su energía debido a su redistribución entre las sub-bandas de spin y la interacción de canje.

- Doble canje de Zener: Este mecanismo propuesto también por Zener en el año 1951[154] para explicar el magnetismo observado en manganitas con estructuras de Perovskitas, con iones Mn^{3+} y Mn^{4+} . En estos sistemas la energía cinética se ve reducida si los momentos magnéticos se alinean de forma paralela, de esta forma se permite la

transferencia de electrones, mediados por los átomos de O, desde iones vecinos de Mn^{3+} y Mn^{4+} . Este mecanismo se distingue del supercanje por la intervención de portadores.

Existen una gran cantidad de trabajos relativos al ZnO dopado con la serie completa de metales de transición 3d. Por su manera de sintetizarlo se han empleado multitud de técnicas: pulverizado mecánico y catódico, deposición química y física en fase de vapor (CVD, PVD), electrodeposición e implantación iónica [155]). En estos trabajos los resultados varían desde ferromagnetismo con alta temperatura de Curie[156], hasta comportamiento de vidrio de spin o paramagnetismo[155]. Incluso algunos autores afirman la existencia de ferromagnetismo en nanoestructuras formadas por ZnO no dopado debido a una distribución específica de sus átomos en nanoestructuras ordenadas[157]. Sin embargo, la aparición de fases metaestables, espinelas u óxidos ferromagnéticos de Mn durante los procesos de fabricación, puede explicar satisfactoriamente este comportamiento ferromagnético[158,159]. Particularmente en sistemas compuestos por láminas delgadas o por perfiles de difusión de iones de Mn[160-162], las superficies en las fronteras de grano de diferentes fases serían el factor clave para obtener ferromagnetismo[163], ya que en estas superficies se pueden dar mecanismos de canje descritos anteriormente. Por tanto es razonable esperar un incremento de la señal ferromagnética, normalizada a número de átomos de Mn, en materiales donde estos átomos de Mn estuvieran dispuestos en una estructura con una relación superficie/volumen alta. Por tanto la difusión controlada de átomos de Mn en volúmenes sub-micrométricos es también un factor clave.

En el caso del TiO_2 existen también numerosos estudios sobre el comportamiento magnético de este material respecto a su dopaje con metales de transición (MT)[164-167] e incluso con otros elementos que le confieren carácter ferromagnético añadiendo mas controversia al caso de los óxidos dopados con MT[168-170], además, se ha detectado la existencia de ferromagnetismo en TiO_2 bajo condiciones especiales de no equilibrio[171-172]. Hay que tener en cuenta, que la existencia de las fases Magnéli[173] o fases tipo $\text{Ti}_x\text{Fe}_{100-x}$ [174] pueden originar acoplos e interacciones de canje que complican aún mas el esclarecimiento del origen de la señal ferromagnética en los sistemas MT: TiO_2 .

Como se ha mencionado anteriormente, la generación de clusters y fases secundarias dentro de las matrices de TiO_2 por el dopaje de elementos ferromagnéticos, es una de las causas del ferromagnetismo observado[175]. La disposición espacial de

estos clusters es aleatoria debido al proceso estocástico de implantación de los iones en la matriz y a la existencia de procesos asociados al crecimiento de partículas en su interior, como el proceso de agregación de Ostwald[176], con grandes dispersiones en el tamaño de los clusters (<30%).

El comportamiento magnético de estos clusters en el interior de una matriz ferromagnética esta determinado por, su composición[158], forma y tamaño de estos (mono o polidominio magnético y anisotropías de forma asociadas)[177-179] y por las interacciones magnéticas entre ellos (p.e. dipolar)[180,181]. Normalmente, los clusters de Fe poseen una fina capa en su exterior compuesta en su mayoría de óxidos[181], estos óxidos pueden dar origen a fenómenos de anisotropías de canje[182-187]. Si el tamaño de estos clusters de hierro es inferior a ≈ 23 nm el comportamiento de estos clusters será superparamagnético a temperatura ambiente[181] y dependiendo de su concentración en la matriz serán importantes sus interacciones[182]. Estas interacciones han sido reportadas por el grupo de Zhou y colaboradores[122] para el caso de clusters de Fe en el interior de Rutilo monocristalino, con la aparición de FeTiO_3 como fase secundaria.

I.5. Conclusiones de la revisión.

Tras la revisión realizada es posible afirmar que existe un extenso conocimiento experimental en la fabricación de sistemas basados en PAA-MAA; control de sus parámetros dimensionales: diámetros de poros, distancia entre ellos y longitud. Además existe una extensa literatura sobre métodos de funcionalización como matriz para arreglos ordenados de nanohilos. A pesar de esta flexibilidad como base para la creación de otras nanoestructuras, no se han publicado muchos trabajos encaminados a su aplicación en procesos de irradiación iónica, a pesar de las ventajas que supone la capacidad de creación con infraestructuras modestas, máscaras con tamaños superiores cm^2 con un ordenamiento aceptable a largo alcance. Siendo muchísimo más abundante la literatura referente al uso de máscaras litográficas empleadas tanto en irradiación convencional como en las tipo, FIB ó IPL, que son las empleadas actualmente por la industria.

En el ámbito de creación de nanoestructuras mediante la irradiación con iones pesados no existe a día de hoy, una teoría satisfactoria única que explique los

mecanismos que rigen la formación de trazas en los materiales, empleándose modelos semiempíricos. Sin embargo, en el caso del TiO_2 monocristalino en fase Rutilo, que presenta una alta selectividad química a la disolución de estas trazas creadas, existen unos pocos trabajos que estudian tanto la formación de trazas como la disolución de volúmenes micrométricos en procesos litográficos. Estos trabajos forman la base experimental de los procesos aplicando irradiaciones de iones pesados rápidos que se describen en esta memoria.

El ámbito de los DMS es actualmente un campo controvertido y candente, dada la multitud de trabajos publicados discrepantes con respecto a su forma de obtención como a sus propiedades magnéticas asociadas, especialmente en el caso del Mn:ZnO . Estas discrepancias parecen provenir tanto de las diferentes estructuras, de su composición química como de su morfología. En muchos casos el magnetismo encontrado se debe a precipitados compuestos por los MT introducidos, espinelas u óxidos que pueden hallarse por debajo de los límites de detección de las técnicas empleadas o producido por contaminaciones externas. Por otra parte los mecanismos de doble canje o super-canje podrían justificar, bajo condiciones especiales, la aparición de ferromagnetismo. Tal es el caso de nanoestructuras generadas por difusión de átomos en láminas delgadas. La posibilidad de aumentar este ferromagnetismo por medio del aumento de la superficie respecto a volumen por medio de la implantación en volúmenes limitados a través de MAA y su comparación con el resultado de una implantación continua supone un camino novedoso en el estudio de estos nuevos materiales.

Referencias

1. R. Lizarbe, "Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión", ed. CSIC, Madrid, Cap. XVI Y XVII (1984).
2. Víctor López Serrano, "Análisis de los procesos de sellado y autosellado en distintos medios naturales de las capas anódicas del aluminio", Universidad Complutense de Madrid (1996).
3. G. Hass, J. Opt. Soc. Amer., 39, 532, (1949).
4. S. Ono, M. Saito, M. Ishiguro and H. Asoh, J. Electroch. Soc., 151, B473 (2004).
5. F. Keller, M.S. Hunter and D.L. Robinson, J. Electrochem. Soc., 100, 411-419 (1953).
6. H. Masuda and K. Fukuda, Science, 268, 1466-1468 (1995).
7. H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao and T. Tamamura, Appl. Phys. Lett., 71, 2770-2772 (1997).
8. O. Jessensky, F. Müller and U. Gösele, Appl. Phys. Lett., 72, 1173-1175 (1998).
9. A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch and U. Gösele, J. Appl. Phys., 84, 6023-6026 (1998).
10. A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch and U. Gösele, Adv. Mater., 6, 483-487 (1999).
11. W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch. Nature Materials 5, 741-747 (2006).
12. K. Wefers and P.F. Wallace, Aluminium, 52, 485-489 (1976).
13. Y. Oka, T. Takahashi, K. Okada and S. Iwai, J. Non-Crystal. Solids, 30, 349-357 (1979).
14. V.P. Parkhutik, Corros. Sci., 26, 295-310 (1986).
15. T. Palovic and A. Ignatiev, Thin Solid Films, 138, 97-109 (1986).
16. G.A. Dorsey, Plat. Surf. Finish., 57, 1117-1121 (1970).
17. H. Takahashi, K. Fujimoto, H. Cono and M. Nagayama, J. Electrochem. Soc., 31, 1856-1861 (1984).
18. J.S. Llewelyn Leach and B.R. Pearson, Electrochim Acta, 29, 1264-1270 (1984)
19. V.P. Parkhutik, J.M. Albella, Yu E. Makushok, I. Montero, J.M. Martínez-Duart and V.I. Shershulskii, Electrochim. Acta, 35, 955-960 (1990).
20. Y. Xu, G.E. Thompson and G.C. Word, Electrochim. Acta, 27, 1623-1625 (1982).
21. G.E. Thompson, Y. Xu, P. Skeldon, K. Shimizu, S.H. Han and G.C. Wood, Phil. Mag. B, 55, 651-667 (1987).

22. S. Ono and N. Masuko, *Corros. Sci.*, 33, 503-507 (1992).
23. G.E. Thompson, R.C. Furneaux and G.C. Wood, *Trans. Inst. Met. Finish.*, 55, 117-128 (1977).
24. G.E. Thompson, R.C. Furneaux, G.C. Wood, J.A. Richardson and J.S. Goode, *Nature*, 272, 433-435 (1978).
25. G.E. Thompson and G.C. Wood, *Nature*, 290, 230-232 (1981).
26. J. Choi, Y. Luo, R. B. Wehrspohn, R. Hillebrand, J. Schilling, U. Gösele. *J. Appl. Phys.* 94, 4757 (2003)
27. H. Barkas, *Nuclear Research Emulsions Vol. 1, Cap. 9*, p. 371, Academic Press, New York, 1963.
28. H.G. Paretzke, *Radiation track structure theory*, John Wiley, New York (1986).
29. G.H. Vineyard, *Radiation Effects* 29, 245 (1976).
30. R. Katz, S.C. Sharma, M. Homayoonfar, *The Structure of Particle Tracks. Topics of Radiation Dosimetry, supplement 1* (F. H. Attix, Editor), Academic Press, New York (1972) pp 317-383.
31. R. Katz, *Nuclear Track Detection* 2, 1 (1978).
32. J. W. Hansen, *Experimental Investigation of the Suitability of the Track Structure Theory in Describing the Relative Effectiveness of High-LET Irradiation of Physical Radiation Detectors*, Risø National Laboratory, DK-4000 Roskilde, Denmark, Risø-R-507 (1984).
33. M. P. R. Waligorski, R. N. Hamm, and R. Katz, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* 11, 309 (1986).
34. R. Spohr, *Ion Tracks and Microtechnology, principles and applications*, Braunschweig, Vieweg, (1990).
35. M. Toulemonde, E. Paumier, J. M. Costantini, Ch. Dufour, A. Meftah, and F. Studer, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 116, 37 (1996).
36. M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz, and L. V. Tanatarov, *Sov. Phys. JETP* 4, 173 (1957).
37. Z. G. Wang, C. Dufour, E. Paumier, and M. Toulemonde, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 6, 6733 (1994).
38. G. Szenes, *Phys. Rev. B* 52, 6154 (1995).
39. M. Toulemonde, C. Dufour, A. Meftah, and E. Paumier, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 166, 903 (2000).
40. K. Awazu, X. Wang, M. Fujimaki, T. Komatsubara, T. Ikeda, and Y. Ohki. *J. Appl. Phys.* 100, 044308 (2006).

41. E. Dartyge, J. P. Duraud, Y. Langevin, M. Maurette, *Phys. Rev. B* 23, 5213 (1981)
42. F. Studer, C. Houpert, H. Pascard, R. Spohr, J. Vetter, J. Y. Fan, M. Toulemonde, *Radiation Effects and Defects in Solids* 116, 59 (1991)
43. M. Toulemonde and F. Studer, *Diffusion and Defect Data B* 23-24 (1992) 161-8
44. A. Meftah, F. Brisard, J. M. Constantini, M. Hage-Ali, J. P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, *Phys. Rev. B* 48, 920 (1993).
45. F. Agulló-López, A. Garcia-Navarro, J. Olivares, *J. Appl. Phys.* 97, 093514 (2005).
46. A. Garcia-Navarro, F. Agulló-López, M. Bianconi, J. Olivares, *J. Appl. Phys.* 101, 083506 (2007).
47. S. M. Sze. *VLSI Technology*. McGraw-Hill, New Jersey, 1983
48. W. Shockley. Forming semiconductor devices by ionic bombardment. US Patent 2787564. Technical report, Bell Laboratories, 1954.
49. L. Pelaz, M. Jaraiz, G. H. Gilmer, H.J. Gossmann, C. S. Rafferty, D. J. Eaglesham, and J. M. Poate. *Appl. Phys. Lett.*, 70(17):2285-2287, 1998.
50. J. Lindner. CERN Summer school 2005. Clase magistral.
51. S. E. Lyshevski. “MEMS and NEMS: Systems, Devices, and Structures”. CRC, Miami (2002)
52. F. Watt. A. Bettiol, J. A. Va Kan, E. J. Ten, M. B. H. Breese. *International Journal of Nanoscience*, 4, 269 (2005).
53. T. Shibata, K. Suguro, K. Sugihara, T. Nishihashi, J. Fujiyama, Y. Sakurada. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 15, 183 (2002).
54. A. A. Tseng. *Small*, 6, 594 (2005).
55. J. Fassbender, J. McCord. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320, 579 (2008).
56. Enric Menéndez *et al.* *Small*, 1–6 (2008) In press: DOI10.1002/sml.200800783.
57. M. Nakao, S. Oku, T. Tamamura, K. Yasui, H. Masuda. *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, 1052 (1999).
58. N. Matsuura, T. W. Simpson, I. V. Mitchell, X-Y. Mei, P. Morales, H. E. Ruda, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 4827 (2002).
59. S. W. Shin, S. G. Lee, J. Lee, C. N. Whang, J-H. Lee, I-H. Choi, T. G. Kim and J. H. Song. *Nanotechnology* 16 (2005) 1392–1395
60. L.E. Rehn, B.J. Kestel, P.M. Baldo, J. Hiller, A.W. McCormick, R.C. Birtcher, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 206, 490 (2003).

61. N. Kishimoto, M. Nakamura, S. Keisuke, J. Pan, Y. Takeda, IBMM'08. Presentación Oral "Micro- and Nano-structural Patterning with Ion Implantation Using Stencil Masks and Perturbation Methods". Sesión: OR13 | Ion-induced Formation of Surface Nanopatterns. (1-5 Sept. 2008)/ Patterned Ion Implantation to Insulators by Using Stencil Masks of Si Thin Film and Porous Alumina N. Kishimoto, K. Sato, M. Nakamura, J. Pan, Y. Takeda. IUMRS-ICA 2008. Sesión MO-3: Innovative Material Technologies Utilizing Ion Beams (Dic., 2008)
62. A. Razpet, G. Possnert, A. Johansson, Anders Hallén, K. Hjort. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 206, 222 (2004).
63. A. Razpet, A. Johansson, G. Possnert, M. Skupinski, K. Hjort. J. Appl. Phys. 97, 44310 (2005).
64. M. Skupiński, M.; J. Jensen, A. Johansson, G. Possnert, M. Boman, K. Hjort, A. Razpet, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 25, 862 (2007).
65. T. van Dillen, E. van der Giessen, P. R. Onck, A. Polman. Phys. Rev. B 74, 132103 (2006).
66. T.M. Mayer, E. Chason, A.J. Howard, J. Appl. Phys. 76 1633 (1994).
67. C. C. Umbach, R. L. Headrick, and K. C. Chang, Phys. Rev. Lett. 87, 246104 (2001).
68. S.G. Mayr, The Role of Ion Irradiation Induced Viscous Flow in Thin Film Structuring: Hard Matter Going Soft, Advances in Solid State Physics Vol. 45, Springer Berlin/Heidelberg (2006)
69. T. van Dillen, A. Polman, P.R. Onck, and E. van der Giessen, Phys. Rev. B 71, 024103 (2005).
70. J.K.N. Lindner, B. Gehl, B. Stritzker, Nucl. Instrum. Methods B, 242, 167 (2006).
71. S.G. Mayr, R.S. Averback, Phys. Rev. B, 68, 214105 (2003).
72. T. van Dillen, E. Snoeks, W. Fukarek, C. M. van Kats, K. P. Velikov, A. van Blaaderen, A. Polman. Nucl. Instr. Meth. B. 175, 350 (2001).
73. J.C. Cheang-Wong, U. Morales, A. Oliver, L. Rodríguez-Fernández, J. Rickards, Nucl. Instr. Meth. B. 242, 452 (2006).
74. M. Nakamura, S. Nigo, N. Kishimoto. "Spatial Control of Nano-particles by Masked Ion Implantation Using Anodic Porous Alumina" (MRS-J Symposium, Dec. 9, 2007) Comunicación oral.

75. A. Methaf, F. Brisad, J. M. Costantini, E. Dooryhee, M. Hage-Ali, M. Hervieu, J. P. Stoquert, F. Studer, M Toulemonde. *Phys. Rev. B*, 49, 12457 (1994).
76. V.A. Skuratova, S.J. Zinkleb, A.E. Efimova, K. Havancsak. *Surface & Coatings Technology* 196, 56-62 (2005).
77. B. Canut, R. Brenier, A. Meftah, P. Moretti, S. Ould Salem, S.M.M. Ramos, P. Thevenard, M. Toulemonde. *Nucl. Instrum. Meth. B* 91, 312-316 (1994)
78. C. Trautmann, K. Schwartz, T. Steckenreiter. *Nucl. Instrum. Meth. B*. 156, 162-169 (1999).
79. A. Iwase, S. Sasaki, T. Iwata, T. Nihira, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2450 (1987).
80. A. Dunlop, D. Lesueur, G. Jaskierowicz, J. Schildnecht, *Nucl. Instr. and Meth. B*. 48, 419 (1990).
81. A. Dunlop, D. Lesueur, P. Legrand, H. Dammak, J. Dural, *Nucl. Instr. and Meth. B* 90 330 (1994).
82. Ph. Bauer, C. Dufour, C. Jaouen, G. Marchal, J. Pacaud, J. Grilhe, J.C. Jousset, *J. Appl. Phys.* 81,116 (1997).
83. M. Yoshida, M. Asano, A. Safran, H. Omichi, R. Spohr, J. Vetter, R. Katakai. *Macromolecules*. 29, 8987 (1996).
84. F. Chen, X-L. Wang, K-M. Wang. *Optical Materials* 29,1523-1542 (2007).
85. P.J.T. Nunn, J. Olivares, L. Spadoni, P.D. Townsend, D.E. Hole, B.J. Luff. *Nucl. Instr. and Meth. B* 127/128, 507-511 (1997).
86. G. V. Vázquez, J. Rickards, G. Lifante, M. Domenech, E. Cantelar. *Optics Express*. 11, 1291 (2003).
87. T. Ruiz, A. Méndez, M. Carrascosa, J. Carnicero, A. García-Cabañes, J. Olivares, F. Agulló-López, A García-Navarro and G. García. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 4454–4459 (2007).
88. A. García-Navarro, A. Méndez, J. Olivares, G. García, F. Agullo-López, M. Zayat, D. Levy, L. Vazquez. *Nucl. Instr. and Meth. B* 249, 172-176 (2006).
89. J. Fassbender, J. McCord, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320, 579–596 (2008)
90. M. Jaafar, R. Sanz, M. Vázquez, A. Asenjo, J. Jensen, K. Hjort, S. Flohrer, J. McCord, and R. Schäfer. *phys. stat. sol. (a)*, 1–7 (2007).
91. M. Kopcewicz, A. Dunlop, *Hyp. Int.* 136/137, 491 (2001).

92. R. Sanz, M. Jaafar, A. Asenjo, W. O. Rosa, G. Badini-Confalonieri, J. Jensen, M. Hernandez-Vélez, M. Vázquez. *Journal of Non-Crystalline Solids* 353, 879–882 (2007).
93. J. Juraszek, A. Fnidikia, M. Toulemonde, *J. Appl. Phys.* 89, 3151 (2001).
94. R. Jain, D. Bhandari, N.S. Saxena, S.K. Sharma, A. Tripathi, *Bull. Mater. Sci.* 24, 27 (2001).
95. J. Krauser, J.-H. Zollondz and A. Weidinger, and C. Trautmann. *J. Appl. Phys.* 94, 1959 (2003).
96. A. Vlasov, *Nature*, 414, (2001)
97. K.P. Velikov et al., *App. Phys. Lett.* 81, (2002)
98. C. D'Orléans, J. P. Stoquert, C. Estournès, C. Cerruti, J. J. Grob, J. L. Guille, F. Haas, D. Muller, and M. Richard-Plouet. *Phys. Rev. B* 68, 029903 (2003).
99. B. Schmidt, A. Mücklich, L. Röntzsch, K. H. Heinig. *Nucl. Instr. and Meth. B* 257, 30-32 (2007).
100. F. Singh, D.K. Avasthi, O. Angelov, P. Berthet, J.C. Pivin. *Nucl. Instr. and Meth. B* 245, 214-218 (2006).
101. P. Kluth, B. Johannessen, R. Giulian, C. S. Schnohr, G. J. Foran, D. J. Cookson, A. P. Byrne, M. C. Ridgway. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 162, 501-513 (2007).
102. K. Nomura, T. Nakanishi, Y. Nagasawa, Y. Ohki, K. Awazu, M. Fujimaki, N. Kobayashi, S. Ishii, K. Shima. *Phys. Rev. B.* 68, 064106 (2003).
103. K. Awazu, X. Wang, M. Fujimaki, H. Imai, T. Kuriyama, Y. Ohki, *Proc. SPIE* 5931, 593106 (2005).
104. G.R. Lumpkin *et al.* *Phys. Rev. B* 77, 214201 (2008)
105. R. Fromknecht and O. Meyer, *Mater. Chem. Phys.* 45, 50 (1996).
106. O. Meyer, I. Khubeis, R. Fromknecht, and S. Massing, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 127, 624 (1997).
107. I. Khubeis, R. Fromknecht, and O. Meyer, *Phys. Rev. B* 55, 136 (1997).
108. I. Khubeis, R. Fromknecht, S. Massing, and O. Meyer, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 141, 332 (1998).
109. R. Fromknecht, I. Khubeis, S. Massing, and O. Meyer, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 147, 191 (1999).
110. O. Meyer, I. Khubeis, and R. Fromknecht, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 148, 752 (1999).

111. R. Fromknecht, I. Khubeis, and O. Meyer, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 161-163, 528 (2000).
112. T. Hartmann *et al.* Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 141, 398 (1998).
113. F. Li, M. Ishimaru, P. Lu, I. V. Afanasyev-Charkin, and K. E. Sickafus, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 166, 314 (2000).
114. K. E. Sickafus, J. A. Valdez, J. R. Williams, R. W. Grimes, and H. T. Hawkins, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 191, 549 (2002).
115. G. L. Zhang, W. H. Liu, F. Xu, W. X. Hu. Appl. Phys. Lett. 61, 2527 (1992)
116. X.-z. Ding, M. F. Chiah, W. Y. Cheung, S. P. Wong, J. B. Xu, I. H. Wilson, H.-m. Wang, L.-z. Chen, X.-h. Liu. J. Appl. Phys. 86, 2550 (1999).
117. X.-z. Ding, B. K. Tay, X. Shi, M. F. Chiah, W. Y. Cheung, S. P. Wong, J. B. Xu, I. H. Wilson. J. Appl. Phys. 88, 2745, (2000).
118. N. Hayashi, I. Sakamoto, T. Okada, H. Tanoue, T. Hirai, H. Wakabayashi, T. Toriyama. IEEE Trans. On Magnetics, 781 (2000).
119. S. Honda, F.A. Modine, A. Meldrum, J. D. Budai, T. E. Haynes, L. A. Boatner. Appl. Phys. Lett. 77, 711 (2000).
120. H. Wakabayashi, T. Hirai, T. Toriyama, N. Hayashi, I. Sakamoto. Phys. Stat. Sol. a. 189, 515 (2002).
121. G. Talut, H. Reuther, A. Mücklich, F. Eichhorn, K. Poztger. Appl. Phys. Lett. 89, 161909 (2006).
122. Shengqiang Zhou, *et al.* J. Appl. Phys. 103, 083907 (2008)./ Shengqiang Zhou. “Transition metal implanted ZnO: a correlation between structure and magnetism”. Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung Forschungszentrum Dresden-Rossendorf. Dresde. 2008.
123. M. Guermazi, G. Marest, A. Perez, B. D. Sawicka, J. A. Sawicki, P. Thevenard, and T. Tyluszczak, Mat. Res. Bull. 18, 529 (1983).
124. L.A. Bursill, J. Solid State Chemistry, 10, 72 (1974).
125. J. B. MacChesney, A. Muan. American Mineralogist, 46, 572-582 (1961).
126. C. M. Charmichael. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 263, 508 (1961).
127. F. Gracia, J. P. Holgado, F. Yubero, A. R. González-Elipé. Surface and Coatings Technology 158-159, 552- 57 (2002).
128. D. J. Fourie, J. J. Eksteen, J. H. Zietsman. The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy 105, 695-710 (2005).

129. E. Sonder, R. A. Zuhr, R. E. Valiga, J. Appl. Phys. 64, 1140 (1988).
130. A. Y. Polyakov *et al.* Solid State Electronics 47, 1523 (2003).
131. A. Y. Polyakov *et al.* Mater. Sci. Semicond. Processing, 7, 77 (2004).
132. A. Ladage, Z. Phys. 144, 354 (1956)
133. D. Walsh. Solid State Electronics 20, 813 (1977).
134. C. W. White, L. A. Boatner, P. S. Sklad, C. J. McHargue, S. J. Pennycook, M. J. Aziz, G. C. Farlow, J. Rankin. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 74, 357 (1987).
135. K. Kono, S. K. Arora, N. Kishimoto, Nucl. Instrum. Meth. B 206, 291 (2003).
136. T. Monteiro, C. Boemare, M. J. Soares, E. Rita, E. Alves. J. Appl. Phys. 93, 8995 (2003).
137. V. A. Coleman, H. H. Tan, C. Jagadish, S. O. Kucheyev, J Zou. Appl. Phys. Lett. 87, 231912 (2005)
138. S. O. Kucheyev, J. S. Williams, C. Jagadish, J. Zou, C. Evans, A. J. Nelson, A. V. Hamza. Phys. Rev. B 67, 094115 (2003)
139. I. Sakaguchi, D. Park, Y. Takata, S. Hishita, N. Ohashi, H. Haneda, T. Mitsuhashi. Nucl. Instrum. Meth. B 206, 153 (2003).
140. E. Alves, E. Rita, U. Wahl, J. G. Correia, T. Monteiro, J. Soares, C. Boemare, Nucl. Instrum. Meth. B 206, 1047 (2003).
141. E. Rita, E. Alves, U. Wahl, J. G. Correia, A. J. Neves, M. J. Soares, T. Monteiro. Physica B 304, 240 (2003).
142. J. C. Phillips. Bonds and Bands in Semiconductors, Nueva York, Academia (1968)
143. P. V. Pavlov, E. I. Zorin, D. I. Tetelbaum, V. P. Lesnikov, G. M. Ryzhkov, A. V. Pavlov. Phys. Status Solidi A 19, 373 (1973).
144. H. M. Naguib, R. Kelly. Radiat. Eff. 25, 1 (1975)
145. S. O. Kucheyev, J. S. Williams, C. Jagadish, J. Zou, G. Li, A. I. Titov. Phys. Rev. B, 64, 035202 (2001).
146. A. Mauger, C. Godart. Found. Phys. 16, 507 (1986)
147. E Steigmeier, G. Harbeke Phys. Kondens. Mater. 12, 1 (1970)
148. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand. Science 287 1019 (2000).
149. K. Sato, H. Katayama-Yoshida. Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, 40, L334 (2001).
150. P. W. Anderson, Magnetism, editores G. Rado y H. Suhl. 1963 (Nueva York, Academic) cap.2
151. R. White. Quantum. Theory of Magnetism, Berlin, Springer (1983)
152. K. Yosida. Theory of Magnetism, Berlin, Springer (1996).

153. C. Zener. Phys. Rev. 81, 440 (1951)./ C. Zener. Phys. Rev. 83, 229 (1951).
154. C. Zener. Phys. Rev. 82, 403 (1951).
155. C. Jagadish, S. Pearton (editors). Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications. 2006 (Amsterdam: Elsevier).
156. V. K. Sharma, G. D. Varmaa. J. Appl. Phys. 102, 056105 (2007).
157. J.B. Yi *et al.* Adv. Mater. 20, 1170 (2008).
158. E. P. Wohlfarth. Ferromagnetic Materials: A Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances Vol 3 1982 (North-Holland Physics Publishing, Amsterdam).
159. J. Blasco, J. García. J. Solid State Chem. 179, 2199 (2006).
160. C. Darshan, C. Kundaliya, S. B. Ogale, S. E. Lofland, S. Dhar, C. J. Metting, S. R. Shinde, Z. Ma, B. Varughese, K. V. Ramanujachary, L. Salamanca-Riba, T. Venkatesan. Nat. Mat. 3, 709 (2005).
161. M. A. García *et al.* Phys. Rev. Lett. 94, 217206 (2005)./ A. Quesada. " Propiedades Magnéticas de Materiales Basados en ZnO". Universidad Complutense de Madrid. 2008.
162. E. Céspedes, J. Garcia-López, M. García-Hernández, A. de Andrés, C. Prieto. App. Phys. Lett. 102, 033907 (2007).
163. N. S. Norberg, K. R. Kittilstved, J. E. Amonette, R. K. Kukkadapu, D. A. Schwartz, D. R. Gamelin. J. Am. Chem. Soc., 126, 9387-9398, (2004)
164. Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma, Science 291, 854 (2001).
165. Y. Matsumoto, R. Takahashi, M. Murakami, T. Koida, X. Fan, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, S. Koshihara, H. Koinuma, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, 40, L1204 (2001).
166. S. A. Chambers *et al.* Appl. Phys. Lett. 79, 3467 (2001).
167. N. H. Hong, W. Prellier, J. Sakai, A. Hassini, Appl. Phys. Lett. 84, 2850 (2004).
168. R. Seshadri, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 9, 1 (2005).
169. S. A. Chambers, Surf. Sci. Rep. 61, 345 (2006).
170. T. Dietl, J. Phys.: Condens. Matter 19, 165204 (2007).
171. L. Sangaletti, M. C. Mozzati, P. Galinetto, C. B. Azzoni, A. Speghini, M. Bettlinelli, C. Calestani. J. Phys.: Condens. Matter 18, 7643 (2006).| L. Sangaletti,

- M. C. Mozzati, G. Drera, P. Galinetto, C. B. Azzoni, A. Speghini, M. Bettlinelli. *Phys. Rev. B.* 78, 075210 (2008).
172. N. H. Hong, J. Sakai, N. Poirrot, V. Brizé, *Phys. Rev. B.* 73, 132404 (2006).
173. L. K. Keys, L. N. Mulay, *Phys. Rev.* 154, 453 - 456 (1967).
174. E. F. Wasserman, B. Rellinghaus, Th. Roessel, W. Pepperhoff. *J. Magn. Magn. Mater.* 190, 289-301 (1998).
175. S. R. Shinde, S. B. Ogale, J. S. Higgins, H. Zheng, A. J. Millis, V. N. Kulkarni, R. Ramesh, R. L. Greene, T. Venkatesan. *Phys. Rev. Lett.* 90, 166601 (2004).
176. L. Ratke, P. W. Voorhees. *Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Material Processing.* 2002 (Springer, Amsterdam).
177. L. Néel, *Comp. Rend.* 224, 1550 (1947).
178. C. Guillaud, *J. Phys. Radium* 8, 347 (1947).
179. E.C. Stoner y E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A240*, 599 (1948).
180. S. Chikazumi. "Physics of Magnetism". John Wiley & Sons, Inc. 1964.
181. B. D. Cullity. "Introduction to magnetic materials". Addison-Wesley Publishing Company. 1972.
182. T. C. Schulthess, M. Benakli, P. B. Visscher, K. D. Sorge, J. R. Thompson, F.A. Modine, T. E. Haynes, L. A. Boatner, G. M. Stocks, W. H. Butler. *J. Appl. Phys.* 89, 7594 (2001).
183. W. H. Meikljohn y C. P. Bean. *Phys. Rev.* 102, 1413 (1956).
184. W. H. Meikljohn y C. P. Bean. *Phys. Rev.* 105, 904 (1957).
185. B. Martínez, X. Obradors, L. I. Balcells, A. Rovinet y C. Monthy, *Phys. Rev. Lett.* 80, 181 (1998).
186. L. Del Bianco, A. Hernando, M. Multigner, C. Prados, J. C. Sánchez-López, A. Fernández, C. F. Conde y A. Conde, *J. Appl. Phys.* 84, 2189 (1998).
187. D. L. Peng, T. Hihara, K. Sumiyama, H. Morikawa. *J. Appl. Phys.* 92, 3075 (2002).

II.- Materiales y Métodos

II.1.- Características de Materiales empleados y planificación experimental.

En esta sección se describen en detalle los resultados obtenidos en la caracterización de los materiales iniciales, en los pasos intermedios hasta la obtención de las muestras finales y la planificación de las técnicas de fabricación empleadas en esta tesis.

II. 1.1. Obtención de Películas de Alúmina Anódica.

Como sustrato base para la anodización se utilizaron discos de Aluminio de muy alta pureza (99.999 %; Goodfellow) altamente texturizado, con dos tipos de diámetros: 25 y 40 mm y espesores de 0.5 y 1 mm respectivamente. El uso de Al de menor pureza puede modificar significativamente la estructura de la PAA ya que las impurezas en el aluminio de partida pueden variar considerablemente el equilibrio del proceso de crecimiento por la generación de tensiones en el material y reacciones químicas no deseadas.

Antes de iniciar los procesos de anodización, los sustratos de Al fueron sometidos a un protocolo de limpieza y electropulido. La limpieza inicial de las muestras consistió en el desengrase y eliminación de la contaminación superficial resultante de los procesos previos de laminado del metal. Para esto, se comenzó frotando las láminas de Al con un papel empapado en acetona y posteriormente se procedió a sucesivos baños en acetona, isopropanol, y etanol durante 5 minutos respectivamente con agitación ultrasónica. Tras esta limpieza y con el objetivo de obtener la máxima reducción posible de la rugosidad superficial de la lámina de Al, se realizó un proceso de electropulido. Para ello se empleó como baño electroquímico una mezcla de etanol (C_2H_5OH) y ácido perclórico ($HClO_4$) en una proporción de 75:25 en volumen [1,2]. Bajo el paso de una corriente eléctrica, la rugosidad de la lámina de Al concentrará las líneas de campo eléctrico entre el ánodo (Pt) y la lámina inmersa en la solución electrolítica. Durante este proceso, la solución ha de mantenerse a baja temperatura y agitación enérgica. Es preciso destacar la gran dependencia de la corriente que circula por la lámina al aumentar o disminuir la agitación y la temperatura de la solución electroquímica. Estudios realizados con anterioridad por nuestro grupo [3], mostraron que con el montaje usado (ver figura III.1.1.1) los parámetros óptimos de

Nanoestructuras ordenadas basadas en TiO₂ y ZnO, obtenidas mediante irradiación iónica

electropulido son un voltaje de 20 V, durante 150 s y temperatura inicial del electrolito entre 2 y 5 °C ya que debido al paso de corriente (aproximadamente 0.5 A/cm²) la temperatura del electrolito al final del proceso puede aumentar de 20 a 30 °C.

1ª Anodización.

Para los procesos de anodización se usaron 2 tipos de montajes experimentales dependiendo del laboratorio pero basados en los mismos conceptos de celda electrolítica y electrónica de control.

Los elementos particulares para los 2 montajes de anodización se resumen en la tabla y diagrama 1:

Elemento	ICMM	Lab. Ångström
Cátodo	Rejilla de Pt	Barra de Pb
Contacto ánodo	Base de Cu	Muelle de acero
Agitación	Palas de Polipropileno unidas a micromotor (Faulhaber modelo 1624E024S)	Palas de polipropileno unidas a agitador Mecánico
Refrigeración	Base de Cu sobre placas refrigeradas mediante baño termoestático (Thermohaake C25P)	Baño termoestático.
Elementos de estanquedad	Juntas tóricas (vitón) entre la base de la celda de Teflón y la lámina de Al, presionado con la base de Cu.	Junta tórica (vitón) entre lámina de Al y sistema de soporte atornillado. Presionado por muelle de acero.
Control de parámetros eléctricos.	Asistido por ordenador (Software Labview y fuente de voltaje Keithley 2400, GPIB de Texas Instruments)	Fuente de voltaje y multímetro fabricados en talleres del Laboratorio Ångström.(Analogico).

Tabla 1. Elementos principales de los 2 tipos de montajes experimentales empleados en la obtención de PAA

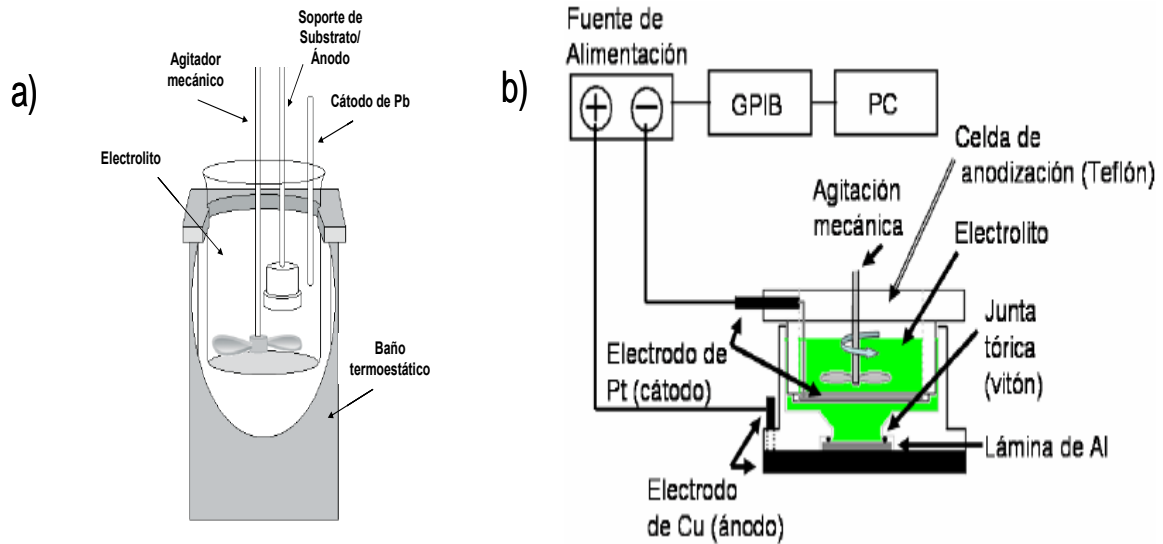


Figura.1: Montajes experimentales usados en la anodización empleados a) en Univ. Uppsala y b) ICMC. Cortesía Dr. A. Johansson y Dr. D. Navas.

Las soluciones empleadas como electrolitos fueron ácido oxálico di-hidratado ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) y fosfórico al 85 % de pureza (H_3PO_4) elaborados con reactivos suministrados por Sigma Aldrich. La tabla 2 muestra un resumen de las condiciones de trabajo y características de las PAA obtenidas para los distintos electrolitos aplicados: potencial aplicado (V), temperatura (T), tiempo de 1ª anodización (t), la separación entre poros (D), y tasa de crecimiento (TC) de alúmina para la 2ª anodización[4,5].

Electrolito y Concentración	V (V)	T (°C)	t (h)	D (nm)	TC (µm/h)
$H_2C_2O_4$, 0.3 M	40	3 – 5	24	105	2.5
H_3PO_4 , 1 wt%	195	0-1	16	450	5

Tabla 2: Condiciones aplicadas y características de las PAA, en los procesos de anodización.

Eliminación de la capa de óxido crecida durante la 1ª anodización.

Las PAAs crecidas tras un primer proceso de anodización no poseen una nanoestructura ordenada en superficie. El autoordenamiento de estas películas es un proceso dinámico. Las PAAs, bajo estas condiciones de anodización, adquieren orden creciente en la zona en contacto con el Al tras varias horas. Esto es debido a que en la

superficie de Al se genera un relieve de concavidades ordenadas de manera hexagonal compacta, figura 2, que sirve como semilla para el crecimiento ordenado de los poros en la alúmina durante la 2ª anodización. Para el crecimiento de la película ordenada debe aplicarse un ataque químico selectivo que deje intacta la base de Al. Para ello, las láminas de Al con la PAA fueron sumergidas en una solución compuesta por 1.8 g de óxido Crómico (CrO_3), 7 g de ácido Fosfórico (H_3PO_4 , 85 wt%) y completado con H_2O hasta alcanzar 100 ml durante 8 h a una temperatura entre 35° y 45°C.

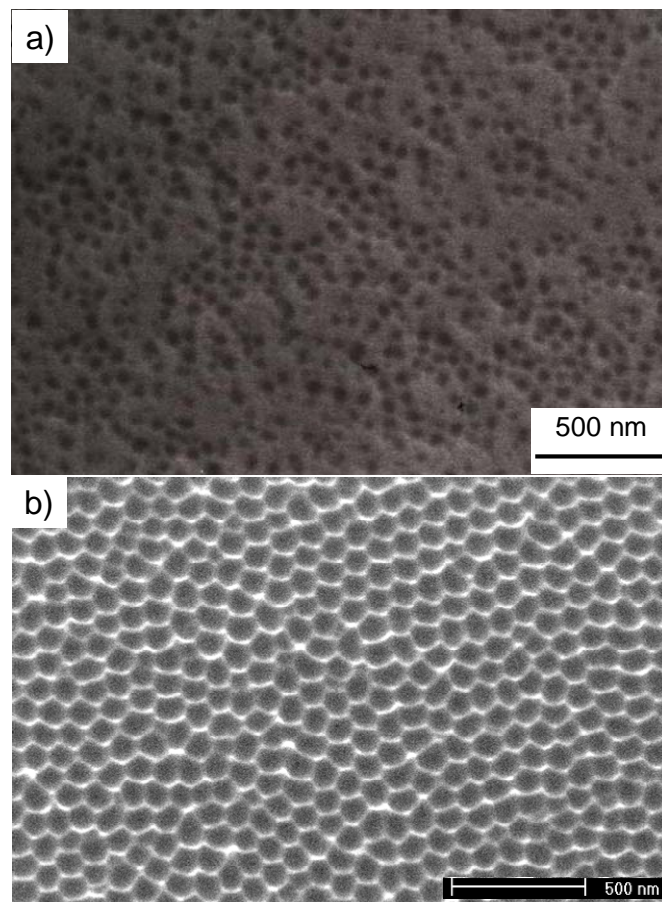


Figura 2. Micrografía SEM de a) PAA desordenada b) base de Al nanoestructurado tras el proceso de 1ª anodización en ácido oxálico.

2ª anodización

Tras la eliminación de la primera película de alúmina e intenso lavado posterior de la base de Al con agua desionizada a presión se realiza la segunda anodización bajo los mismos parámetros usados en el primer proceso de anodización.

El crecimiento de la PAA, bajo las citadas condiciones, se rige por un proceso lineal, pudiéndose obtener PAA del espesor preciso y necesario, controlando la duración

de la segunda anodización. De esa forma las PAA crecidas usando ácido Óxalico poseen una tasa de crecimiento aproximada de $2.5\mu\text{m/h}$ y las crecidas usando Fosfórico $5\mu\text{m/h}$.

Separación de las PAA del sustrato de Aluminio.

Para la utilización de las PAA como máscaras es necesario separarlas de la base de Al y que estas conserven sus características morfológicas. La técnica empleada fue la inmersión en una disolución acuosa saturada de HgCl_2 [7,8]. El Mercurio forma una amalgama con el Aluminio lo que produce la separación de la PAA.

Esta reacción presenta una alta selectividad en la disolución de Al frente a la Alúmina. No dejando restos apreciables de Al bajo la superficie inferior de PAA. Su inconveniente lo encontramos en la aparición de residuos de Hg altamente nocivos, cuya manipulación y tratamiento se hace complicada.

Ensanchamiento de poros y permeabilización. Membranas de Alúmina Anódica.

Una de las características de las PAA es la posibilidad de poder ensanchar el diámetro de los poros mediante su disolución parcial empleando un ataque ácido. Para ello se usaron disoluciones acuosas de ácido Fosfórico con una concentración de 4.8% wt%. a temperatura ambiente. Debido a la no homogeneidad en la composición de las PAA a lo ancho de su volumen, las variaciones en el tiempo de ataque y de temperatura a la que se realiza no se traducen en variaciones lineales en las tasas de ensanchamiento, por lo que se debe realizar un estudio experimental de obtención del diámetro específico según las condiciones aplicadas de tiempo, concentración de ácido y temperatura. El proceso de permeabilización se basa en el mismo principio que el de ensanchamiento de poros sin embargo, este se tiene que realizar con la PAA desprendida del sustrato de Al, con el ácido atacando tanto desde la superficie interna como desde la base inferior, ya que el objetivo es la disolución de la capa barrera en el fondo de los poros. Por tanto, se aplicaron las mismas disoluciones de ácido Fosfórico (4.8 wt%). Sin embargo, comparado con el proceso de ensanchamiento de poros, se deben aplicar tiempos sensiblemente mas prolongados para la completa disolución de la capa barrera.

Las PAA tras el proceso de permeabilización pasan a denominarse Membranas de Alúmina Anódica (MAA). El diámetro de poro final junto al espesor de las MAA limitan el ángulo de aceptación máximo para su uso en procesos relacionados con

irradiación iónica. Este ángulo de aceptación, α , viene definido como el ángulo de desalineación máximo, con el cual un ión puede atravesar la MAA por el interior de uno de sus poros sin impactar con sus paredes internas. La definición geométrica puede expresarse como:

$$\alpha = \arctg\left(\frac{\text{diámetro}}{\text{grosor}}\right)$$

En la figura 3 se muestran imágenes SEM de las superficies de las MAA empleadas como máscaras en los experimentos, sus características físicas finales, así como los tiempos de ataque ácido empleados, se resumen en la tabla 3. Donde d es el diámetro de poro y D es la distancia entre poros.

Tabla 3: Características de MAA usadas como máscaras.

d (nm)	D (nm)	Espesor (μm)	Tiempo de ataque en ácido (minutos)	Ángulo de Aceptación (°)
70	100	2	100	2.0
265	450	3	200	5.0
380	450	3	240	7.2

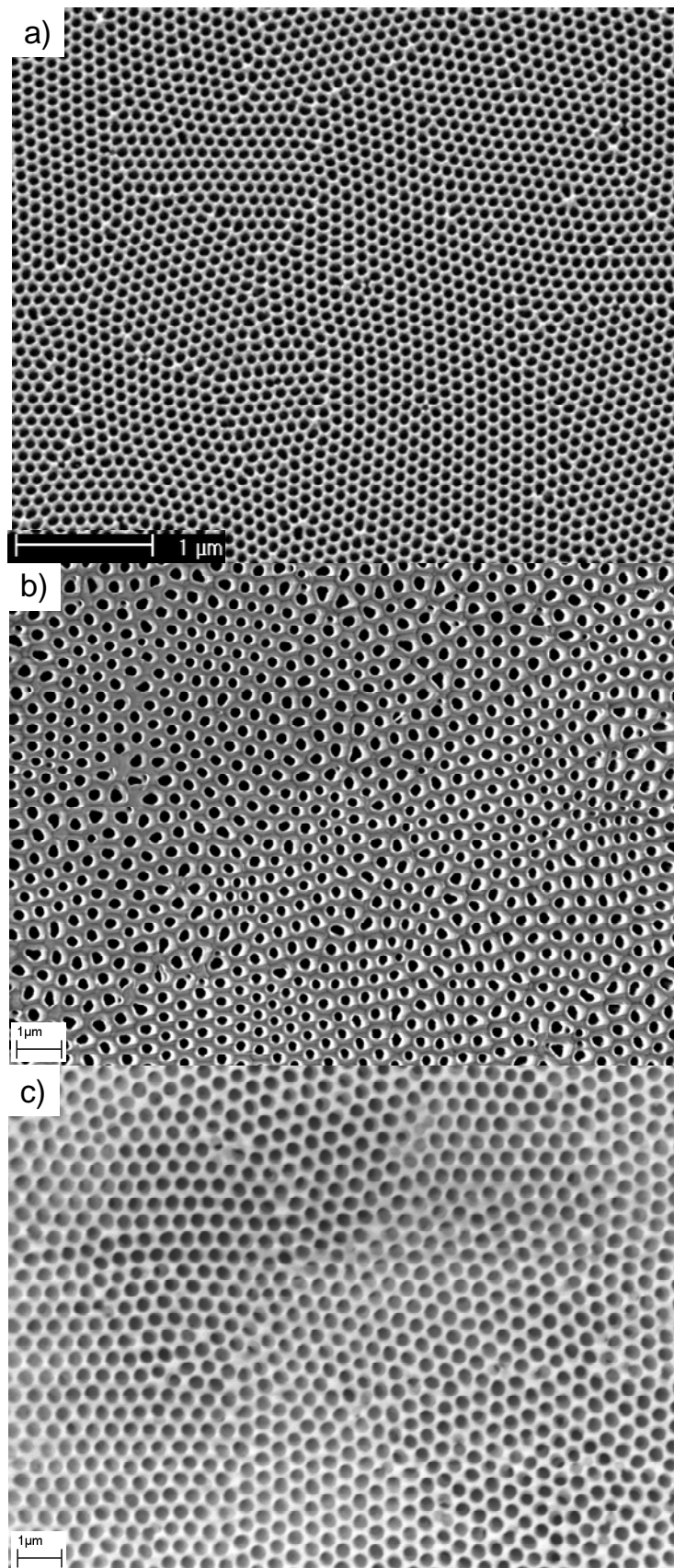


Figura III.1.1.3. Micrografías SEM de superficies de MAA empleadas como máscaras. a) $d=70$ nm $D=105$ nm b) $d=265$ nm $D=450$ nm c) $d=380$ nm $D=450$ nm.

Fijación de las MAA sobre diferente sustratos.

Los procesos antes descritos están encaminados al uso de las MAA como máscaras sobre sustratos diferentes al Al. Normalmente las dimensiones físicas de estas MAA, sobretodo de espesor (para este uso siempre inferiores a las 3 μm), hacen de ellas un material extremadamente frágil y su manejo problemático. Sin embargo estas reducidas dimensiones juegan un papel fundamental para el éxito del proceso de fijación.

Inmediatamente después del proceso de permeabilización se procedió a eliminar los restos de ácido fosfórico de la MAA, mediante la inmersión en agua desionizada. Experimentalmente se observó que la inmersión no debía ser prolongada, ya que si la inmersión era superior a 1 hora la MAA no se adhería al sustrato. Esto es debido a la posible desactivación de los grupos OH⁻ en la superficie de las MAA, en un proceso similar al usado en superficies de SiO₂[11]. Estos grupos, OH⁻ son los responsables de las fuerzas de atracción electrostáticas entre el sustrato y la MAA. Estas fuerzas, aunque de pequeña magnitud, y dada la pequeña masa de la MAA, son capaces de mantener unidas en perfecto contacto las MAA a la superficie del sustrato. De esta forma sólo las MAA de pequeño espesor son capaces de adherirse a los sustratos. Experimentalmente el espesor óptimo, asumiendo un compromiso entre manejo y adhesión, se encontró entre 1 y 3 μm . En el caso de MAA fijadas sobre sustratos cubiertos con 5 nm de Au el proceso de emplazamiento se reveló también compatible por lo que el proceso debe estar compuesto por otro tipo de fuerzas de adhesión que permitan la fijación de la MAA.

Crecimiento de nanohilos de Ni en el interior de los poros de las MAA

Al finalizar la segunda anodización es difícil depositar materiales metálicos en los poros mediante electrodeposición dado que, como ya se ha comentado con anterioridad, en el fondo de cada poro se encuentra una capa no porosa de alúmina o capa barrera, de carácter aislante, con un espesor proporcional al voltaje de anodización aplicado.

Con el fin de poder electrodepositar utilizando el sustrato de Al como electrodo, se debe reducir el espesor de la capa barrera. La estrategia seguida fue una reducción

exponencial del voltaje[12] en el mismo electrolito usado en los procesos de anodización hasta un valor tal que el espesor de dicha capa permita el intercambio de electrones y por lo tanto la electrodeposición. Para ello, se redujo el voltaje hasta un valor de 4.5 V o lo que equivaldría a un espesor de la capa barrera de ≈ 6 nm. Como resultado de esta reducción exponencial se generan poros de diámetros inferiores y carentes de orden, en la base de los poros ordenados. Con el fin de homogeneizar el espesor de la capa barrera en toda la superficie de la muestra, de modo que todos los poros se encuentren en las mismas condiciones a la hora de comenzar el proceso de electrodeposición, se ha de hacer un proceso de anodización aplicando el último voltaje alcanzado durante la reducción (4.5 V) durante 3 min.

Para el llenado de los poros con Ni se empleó una técnica de electrodeposición pulsada. Esta electrodeposición consiste en una combinación de pulsos de corriente constante, voltaje constante y descanso que se repetirán secuencialmente. Como se muestra en la figura 4 El electrolito empleado fue una disolución[10] compuesta de: 300 g L⁻¹ de NiSO₄·6H₂O, 45 g L⁻¹ de NiCl₂·6H₂O y 45 g L⁻¹ de H₃BO₃ con un pH de 4.5, a una temperatura entre 35 y 40 °C. Como ánodo se utilizó un metal inerte (Pt).

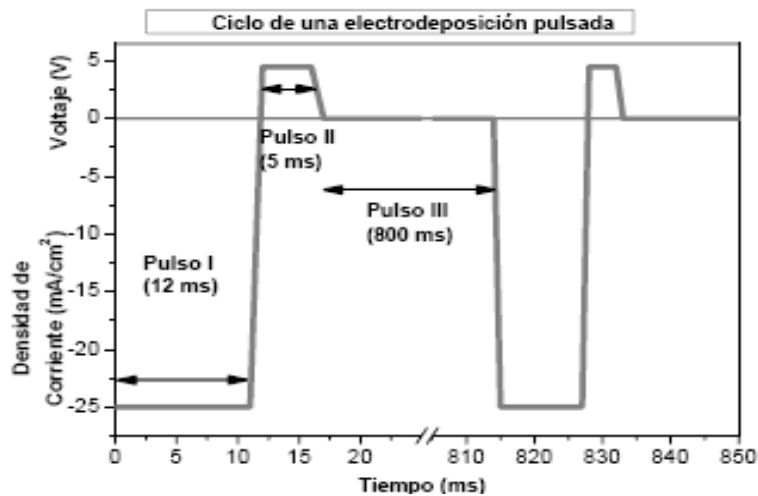


Figura 4: Gráfica de los pulsos de corriente y voltaje frente al tiempo empleados en la electrodeposición de Ni.

Inicialmente se aplica un pulso de 12 ms de duración con una densidad de corriente constante de ≈ -25 mA cm⁻². Este pulso corresponde con el pulso de deposición en el que los iones metálicos se introducirán hasta el fondo del poro, que actuará como polo negativo, y ganarán los electrones necesarios para convertirse en

material metálico. El llenado de los poros se produce desde su fondo hasta su superficie. A continuación, y durante 5 ms, se aplica un pulso de voltaje constante de un valor igual al último utilizado en la reducción de la capa barrera (4.5 V). Este pulso se aplica con el fin de homogeneizar y reparar las pequeñas fisuras que hayan aparecido en la PAA durante el pulso de corriente. El ciclo finaliza, con un tiempo de 800 ms durante el cual no se aplicará ni corriente ni voltaje y al que denominaremos como de descanso. Este tiempo de descanso se aplica para mantener constante tanto la concentración de iones en la inter-cara donde se produce la deposición como el valor del pH. Por lo tanto, se puede sugerir que cuanto más larga sea la duración del descanso más homogéneo será el depósito a cambio de que necesitemos más tiempo para realizar la deposición.

Estadísticamente el proceso de llenado de los poros no es homogéneo, debido principalmente a las diferencias locales de concentración de iones metálicos y la creación de microburbujas de H₂ que se desprenden en los poros por el proceso de deposición. Como resultado las velocidades de llenado pueden ser diferentes de un nanoporo a otro, provocando reboses de material en algunos poros mientras en otros todavía el Ni no ha alcanzado la superficie. Por este motivo se realizó una sobre-electrodeposición, consistiendo esto en un rebose completo en toda la superficie de la PAA, creándose una superficie continua de Ni sobre esta. Para la eliminación de esta superficie de Ni se recurrió al pulido mecánico mediante pasta de alúmina como material abrasivo, con un diámetro de partícula de 0.5 µm. El empleo de esta técnica reveló buenos resultados, ya que las partículas abrasivas poseen una dureza similar a la de las PAA y muy superior a la del Ni. De esta forma, el Ni rebosado se desgasta antes que la superficie de la PAA, ralentizando el proceso y obteniéndose mayor control sobre el tiempo necesario para un desgaste desbaste completo del Ni rebosado. Por el contrario el tamaño de la partícula abrasiva hace que la superficie de PAA entre los nanohilos sea más rugosa que la de partida. En la figura 5 se muestra el aspecto típico final de una PAA rellena con nanohilos de Ni tras este proceso de pulido. En esta imagen los puntos brillantes son las superficies de los nanohilos de Ni. Los puntos oscuros son poros en los que no se aprecia la superficie de los nanohilos de Ni. En esta imagen puede observarse el efecto del desgaste de las partículas abrasivas de alúmina (cuadrante superior izquierdo).

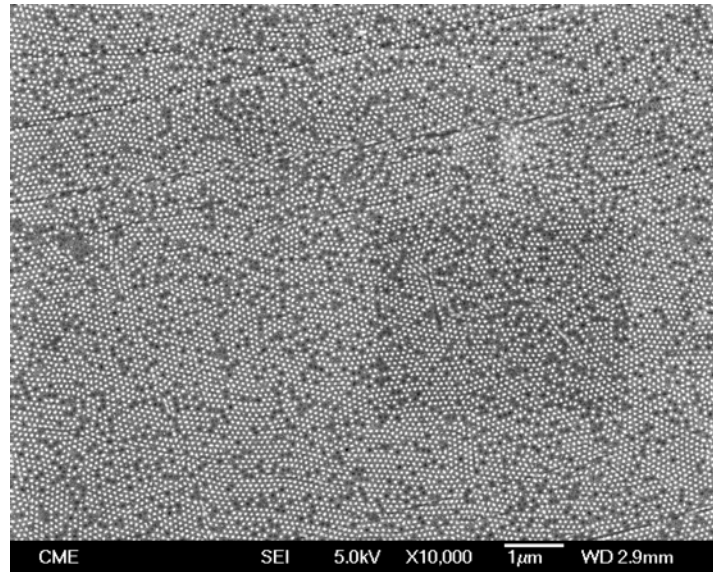


Figura 5: Imagen SEM de superficie de una PAA rellena con nanohilos de Ni tras someterse al pulido mecánico.

En la parte inferior de las PAA, como se comentó anteriormente, fue necesario realizar una reducción de la capa barrera apareciendo porosidades secundarias en el fondo de cada poro. Por lo tanto, al depositar, no se obtienen cilindros metálicos perfectos, al encontrarse en la base de éstos el material que ha llenado dicha porosidad secundaria. A estas estructuras, dada su apariencia radicular se las ha denominado, como dendritas, figura 6.

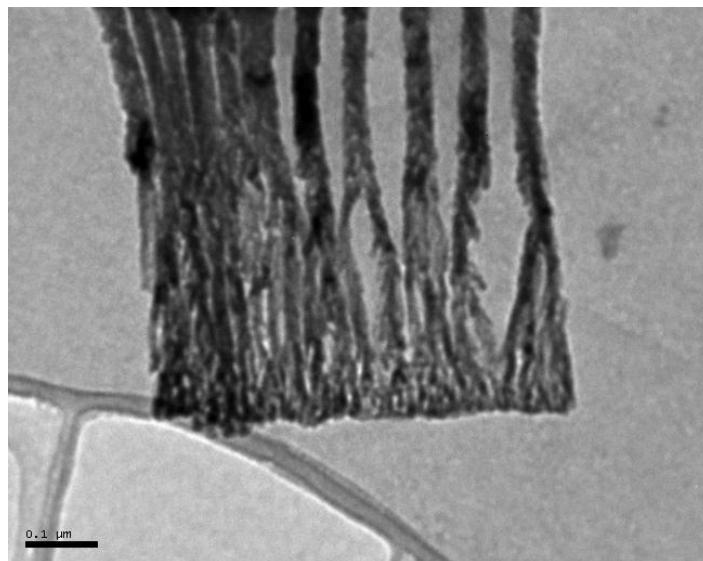


Figura 6: Imagen TEM de nanohilos electrodepositados en una MAA tras la disolución de esta (cortesía de Prof. V.M. de la Prida, Universidad de Oviedo).

II.1.2.- El TiO₂

Características generales del TiO₂ empleado.

El TiO₂, también conocido como Titania u Óxido de Titanio(IV), es el óxido natural del Titanio. El Rutilo es la fase cristalina termodinámicamente más estable del TiO₂. Su punto de fusión es de 2013.6 K y su punto de ebullición se sitúa en 2378.2 K, descomponiéndose en ese punto a sesquióxido de titanio, sus correspondientes datos cristalográficos extraídos de la referencia [13] se exponen en la tabla 4.

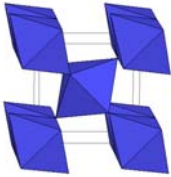
Rutilo 	Sistema cristalino	Grupo Puntual	Grupo Espacial	Celda Unidad a=b (Å) c(Å)	
	Tetragonal	4/ mmm	P4 ₂ /mm	4.594	2.959

Tabla 4. Características cristalinas del Rutilo.

El Rutilo presenta gran resistencia al ataque químico. Sólo lo atacan el ácido fluorhídrico (HF) y el ácido sulfúrico concentrado en caliente.

Los sustratos de TiO₂ en fase Rutilo usados en los experimentos fueron monocristales con orientaciones cristalográficas de su superficie <110>, <100>, <001> y <111>. Los sustratos fueron suministrados por MTI Corp., pulidos por una cara. Los estudios de microtopografía realizados con microscopio Kugler KMS revelaron una rugosidad media RMS de 0,69 nm (certificada por fabricante).

El patrón de difracción obtenido de un sustrato virgen con orientación de superficie <100> se presenta en la figura 7.

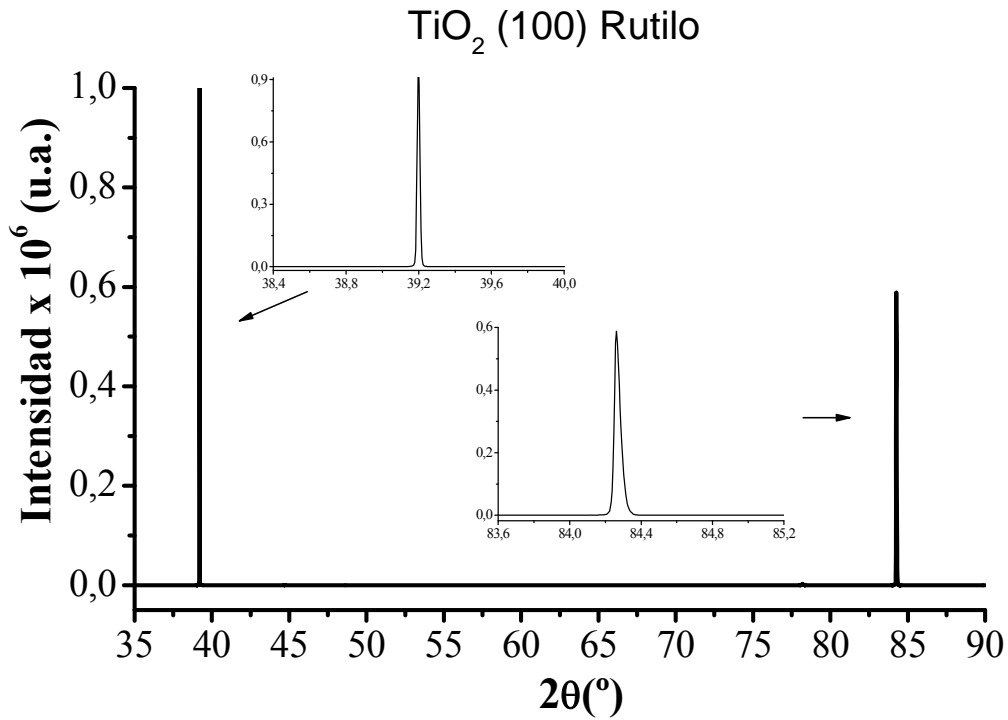


Figura 7. Patrón DRX de muestra virgen con orientación de superficie (100).

A su vez este sustrato fue examinado por fluorescencia de RX mediante radiación sincrotrón. En este espectro se confirma la no inclusión de impurezas externas en este sustrato. El espectro resultante se muestra en la figura 8.

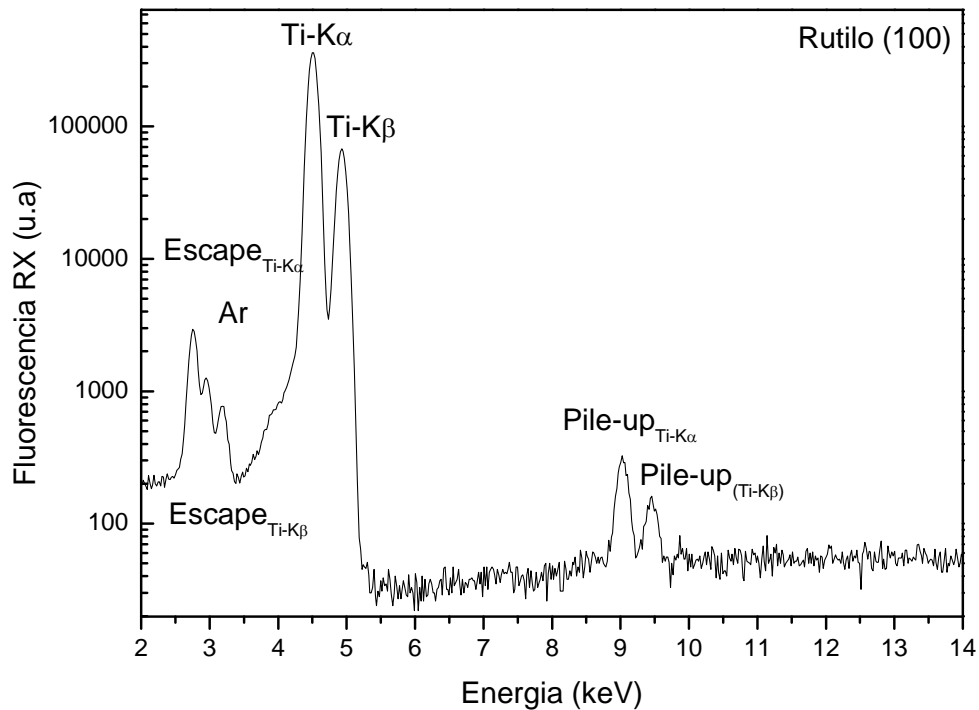


Figura 8: Espectro de típico de fluorescencia de RX de muestra de Rutilo con orientación de superficie (100).

II.1.2.1 Nanoestructuración de TiO₂ mediante iones Br de MeV

Planificación de experimentos:

Para conseguir reproducir las morfologías nanoestructuradas de las MAA con una relación de aspecto elevada sobre los sustratos de Rutilo, los iones deben ser detenidos por la parte sólida de la MAA o llegar a la superficie del Rutilo con una energía menor que el valor de energía umbral de amorfización. Al mismo tiempo, los iones que atraviesen los poros de la MAA deben poseer una energía suficiente para generar un volumen susceptible de ser disuelto frente al volumen no afectado de Rutilo[15,16]. Dadas las condiciones específicas de las máscaras de MAA, concretamente su capacidad de frenado de los iones y su ángulo de aceptación y con el objetivo de seleccionar adecuadamente las energías de los iones a utilizar en los procesos de irradiación usando máscaras de MAA se recurrió al cálculo de los efectos de los iones pesados en el Rutilo, usando como datos fundamentales el valor de S_e umbral para inducir daño continuo atacable mediante HF en el Rutilo, la capacidad de frenado de las MAA[17,18] con un espesor mínimo para posibilitar su manejo, bajo iones Br a distintas energías y con la limitación del ángulo de aceptación para un correcto alineamiento del sistema. Estos cálculos fueron realizados empleando los valores de frenado electrónico obtenidos mediante el código SRIM 2003[19] asumiendo los siguientes parámetros iniciales:

- Densidad MAA: $\rho = 3,1 \text{ g cm}^{-3}$.
- Espesor de MAA: $2 \text{ }\mu\text{m}$
- Densidad del sustrato de Rutilo: $\rho = 4,25 \text{ g cm}^{-3}$.
- Valor umbral de S_e de amorfización del Rutilo (trazas superpuestas): $6,1 \text{ keV nm}^{-1}$.

Para simular el comportamiento del sistema real se optó por subdividir el sistema en dos: El primer subsistema fue el sustrato de Rutilo sin ningún recubrimiento, representando los iones que atraviesan los poros de las MAA. El segundo subsistema considerado se componía de una capa continua de Alúmina densa (sin poros) sobre un sustrato de Rutilo, representando este subsistema, el comportamiento de los iones que atraviesan la parte sólida de la MAA. Ver figura 9.

Capítulo II: Materiales y Métodos

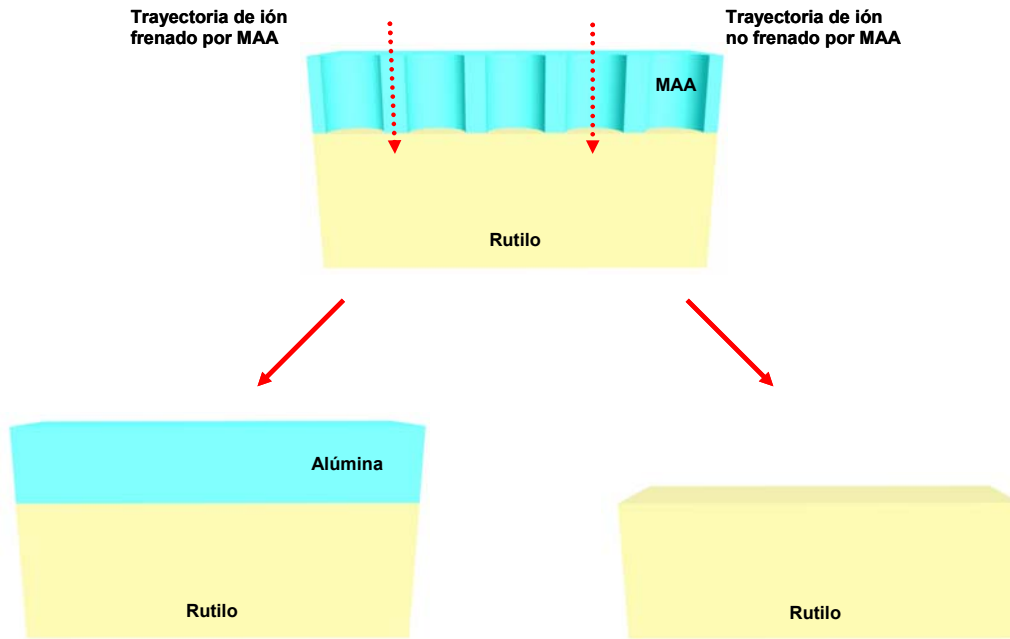


Figura 9: Representación del sistema MAA sobre sustrato de Rutilo dividido en los dos subsistemas considerados para la simulación.

Los resultados obtenidos, para el subsistema sin máscara, se recogen en la figura 10. A partir de los resultados de $S_e(E)$ y en conjunción con el valor de S_e umbral experimental para amorfización continua y ataque químico reportados anteriormente[16], es posible obtener los valores de profundidad esperados.

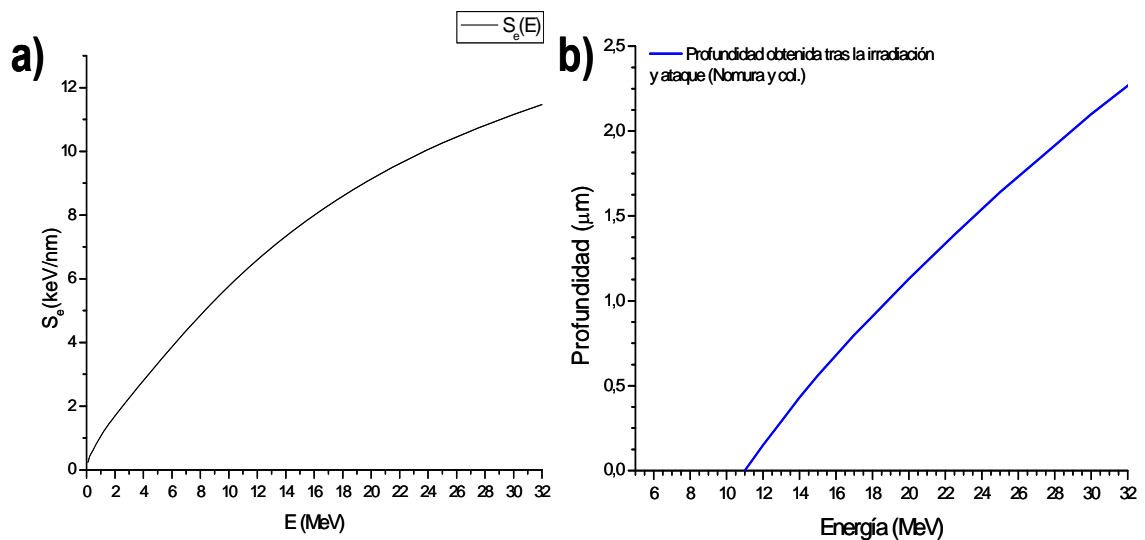


Figura 10: a) S_e calculado en función de la energía de los iones. b) Profundidad esperada tras la irradiación y ataque químico. El sistema representaría los iones que pasan a través de los poros de la MAA.

Como resultado obtenemos que el valor de energía umbral para inducir daño atacable en el Rutilo es de 11 MeV. Por tanto para conseguir efecto máscara los iones que atraviesan la máscara de MAA por su parte sólida deben ser decelerados hasta una energía menor que 11 MeV.

En la figura 11 se representan los resultados principales de los cálculos de los valores de energía final, E_f , para iones Br en función su energía inicial (E_0) tras atravesar por la parte sólida una MAA de 2 μm de espesor. Los iones Br con una energía de 25 MeV serían desacelerados hasta una energía de 11.4 MeV, justo por encima del valor de energía umbral de dañado del Rutilo. Este valor de 25 MeV se estimó como la energía máxima con la que se podían realizar las irradiaciones con máscaras de MAA con un espesor de 2 μm .

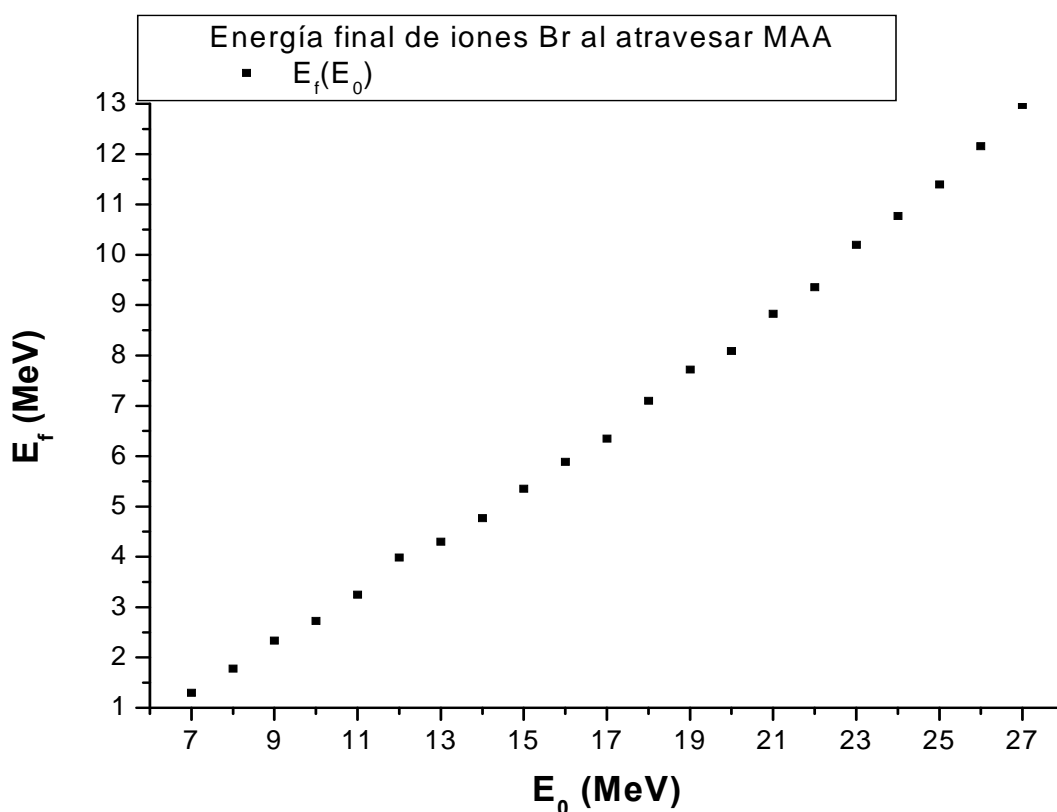


Figura 11: Energía final de los iones en función de su energía inicial tras atravesar una MAA de 2 μm de espesor ($\rho = 3,1 \text{ g cm}^{-3}$). El sistema representaría los iones frenados por la MAA.

Con la experiencia adquirida de los experimentos anteriores, reativa a valores umbral de ataque y densidad efectiva de las MAA, que será discutida en la sección IV, se diseñaron nuevos procedimientos para generar nanocolumnas de Rutilo mediante el empleo de MAA con sus poros rellenos de Ni mediante electrodeposición. Para ello se elaboraron MAA con un espesor de 1,5 μm , con nanohilos en su interior de igual

longitud, 50 nm de diámetro de poro y con una distancia entre poros de 105 nm. Partiendo de la premisa de que el Ni tiene una densidad, $\rho=8.9 \text{ g cm}^{-3}$, y un S_e muy superior a la de la MAA (ver figura 12), los iones con una energía de 25 MeV serían capaces de atravesar la MAA por su parte sólida con suficiente energía para generar daño atacable en el Rutilo. Sin embargo los nanohilos de Ni frenarían los iones hasta una energía suficiente para que al llegar a la superficie del Rutilo no provocasen amorfización.

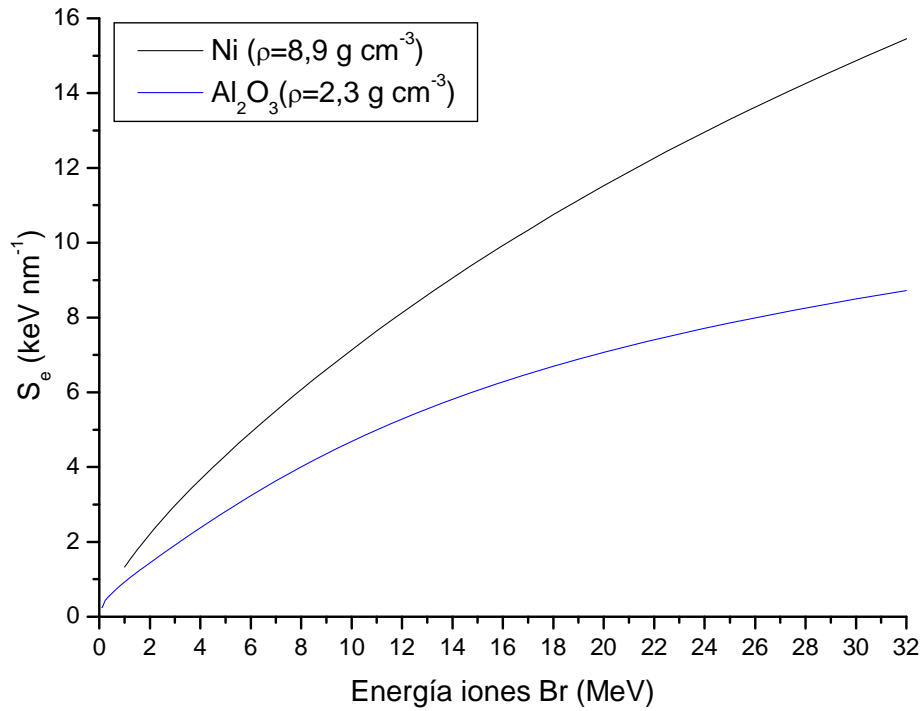


Figura 12 Comparativa de S_e para Ni y MAA.

Mediante este proceso se generaría una estructura en “negativo” de la MAA, por tanto el resultado esperado sería un patrón de nanocolumnas, ver figura 13, ordenadas en un patrón hexagonal. Para esta experiencia se usaron sustratos de Rutilo con orientación en superficie (100) empleando iones de Br^{7+} con una energía de 25 MeV y una fluencia de 10^{14} cm^{-2} .

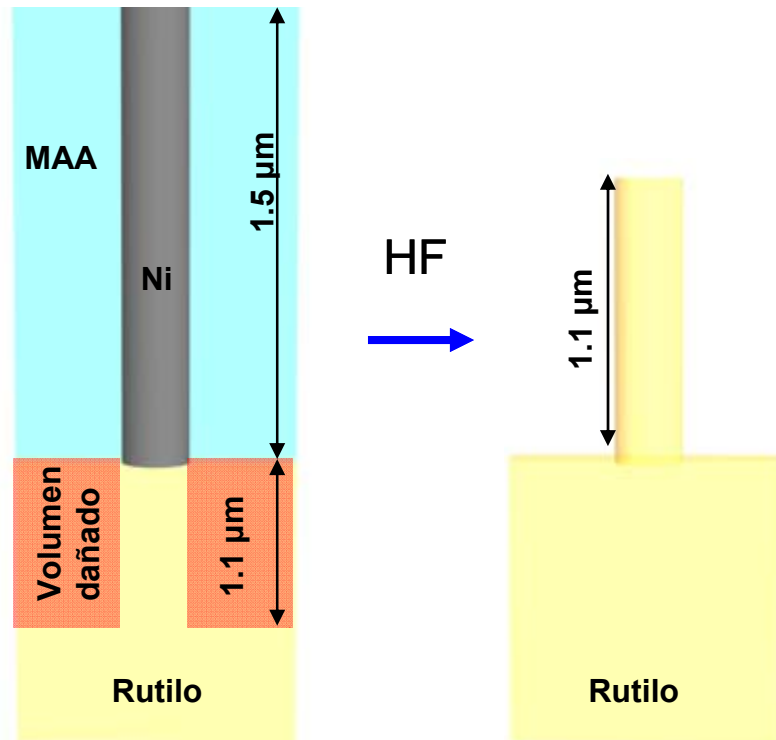


Figura 13. Esquema del proceso de generación de nanocolumnas.

Con el propósito de conseguir una superficie de mayor calidad cristalina y estudiar el comportamiento y resistencia de la nanoestructura a un proceso térmico, con el objeto de evaluarlo como sustrato nanoestructurado en procesos de fabricación en los que sea necesario aplicar altas temperaturas, se sometió a este sistema a un recocido a 750 °C[20] en atmósfera controlada de Ar durante 4 horas (rampa inicial desde temperatura ambiente de 0.83°C s⁻¹, y rampa final de enfriamiento libre).

Preparación e Irradiación de muestras sin cubrir y muestras cubiertas con máscaras micrométricas.

Las condiciones en nuestros experimentos comprenden el uso de iones de menor energía que los reportados anteriormente [15,16] y en regiones nanométricas. Para obtener los valores experimentales, de fluencia umbral de amorfización y de ataque ácido, se procedió a irradiar muestras de Rutilo con distintas orientaciones de superficie ya que a priori los efectos de la irradiación podían ser distintos. Como primer paso y para comprobar esta posibilidad se irradiaron monocristales de Rutilo con orientación de superficie <100> con iones Br⁷⁺ 13 MeV (0.31 MeV/uma) aplicando fluencias entre

$6 \cdot 10^{12}$ y $1.5 \cdot 10^{14}$ cm^{-2} . Las variaciones en la estructura cristalina tras estas irradiaciones se estudiaron mediante RBS (geometría channeling y aleatoría) y reflectometría en el rango UV-VIS.

Sin embargo para una correcta determinación del volumen disuelto por el ataque ácido, hay que tener la referencia de una superficie sin irradiar, adyacente al volumen disuelto y con límites bien definidos. Para ello se irradiaron y analizaron muestras sin cubrir y muestras cubiertas con rejillas de análisis TEM. Se eligió este tipo de elemento por varias razones:

-Poseen una estructura bien definida de cuadrados micrométricos:

-El material que forma la rejilla tiene suficiente espesor como para detener los iones usados en los experimentos y su manejo es cómodo con pinzas de precisión.

-Su precio de mercado es barato, por lo que se pueden desechar tras la radiación.

La colocación de las rejillas TEM sobre los sustratos de Rutilo con diferentes orientaciones cristalográficas en superficie ($\langle 100 \rangle$, $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$), se realizó manualmente y fijando estas al sustrato mediante el uso de pequeños puntos de pegamento “Crystalbond”, termorreversible y soluble en acetona, en los extremos de la rejilla TEM.

Estos tipos de muestras se irradiaron con iones Br con energías de 8.5, 13, 20 y 25 MeV, fluencias iguales o superiores a $8 \cdot 10^{13}$ cm^{-2} y un valor medio de corriente de 2 nA.

Preparación de sustratos irradiados a través de MAA

Para poder realizar la correcta alineación de los sustratos con el haz de iones es necesario depositar una lámina de oro menor de 5 nm de espesor por sputtering. Para ello se usó un equipo “Sputter Coater SC7620”, realizando la deposición en atmósfera de Ar con una presión entre $8 \cdot 10^{-2}$ y 10^{-1} mbar y con una corriente de 12 mA durante 1.5 min. Esta lámina de oro cumplió una función meramente de marcador.

Las MAA utilizadas como máscaras fueron elaboradas según los protocolos descritos en el epígrafe II.1.1, estando resumidas sus características físicas en la tabla 3.

El proceso de fijación de la MAA sobre sustratos de Rutilo con distinta orientación cristalográfica de superficie ($\langle 100 \rangle$, $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$), consistió en el emplazamiento manual de las MAAs aún húmedas sobre las superficies de los sustratos. Este procedimiento se reveló como el proceso más delicado de preparación de las muestras. La dificultad inherente reside en manipular manualmente una MAA de un material frágil de tan solo 2-3 μm de espesor. Las MAAs se mantienen adheridas al sustrato principalmente, por medio de fuerzas electroestáticas.

La MAA rellena con nanohilos de Ni se elaboró mediante el proceso descrito en los epígrafes II.1.1. El espesor de la MAA fue el mismo descrito en el epígrafe II.1.1. Tras la electrodeposición se separó la PAA rellena con nanohilos mediante su inmersión en una solución saturada de HgCl_2 , comprobándose que el ataque no disolvía los nanohilos de Ni y que la MAA rellena podía ser manipulada mediante los mismos procedimientos que las MAA vacías. Posiblemente los nanohilos dentro de los nanoporos aumentaban su resistencia a la fractura.

Tras fijar las máscaras se procedió a comprobar la correcta fijación al sustrato por medio de SEM

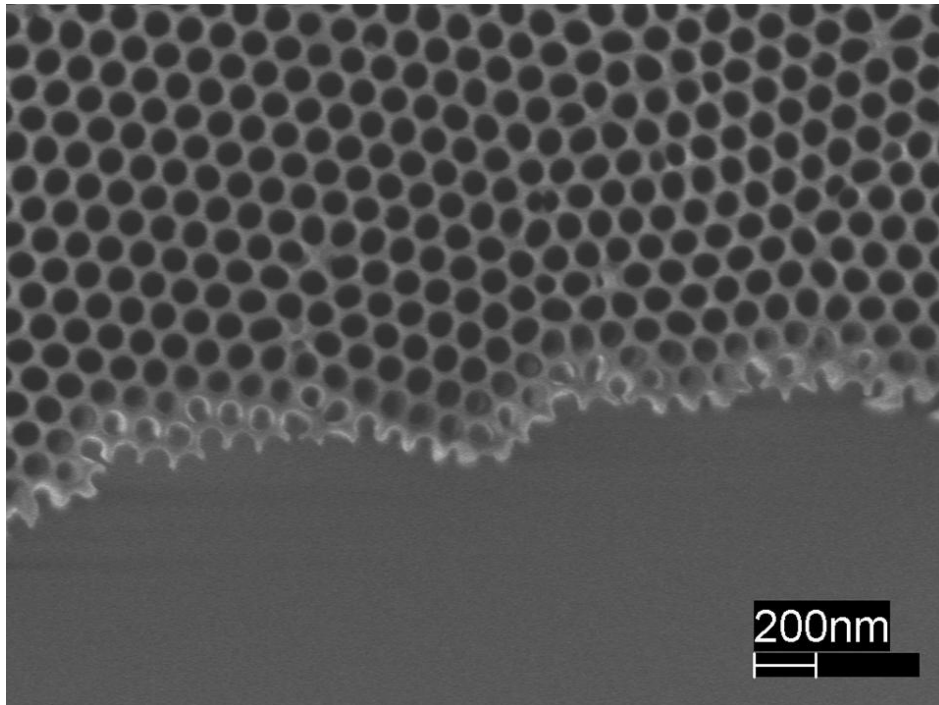


Figura 14: MAA ($d=70$ nm y distancia entre poros de $D=105$ nm) sobre sustrato de Rutilo

Proceso de alineación de las muestras cubiertas con MAA

El proceso de alineación se realizó con iones He^+ de 2 MeV y con posición del detector a 168° . El portamuestras constaba de una plataforma giratoria con 15 espacios para alojar muestras distintas montado sobre un goniómetro que permitía variar la orientación polar y azimutal (precisión angular de $0,01^\circ$ - $0,0075^\circ$). Se realizaron barridos angulares de -3° a 3° espaciadas $0,5^\circ$ (144 posiciones). Tras el registro de los espectros obtenidos en cada orientación, se procedió a integrar la señal (cuentas o número de iones retrodispersados con una energía concreta ó canal), en un rango específico de canales. Esta señal integrada se puede representar en un diagrama tridimensional (Figura 15), correspondiendo la zona con señal mas intensa a la orientación alineada, mostrada en la figura siguiente junto a los espectros provenientes de la orientación alineada y otra desalineada. Se puede apreciar una señal de Au superficial que corresponde a una pequeña zona expuesta sin cubrir por la máscara.

Hay que recalcar que las muestras cubiertas con máscaras de diámetro de poro de 265 y 360 nm tienen un ángulo de aceptación de 5 y $7,2^\circ$ respectivamente, con lo cual es posible irradiarlas sin el anterior proceso de alineación.

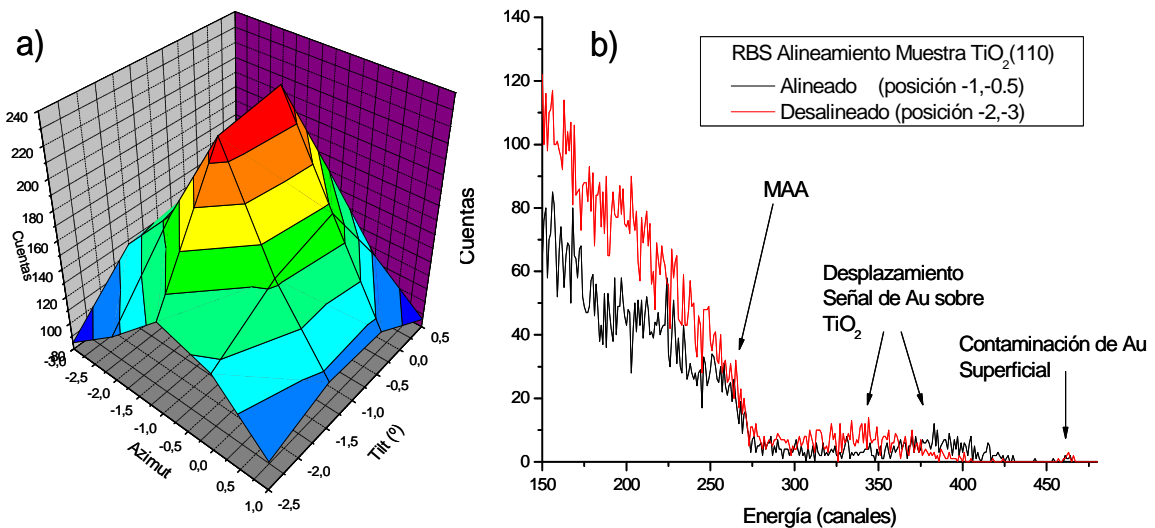


Figura 15: a) Mapa en Azimut e Inclinación, de la Integral de la señal en el intervalo de energías de interés de una muestra TiO_2 (110). b) Espectros RBS obtenidos en posiciones Alineada y Desalineada, con la asignación de señales marcadas. El intervalo de desplazamiento óptimo de energía se sitúa, en esta muestra, entre los canales 370 y 420.

Proceso de irradiación con iones Br de muestras cubiertas con MAA

Tras el proceso de alineación de las muestras, estas fueron irradiadas bajo distintos parámetros de energía y rangos de fluencia con el objetivo de comprobar la existencia de efectos distintos de la irradiación al concentrarse los iones en regiones nanométricas.

Las energías usadas fueron 13 y 25 MeV con fluencias desde 6×10^{12} hasta $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y un valor medio de corriente de 2 nA. Las lentes electromagnéticas empleadas permitían un enfoque del haz desde 2 mm^2 varios cm^2 . Este enfoque del haz de iones permitía la elevación de la densidad corriente de implantación (concentración del flujo de iones) y la consiguiente reducción del tiempo de irradiación.

Retirada de máscaras y disolución de los volúmenes dañados

En el caso de muestras irradiadas con máscaras TEM el proceso de retirada de las máscaras consistió en la disolución del pegamento que las unía al sustrato mediante su inmersión en acetona y la aplicación de ultrasonidos.

Para las muestras irradiadas con máscaras de MAA, la retirada consistió en la inmersión en agua desionizada, lo que provocaba un desprendimiento de la MAA en un tiempo promedio menor de 3 minutos.

Después de la retirada de la MAA y antes de la eliminación de la capa marcadora de Au, las superficies de Rutilo presentaron un aspecto similar al mostrado en la figura 16. Los elementos detectados, en concentraciones significativas mediante EDS fueron Ti, O, C y Au. Experimentalmente, la aparición de C no interfirió en el proceso eliminación de la capa marcadora de Au. Al finalizar la completa retirada de la MAA se procedió a eliminar el Au depositado, por medio de la inmersión de la muestra en una disolución de I₂:KI:H₂O (1:4:40) durante 2 minutos y posterior lavado con agua desionizada y secado con aire comprimido.

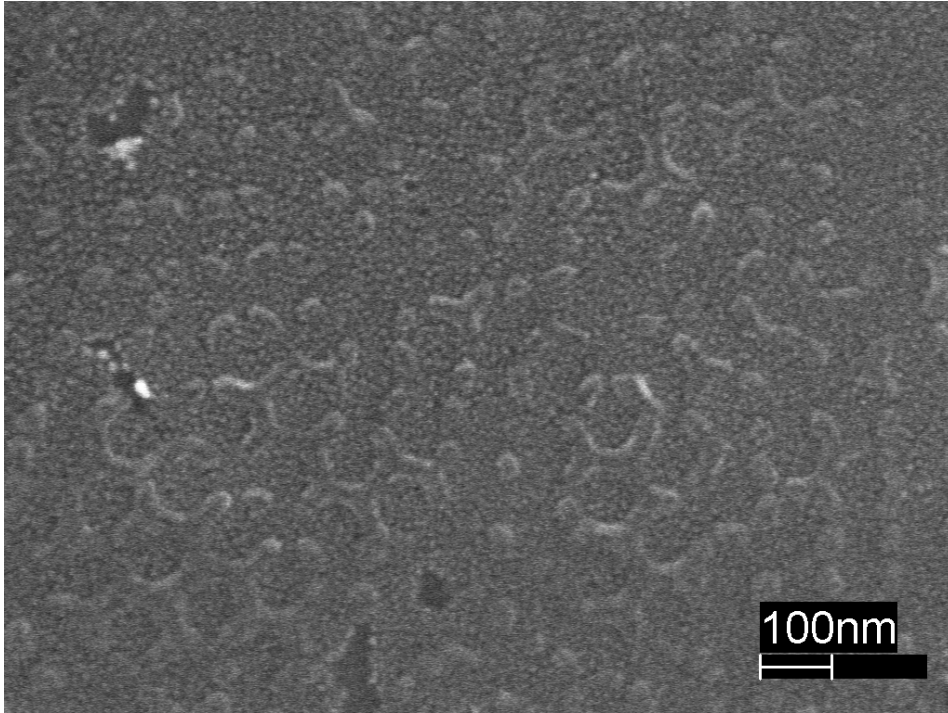


Figura 16: Micrografía de la superficie de Rutilo (111) tras la irradiación (Br^{7+} 13 MeV $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) a través de MAA con diámetro de poro de 70 nm y distancia entre poros de 105 nm.

Durante estos procesos de retirada de las máscaras se observó que las MAA de 70 nm de diámetro de poro no se desprendían con facilidad en aquellas muestras irradiadas con fluencias por encima de 10^{15} cm^{-2} . Estas muestras fueron sumergidas en la misma disolución de ácido Fosfórico empleada para la disolución de la capa barrera de la MAA, comprobándose por microscopia óptica que la zona irradiada de la MAA permanecía todavía adherida a los sustratos de Rutilo, mientras que la zona no irradiada se desprendía y disolvía a los 10 minutos de media. Tras esto se realizó un examen mediante SEM, comprobándose una modificación en la estructura de los poros, pasando a formar nanotubos (figura 17). Esta transformación posiblemente sea debida a un calentamiento local por el flujo iónico o debido efecto de martilleo iónico[21-24]. Por otra parte la resistencia al ataque ácido con H_3PO_4 podría ser síntoma de un cambio en la composición química de la MAA producido por la desorción de iones contenidos en ésta[25-27]. Cabe señalar que este efecto solo es apreciable a altas fluencias de irradiación, no siendo apreciable en el rango de fluencias necesarias ($\geq 8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) para realizar los procesos litográficos en Rutilo.

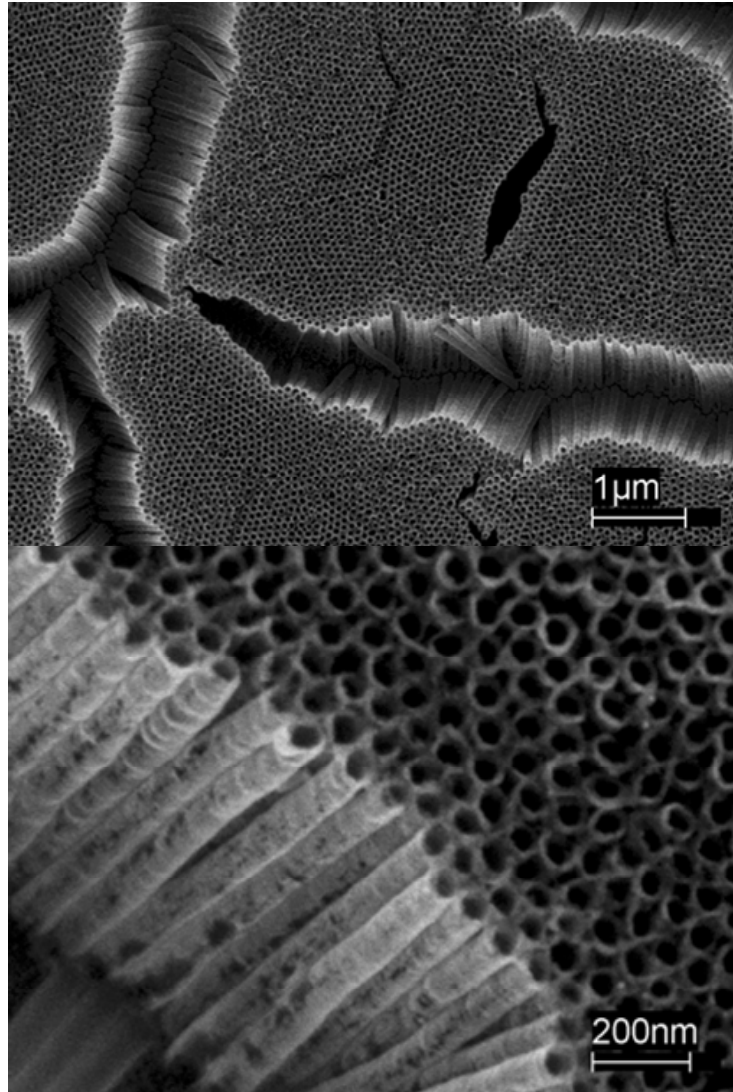


Figura 17. Micrografías de MAA tras someterse a irradiación de $\text{Br } 13 \text{ MeV } 1.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. e inmersión en ácido Fosfórico.

A la vista de este hecho se aplicó otro protocolo usual para limpieza de muestras en microelectrónica, consistente en sumergir estas muestras en una disolución de Peróxido de Hidrógeno y Ácido Sulfúrico en proporción 1:1 ("*7-Up*"), con agitación de burbujeo de aire, durante 2 minutos y lavado en agua desionizada. Tras esto se comprobó mediante SEM que se conseguía eliminar todo rastro de la MAA.

Otro efecto que se registró sobre algunas de las superficies de Rutilo todavía cubiertas por la capa marcadora de Au, fue la aparición de una superficie bien definida de Au que reproducía el patrón nanoestructurado de la MAA (Figura 18). La creación de esta nanoestructura podría estar justificada por el efecto de sputtering de los iones en la superficie expuesta en la base de los poros o a la migración de Au fundido hacia las

partes no expuestas debido al calentamiento local por la irradiación iónica. Esta migración se induce ya que según el modelo de pico térmico, la temperatura y los gradientes térmicos sufridos por las superficies irradiadas en el TiO_2 [15], son con mucho superiores a la temperatura de fusión del Au ($>1500\text{ }^\circ\text{C nm}^{-1}$ frente a $1085\text{ }^\circ\text{C}$). A pesar del posible interés que podrían generar los mecanismos de formación de estas nanoestructuras de Au, se decidió dejar de lado su estudio ya que superaba los objetivos planteados en esta tesis doctoral. Estos patrones de Au desaparecieron tras la inmersión en la solución de $\text{I}_2:\text{KI}:\text{H}_2\text{O}$.

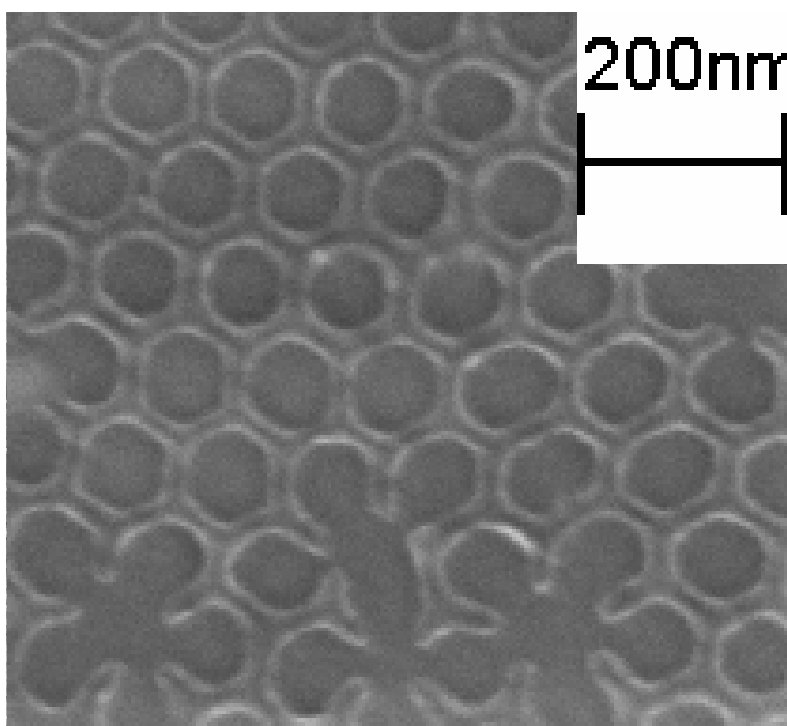


Figura 18: Micrografía de la superficie de TiO_2 con nanoestructura de Au

Tras estos procesos de limpieza de la superficie, las muestras fueron sumergidas en la misma disolución acuosa de HF (20% Vol.) durante 35 minutos sin agitación y temperatura ambiente. Con este ataque se consigue disolver las zonas afectadas por la irradiación sobre el sustrato.

Para simplificar este proceso de retirada de MAA y ataque ácido con HF en algunas muestras se procedió a sumergirlas en HF durante 40 minutos a temperatura ambiente. Tras ese proceso se comprobó que la MAA y la capa de oro se desprendían, y se revelaban las estructuras generadas en la superficie de Rutilo.

Estudio morfológico de las estructuras litografiadas

El estudio de la morfología superficial de las muestras tras el ataque ácido se realizó mediante SEM, además las superficies generadas a través de MAA se estudiaron mediante AFM en modo contacto. Las estructuras volumétricas generadas se estudiaron empleando imágenes SEM obtenidas de cortes transversales, dada la imposibilidad de este estudio mediante AFM. Estos cortes transversales se obtuvieron usando fracturas mecánicas de las muestras. Estas fracturas generaban roturas y depositaban en algunos casos pequeños restos de material que dificultaban el examen completo y en detalle de algunos poros. Algunos de ellos no mostraban toda su longitud, ya que el plano de fractura no era completamente perpendicular a los planos radiales del poro o aparecían seriamente dañados o cubiertos. Como ejemplo se muestra una de estas zonas dañadas en las micrografías de la figura 19.

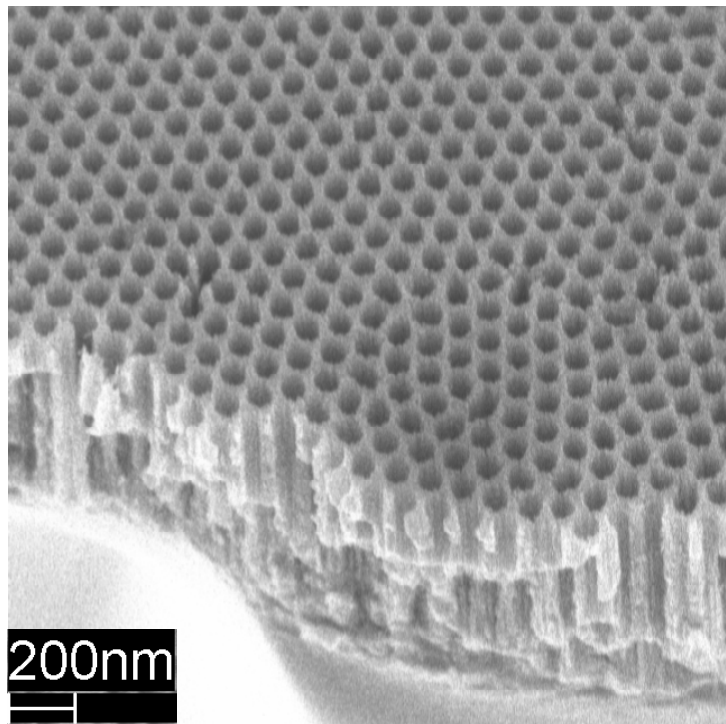


Figura 19. Micrografía de corte transversal dañado por el proceso de fractura.

Por este motivo sólo se efectuó la medida de longitudes en las zonas que mostraban poros en donde era evidente su fondo. En este apartado es importante señalar que para asegurar una correcta medida de los cortes transversales, las muestras se montaron en el portasustratos por la parte plana de la base inferior, procediéndose a

medir la profundidad aparente inclinando la muestra un ángulo de 30°. Aplicando el teorema de Pitágoras es inmediato extraer la profundidad real. Ver figura 20.

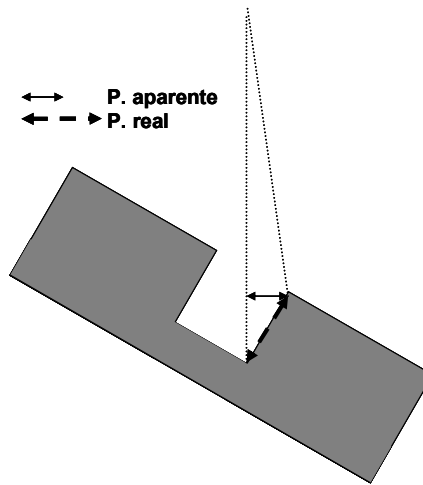


Figura 20. Esquema de relación entre la profundidad aparente y real para el análisis de las imágenes SEM.

II.1.2.2 Implantación de iones ^{56}Fe de 100 keV en TiO_2 en Fase Rutilo.

Planificación de experimentos:

Tras la caracterización en composición y estructura de los sustratos se procedió a la simulación de la implantación de iones ^{56}Fe de 100 keV en TiO_2 ($\rho=4.25 \text{ g cm}^{-3}$) con objeto de estimar la profundidad y los parámetros de la distribución gaussiana de los iones en el interior del TiO_2 . Para ello se utilizó el código SRIM2008. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 5 y figura 21:

^{56}Fe 100 keV en Rutilo($\rho=4.25 \text{ g cm}^{-3}$)	
Profundida media (nm)	52±20
Desviación radial (nm)	19±11

Tabla 5: Valores esperados de distribución de iones Fe en los sustratos de TiO_2 .

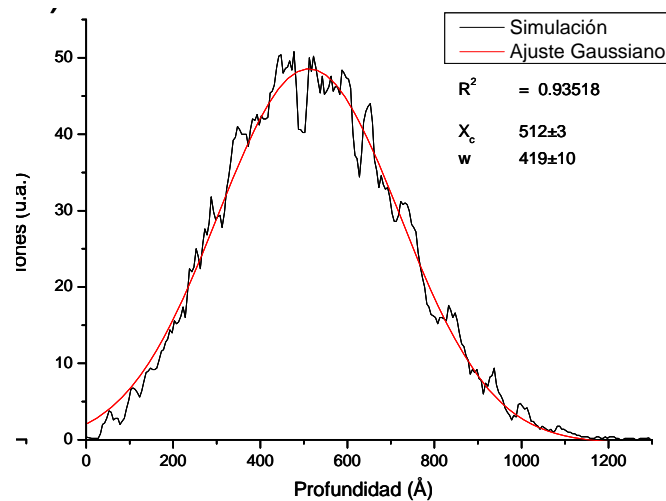


Figura 21: Distribución gaussiana resultante de la simulación de implantación de iones ⁵⁶Fe 100 keV en Rutilo

Dado que la desviación lateral esperada de los iones era menor de 25 nm en sustratos de TiO₂ con la densidad del Rutilo empleado, se realizaron experimentos de implantación iónica aplicando máscaras delgadas (2 μm) de MAA, de 265 nm de diámetro de poro y 450 nm de distancia entre ellos, ya que se estimó que las zonas implantadas no se superpondrían.

Proceso de implantación de iones Fe

El proceso de implantación de iones ⁵⁶Fe en todas las muestras, se llevó a cabo a temperatura ambiente e incidencia normal a la superficie de los sustratos. La energía de los iones de ⁵⁶Fe fue de 100 KeV. Aplicando una fluencia de $1,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ con un flujo de $7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, para prevenir posibles calentamientos de las muestras. Como resultado de estos parámetros de implantación la concentración porcentual de Fe esperada en el centro del perfil de implantación en las muestras fue del 6%. Las máscaras de MAA fueron examinadas mediante SEM antes de su retirada, no mostrando variación alguna en su diámetro de poro por el mencionado efecto de martilleo iónico.

II.1.3.- El ZnO

Características generales del ZnO empleado.

El ZnO es un semiconductor tipo II-VI que cristaliza en tres tipos de estructuras cristalinas: Wurzita, Zinc Blenda y Sal Común. La estructura hexagonal de la Wurzita es la fase termodinámicamente más estable a temperatura ambiente. En la figura 22 se muestra un diagrama esquemático de su estructura cristalina. Las constantes de red del ZnO a temperatura ambiente son $a= 3.25 \text{ \AA}$ y $c=5.21 \text{ \AA}$.

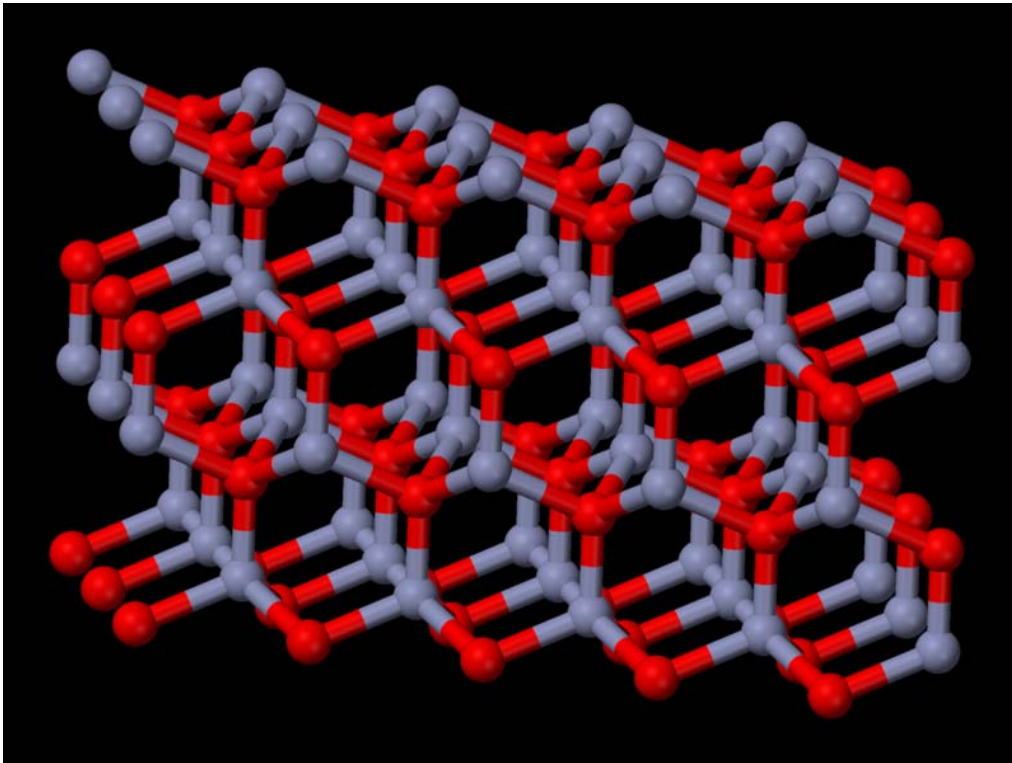


Figura 22. Esquema de estructura cristalina de ZnO en fase Wurzita.

Los sustratos utilizados para la implantación de átomos de Mn fueron monocristales de óxido de Zn en fase Wurzita, con su superficie orientada en el plano M, adquiridos a MTI corporation. La densidad de los sustratos fue 5.2 g cm^{-3} .

Los sustratos fueron caracterizados previamente a la implantación mediante DRX en geometría θ - 2θ y rasante ($\alpha=0.5^\circ$ y 1°), RBS, en configuración chaneling y

aleatoria, y espectroscopia Raman (microRaman). Los resultados se muestran en las figuras 23, 24 y 25 respectivamente.

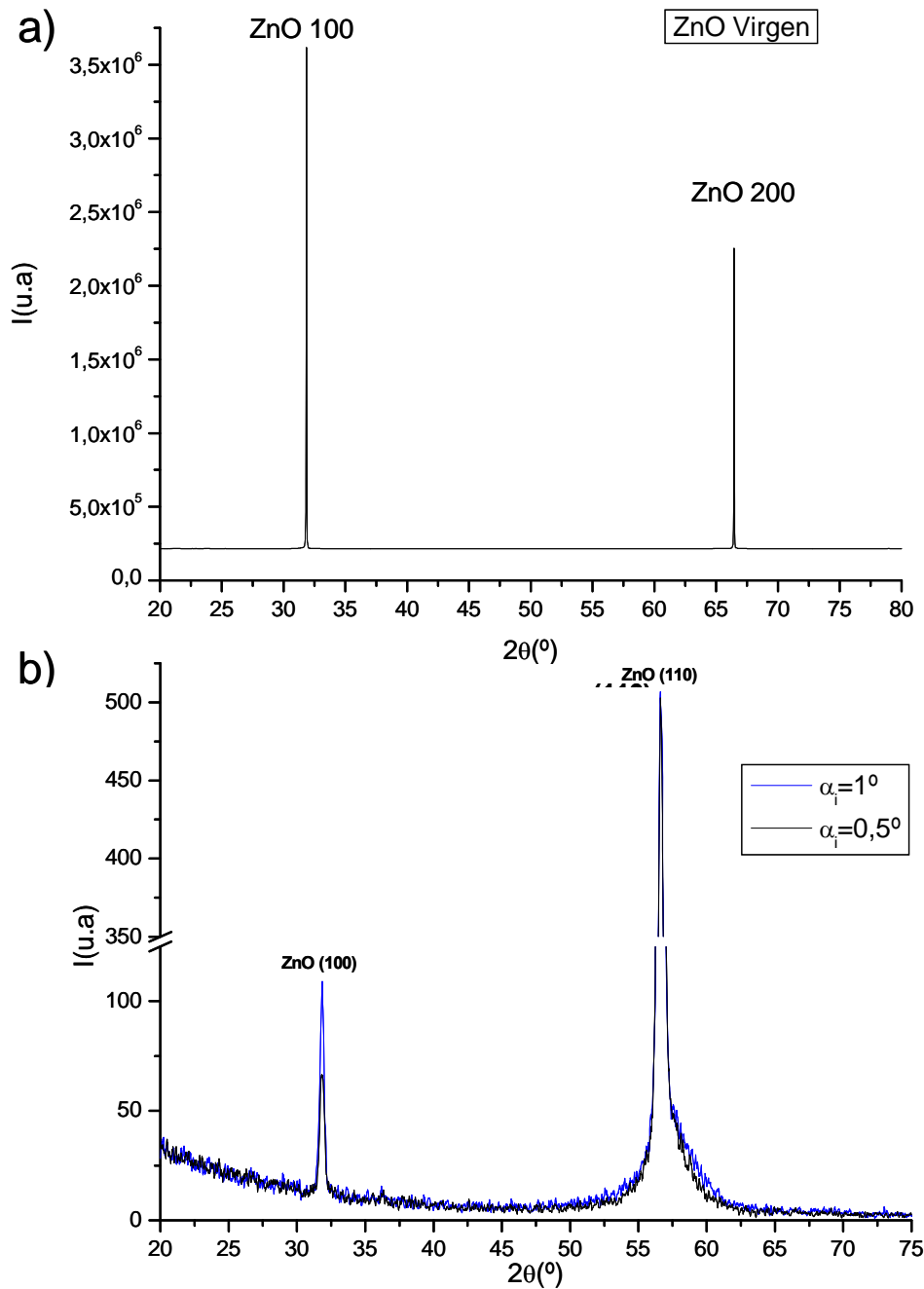


Figura 23: Patrones DRX en geometría a) θ - 2θ y b) rasante ($\alpha=0,5^{\circ}$ y 1°) de los sustratos vírgenes de ZnO .

Los espectros DRX en geometría θ - 2θ muestran la buena calidad cristalográfica de las muestras ZnO en volumen, con picos de difracción claramente visibles correspondientes a las orientaciones $\langle 100 \rangle$ y $\langle 200 \rangle$ sin embargo en los espectros obtenidos en geometría de incidencia rasante aparece un pico asociado a la familia de

planos (100) y se destaca un pico intenso correspondiente a la familia de planos (110) con un tamaño de grano asociado de 50 nm. La aparición de este pico estaría justificada por la existencia de cristales de ZnO con distinta orientación cristalográfica en la superficie, la intensidad de su pico asociado prácticamente no se reduce al incrementarse el ángulo de incidencia a 1° , aumentando la relativa a la orientación $\langle 100 \rangle$. Esta afirmación se ve confirmada por los resultados obtenidos mediante RBS en geometría chaneling (figura 24), con una χ del 6.5%, referente al Zn. Por tanto los sustratos utilizados poseen en los primeros nm de profundidad una desorientación cristalográfica relativa al volumen total.

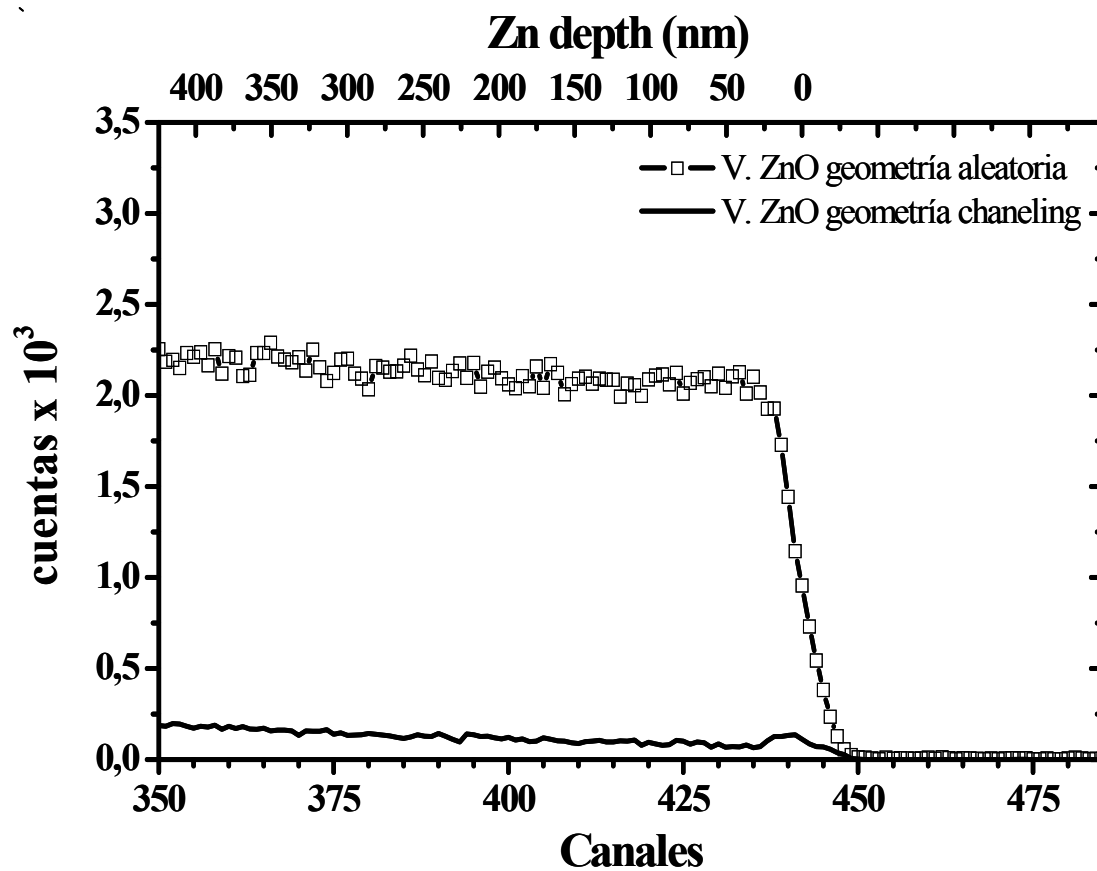


Figura 24: Espectros RBS de los sustratos vírgenes de ZnO.

Los resultados de espectroscopía Raman (figura 25) muestran a su vez los modos reportados previamente para ZnO monocristalino en fase Wurzita[28].

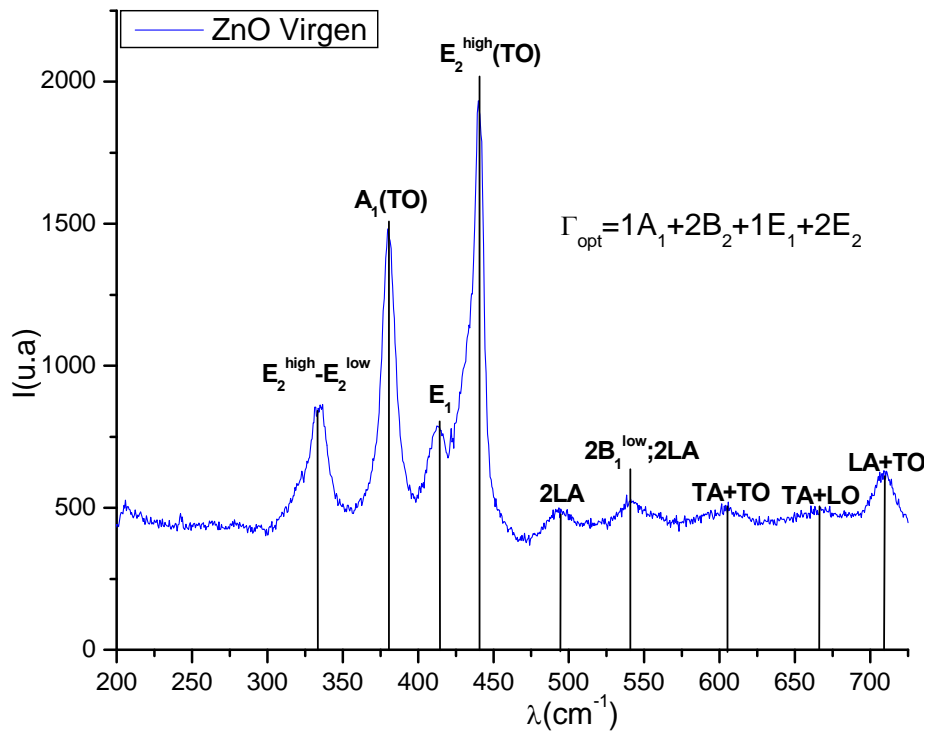


Figura 25: Espectro Raman de los sustratos vírgenes de ZnO con los modos reportados para la fase Wurzita.

Las medidas magnéticas de los sustratos de ZnO vírgenes mostraron un comportamiento diamagnético puro con una susceptibilidad magnética experimental de $\chi = -2.60 \cdot 10^{-7}$ e.m.u. Oe⁻¹ g⁻¹. En las representaciones de ciclos de histéresis este valor será restado de la medida original para analizar únicamente la señal ferromagnética.

II.1.3.1- Implantación de iones ⁵⁵Mn 35 keV en ZnO en fase Wurzita.

Planificación de experimentos:

Tras la caracterización de los sustratos se procedió a la simulación de la implantación de iones 35 keV Mn usando el código SRIM2008, con objeto de estimar la profundidad y los parámetros de la distribución gaussiana de los iones en el interior del ZnO. Los resultados de estas simulaciones mostraron que la implantación de iones de Mn a una energía de 35 keV sigue esencialmente, una distribución gaussiana centrada a 20 nm de profundidad y una desviación de 10 nm, ver figura 26. La dispersion radial y su sesgo arrojaron valores de 7 y 8 nm respectivamente. A su vez y tomando como fluencia $4.2 \cdot 10^{16}$ cm⁻² la concentración pico esperada fue del 22% aproximadamente.

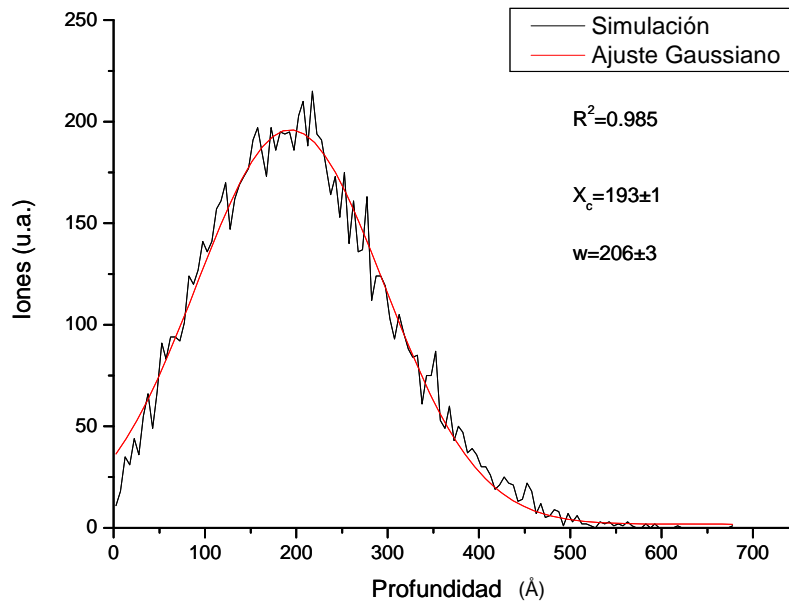


Figura 26: Distribución gaussiana resultante de la simulación de implantación de iones Mn 35 keV en ZnO

Con los resultados anteriores se eligió como máscara una MAA de 2 μm de espesor, diámetro de poro de 265 nm y distancia entre poros de 450 nm. El espesor de 2 μm aseguraba la detención total de los iones Mn siendo este espesor mínimo para su manipulación segura. El área expuesta total de las muestras cubiertas con estas máscaras fue del 31% de su superficie total. Con estas dimensiones geométricas se evita el solapamiento de los volúmenes implantados y la necesidad de usar algún método de alineación.

El proceso de implantación se realizó aplicando una corriente iónica media de $0.4 \mu\text{A cm}^{-2}$ con un ángulo de incidencia normal a la superficie en dos tipos de muestras: cubiertas con máscaras de MAA y sin cobertura.

El recocido a alta temperatura en atmósfera de O_2 ha sido reportado como un método óptimo de reducir el daño causado por la implantación iónica en la estructura cristalina en superficie del ZnO [29,30]. La mitad de las muestras implantadas sin cubrir fueron recocidas mediante un proceso RTA (Rapid Thermal Annealing), en atmósfera de O_2 , a una temperatura de 800 $^\circ\text{C}$ durante 3 minutos con objeto de restaurar los posibles daños producidos en su estructura cristalina tras la implantación iónica.

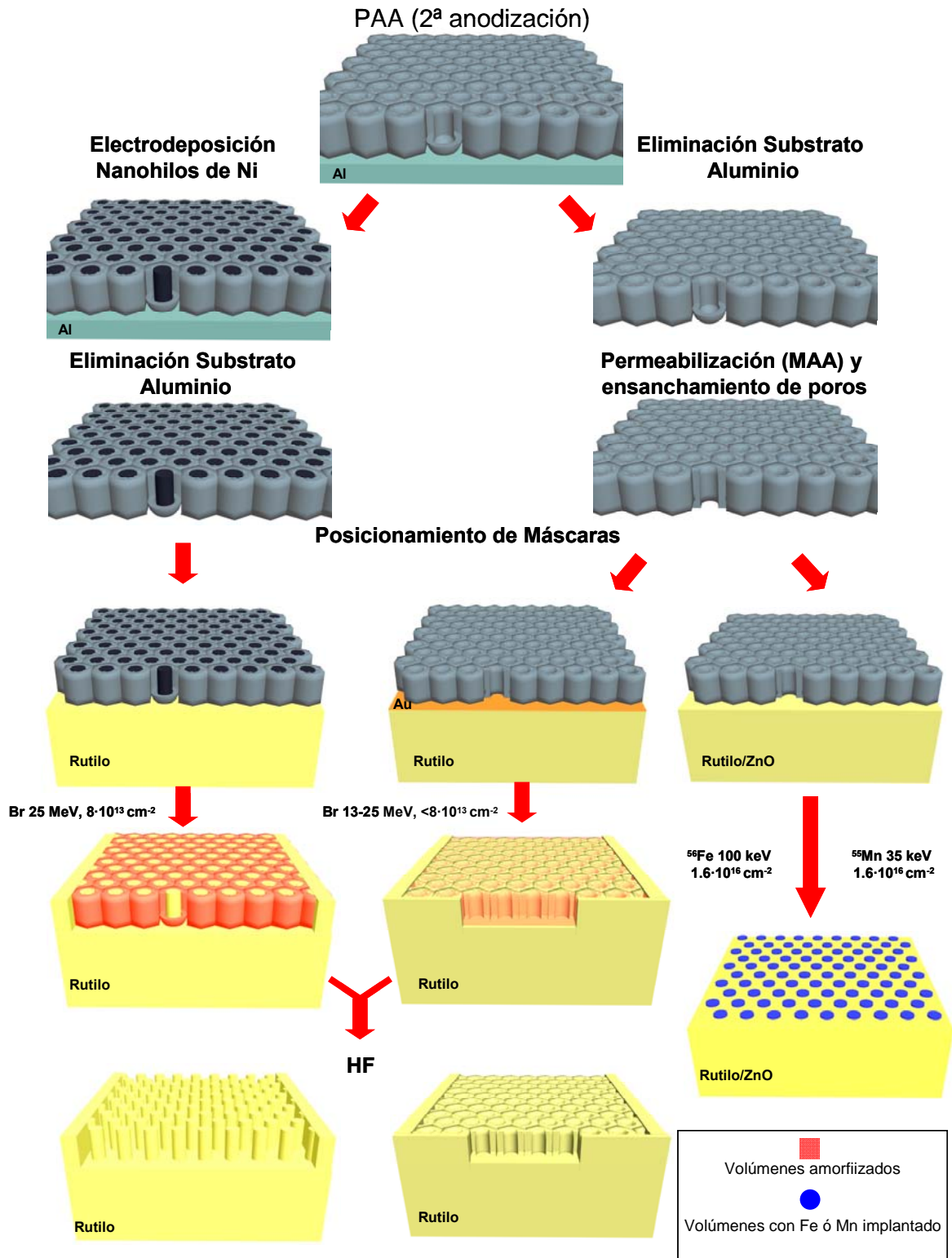
A modo de resumen se presentan en la tabla 6 las familias tipo de muestras generadas con sus correspondientes procesos de obtención:

Familia	Fluencia	Corriente	Tipo Máscara	Recocido
C1	4.2·10¹⁶cm⁻²	0.4 μA·cm⁻²	No	No
C2				O₂, 800 C°, 3'
M1			MAA, d=265nm, D=450 nm	No

Tabla 6. Tipos de muestras generadas mediante implantación de Mn en ZnO.

Al igual que en el caso de implantación de Fe en TiO₂ las máscaras de MAA fueron examinadas mediante SEM antes de su retirada de la superficie de los substratos de ZnO. En este caso tampoco mostraron variación alguna en su diámetro de poro. Una explicación a este proceso está todavía en proceso, aunque la distinta composición química entre las MAA realizadas con distintos ácidos podría ser la causa fundamental para la distinta respuesta a la irradiación. Tras este examen las máscaras fueron retiradas mediante la inmersión en agua desionizada y agitación ultrasónica. Tras comprobarse que algunos restos de MAA aún permanecían en la superficie de la muestra, se procedió al mismo proceso de inmersión y agitación pero en este caso sumergiendo las muestras en acetona. Al finalizar este proceso se confirmó la retirada completa de la MAA.

En la siguiente página y a modo de guía, se muestra un esquema resumen con los pasos principales en la elaboración de las muestras estudiadas.



Resumen de los procesos y técnicas experimentales seguidos en la elaboración de las muestras. Por simplicidad no se muestran algunos detalles de los protocolos de fabricación que se han descrito con detalle en esta sección.

II.2.- Técnicas de fabricación y caracterización

En esta sección se describen de forma breve las características principales de los aceleradores empleados en los procesos de irradiación y las técnicas aplicadas en la fabricación y particularmente de caracterización tanto de los materiales de partida como de las muestras obtenidas.

Descripción acelerador del Tandem Laboratory.

Para los experimentos de irradiación con iones pesados se utilizó un acelerador tipo TAMDEM de la Universidad de Uppsala, concretamente en el Tandem Laboratory del Ångström Laboratory (Acelerador de 5 MV adquirido a NEC. Comp. figura 27). Las irradiaciones se realizaron bajo la supervisión del Dr. Jens Jensen.

Este acelerador es capaz de suministrar una diferencia de potencial de 5 MV. El aspecto general de este tipo de aceleradores es el de una cámara cilíndrica, en este caso 11,5 m de longitud (figura 28). En su interior se encuentran los terminales, en forma de tuberías en las cuales se ha hecho vacío. Para evitar descargas con el recubrimiento exterior los terminales, estos están inmersos en un gas con alta constante dieléctrica (SF_6). En este tipo de acelerador, los iones negativos (A^-) generados en la fuente son acelerados, atraídos por el terminal positivo en una primera etapa. Tras abandonar esta primera etapa, los iones llegan al centro del acelerador, en esta parte un gas enrarecido de Ar (“stripper gas”) arranca los electrones de los iones al chocar estos contra los átomos del gas. De esta forma los iones cambian su estado de carga, pasando a estar cargados positivamente (A^{q+}) y son impulsados por la segunda etapa del acelerador. Al abandonar esta etapa se debe seleccionar los iones con la energía deseada mediante un analizador magnético y justo antes de entrar en la cámara de irradiación un cuadrupolo magnético focaliza el haz de iones.

Tandem Laboratory, Uppsala University

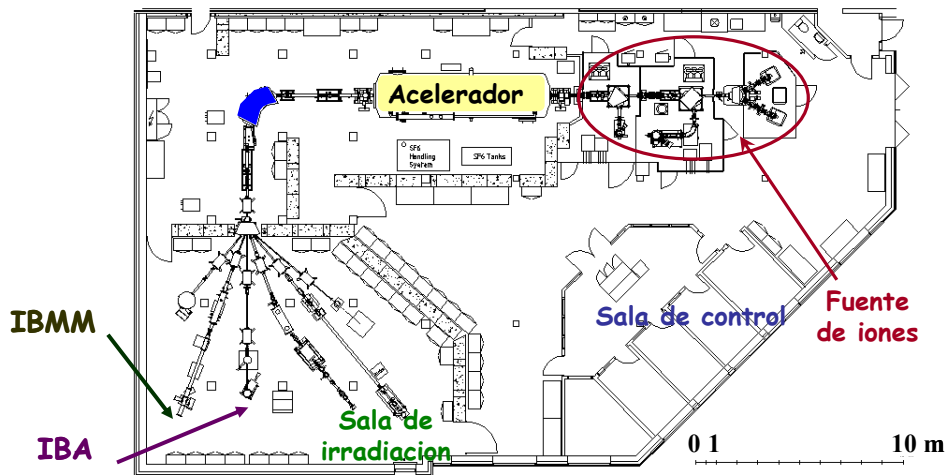


Figura 27. Esquema general del Laboratorio Tandem de la universidad de Uppsala.

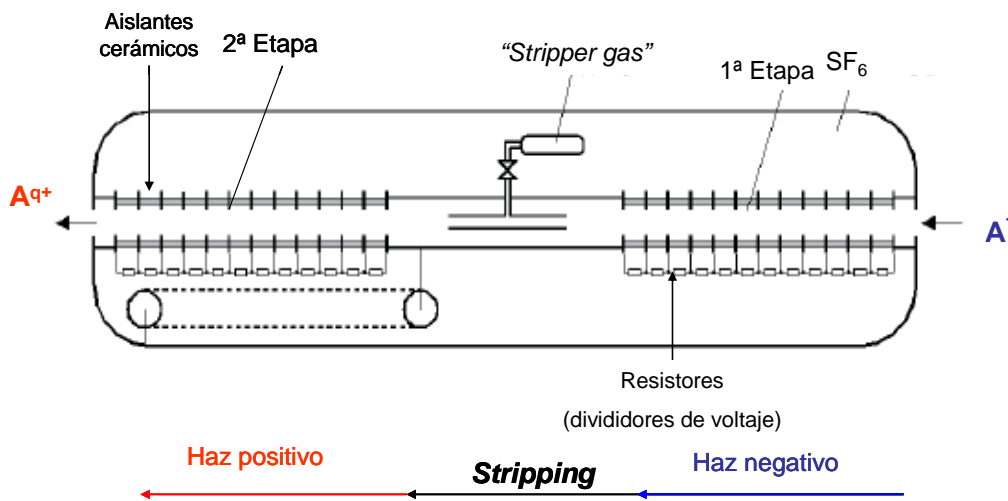


Figura 28. Esquema general del acelerador tipo Tandem.

Breve descripción del implantador de la UCM

El implantador iónico de la Facultad de Fisicas de la Universidad Complutense de Madrid fue donado por IBM al Departamento de Electricidad y Electrónica de esta Facultad en el año 1987, aparte de su instalación y montaje, se han realizado diversas mejoras, encaminadas a la mejora de la estabilización del haz.

Las especies iónicas son generadas en una fuente iónica que consiste en un horno donde las partículas del material son vaporizadas, y la cámara de descarga, donde

las partículas son ionizadas principalmente por el bombardeo de electrones pero también por colisiones átomo-átomo y átomo-molécula, la aplicación de un campo magnético preciso en la cámara de descarga se incrementa la densidad de iones, aumentando la probabilidad de colisión átomo-electrón.

La tensión de aceleración se obtiene de un transformador (Universal Voltronics Corp.) Tras el transformador hay una etapa de rectificación y filtrado con un doblador de tensión, de modo que la máxima tensión de aceleración disponible es de 300 kV, con una corriente máxima a esa tensión de 5 mA. Mediante un transformador de aislamiento se obtienen 110 V superpuestos a la tensión de aceleración, que dan potencia (700 W) a los circuitos de la fuente de iones. La fuente de iones es de tipo Penning, pudiéndose obtener iones partiendo de precursores tanto gaseosos como sólidos. En la zona de alta tensión se encuentran los circuitos que dan potencia a la fuente de iones: tensión para el ánodo y el cátodo (simétricas, de hasta 1.500 V), corriente para el campo magnético (hasta 1.5 A) y tensión de extracción (hasta 15.000 V), así como los circuitos de medida de estas magnitudes y control de presión y campo magnético. La separación de masas se encuentra tras la aceleración, de modo que son necesarias potencias muy elevadas para deflectar los iones, así como un electroimán de grandes proporciones, ofreciendo un amplio margen de trabajo en posibles masas de implantación. El electroimán del implantador (Pacific Electric Motor Co.), crea un campo magnético de hasta 1.5 T deflectando 90° los iones. A la salida tiene un diafragma de 8 mm para la selección de la masa. Se dispone de un sistema de enfoque tras la aceleración, que permite centrar el haz para su entrada en el electroimán, compuesto por 2 fuentes (horizontal y vertical) Power Designs Pacific Inc. HV-1544 de 3 kV, 20 mA cada una. A la salida del electroimán hay una prueba electrostática del haz, un sistema de barrido del haz en horizontal y vertical para homogeneizarlo en toda la superficie del portamuestras mediante un Beam Scanner modelo IOOD de Danfisik, con tensión máxima de barrido de 4 kV. Para evitar el problema de la implantación de especies neutralizadas tras la separación de masas, la cámara de implantación está girada un pequeño ángulo respecto a la dirección de entrada del haz, y se utiliza también un campo electrostático de hasta 15.000 V para la desviación final del haz ionizado. Una descripción mas detallada puede encontrarse en la Tesis doctoral de J. M. Martín Pacheco [31].

Los procesos de implantación iónica fueron realizados bajo la supervisión del Catedrático Germán González y el técnico Pablo Martínez.

Rapid thermal annealing, RTA

La técnica de RTA consiste en hacer el recocido a temperaturas superiores a las utilizadas en hornos convencionales durante tiempos muy cortos, típicamente menores de 30 s, aunque en el caso de las muestras aquí descritas se aplicó durante 2 minutos. Con esto se consigue una buena recristalización del material (por la alta temperatura utilizada) evitándose la degradación de este y la difusión (por los cortos tiempos empleados)[32,33]. La tecnología de Rapid Thermal Annealing (recocido térmico rápido, RTA), comenzó a utilizarse para los recocidos de implantaciones en semiconductores debido a que un recocido convencional a altas temperaturas (750°C durante 20 a 30 minutos) degrada el material y ensanchaba los perfiles implantados debido a la difusión de las impurezas implantadas.

Los sistemas actuales de RTA emplean lámparas halógenas para el calentamiento de las muestras[34]. El sistema utilizado fue un RTP-600 de MPT Corp., que dispone de 21 lámparas halógenas de 1.2 kW de potencia cada una, de modo que la potencia máxima que tiene que controlar el sistema, y que se aplica cuando se necesitan rampas de $65^{\circ}\text{C s}^{-1}$, es de 25 kW. La cámara es de cuarzo, de dimensiones interiores $18.5 \times 23.5 \times 2 \text{ cm}^3$, refrigerada por agua y aire comprimido. Durante el proceso se utiliza un flujo de O_2 de gran pureza.

Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica experimental que proporciona información de la estructura del material. A partir de los difractogramas de rayos X es posible conocer si un compuesto es amorfo o cristalino; y en este último caso, determinar las fases cristalinas presentes, el tamaño de los granos cristalinos y los parámetros de red de la celda unidad. En el caso del trabajo aquí presentado, la información más relevante que se obtiene de un difractograma de rayos X es la determinación de las fases cristalinas presentes[35,36] y su tamaño de grano.

Este fenómeno de difracción se describe mediante la bien conocida ley de Bragg, verificándose cuando nos encontramos en condiciones ideales, es decir, cuando tratamos con un cristal perfecto. Una de las consecuencias de no trabajar bajo condiciones ideales es que se produce un ensanchamiento de los máximos de difracción de Bragg. El

ensanchamiento de los máximos de Bragg tiene varios orígenes, que los podemos resumir en dos:

-Ensanchamiento debido al instrumento de medida, debido a la falta de monocromaticidad de la radiación y a la divergencia del haz incidente.

-Ensanchamiento debido a la naturaleza del material, fundamentalmente debido al tamaño del dominio de coherencia por debajo de 1000 Å. La anchura a mitad de altura del máximo de difracción puede ser relacionada con el tamaño del dominio de coherencia (o tamaño del cristal, D). Esta expresión, conocida como fórmula de Scherrer, viene dada por:

$$D = \frac{0.9\lambda}{2(\Delta\theta)\cos\theta} \quad (\text{ec.1})$$

En este estudio también se han realizado difractogramas de rayos X a una incidencia denominada rasante, en la cual el haz de RX incide sobre la superficie de la muestra a ángulos de incidencia pequeños ($\alpha_i < 5^\circ$), de esta forma se obtiene información restringida a la superficie de la muestra. Sin embargo en esta configuración hay que considerar ciertos efectos relativos que pueden aparecer como el desdoblamiento del pico de difracción que aparece al emplear elevados ángulos de incidencia elevados y que puede evitarse empleando $\alpha_i < 5^\circ$. Es posible la aparición de picos asociados a reflexiones de Laue [36], los cuales se identifican por su desplazamiento en 2θ igual al doble de la variación del ángulo α_i y por ser picos muy estrechos. Otro efecto que puede producirse es un desplazamiento angular de las señales en 2θ debidos a la refracción al emplearse ángulos de incidencia demasiado bajos. En este caso se aplica una corrección empleándose la expresión (ec.2):

$$\Delta(2\theta) = \alpha_i - \sqrt{\alpha_i^2 - \alpha_c^2} \quad (\text{ec.2})$$

Donde α_c es el ángulo crítico del material a analizar, que depende de su densidad, ρ (g cm⁻³), y de la longitud de onda de los RX empleados en el análisis, λ (Å). Este ángulo, expresado en radianes, puede ser calculado a partir de la ecuación (ec.3):

$$\alpha_c = \sqrt{(2.6 \cdot 10^{-6} \cdot \rho \cdot \lambda^2)} \quad (\text{ec.3})$$

Las medidas empleando esta técnica se han realizado en un difractómetro Siemens D-5000, dotado de un dispositivo de haz paralelo para medidas de incidencia rasante, con monocromador secundario, empleando radiación CuK_α ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) en la configuración θ - 2θ , con una resolución de 0.001° . La resolución del equipo es aproximadamente del 1%, lo cual implica que cuando la concentración de alguna de las fases es de ese orden es posible que no se aprecie en los patrones de difracción. Además, trabajando cerca de este límite los resultados cuantitativos (básicamente la relación proporcional entre la intensidad del máximo y la concentración relativa del compuesto al cual pertenece el máximo) empiezan a no ser del todo fiables. Este equipo es parte de la dotación del Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la Universidad Autónoma de Madrid, a cargo de los técnicos Noemí González y Mario Ramírez.

Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman se basa en el estudio por técnicas interferométricas de las frecuencias de radiación emitidas por un material al incidir sobre este un haz láser, centrándose este estudio en las frecuencias cercanas a la frecuencia del láser usado, como resultado se obtiene información centrada en la calidad cristalina del material. La profundidad de penetración de la radiación láser en el visible es solamente de varias decenas de nm, por lo cual la espectroscopia Raman es un excelente método para realizar una descripción estructural de zonas superficiales de los compuestos y un buen complemento de la información estructural obtenida por difracción de Rayos-X.

La técnica denominada micro-Raman es esencialmente la misma técnica Raman con la salvedad que la fuente de iluminación Laser se dirige a un separador de haz situado en un microscopio. La radiación es enfocada en la muestra por un objetivo (x100, x50, x10), que sirve también para recoger la señal Raman de la muestra, y enviada, a través del separador de haz, al espectrómetro y, por último, al sistema de detección. Los principios básicos de funcionamiento así como las características técnicas vienen ampliamente descritos en la literatura [37].

Las medidas se realizaron con un montaje experimental consistente en un microscopio óptico JSM 6335F, unido a un espectrómetro HRLabRam. La excitación fue obtenida mediante un láser de He-Ne, usando la longitud de onda de 633 nm. Las

medidas se encuadraron en una colaboración con el Dr. Oscar Martínez de la Universidad de Valladolid.

Fluorescencia de Rayos-X con luz sincrotrón

La técnica de caracterización por Fluorescencia de Rayos-X (XRF) consiste en la excitación del material a analizar por un haz de rayos-x intenso y en la medición de las energías e intensidades de los rayos-X emitidos[38,39]. Cuando una muestra es irradiada con rayos-X, dos tipos de procesos pueden ocurrir, fotoionización y dispersión. En el primer caso, el fotón incidente expulsa un electrón del átomo y en el segundo caso un fotón es redireccionado ya sea en un proceso Compton o Rayleigh. Cuando una vacante es creada en el átomo por fotoionización, el estado atómico excitado decae, ya sea por un proceso no radiativo (emisión Auger) ó por fluorescencia. En el caso de la emisión fluorescente, la vacante electrónica es llenada por un electrón de capas más externas y los rayos-X son emitidos con una energía que es única para cada transición electrónica, este proceso permite identificar el átomo emisor. Así una medición de la energía de los rayos-X emitidos identifica el tipo de átomo salvo posibles superposiciones en la señal observada. La medida de la intensidad de un tipo particular de rayos-X fluorescente, es proporcional a la concentración de ese elemento en la muestra. La cuantificación de los elementos a partir de espectro de rayos-X es relativamente directa dado que los procesos de interacción de los rayos x con la materia son bien conocidos y posee una precisión mejor al 1% en los valores de concentraciones obtenidos si son utilizados estándares adecuados.

Las medidas por esta técnica presentadas en esta memoria se encuadraron en una colaboración con el grupo de investigación de la Prof. Gema Martínez-Criado (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble) en la línea ID-22.

Rutherford Back-Scattering (RBS)

Esta técnica de caracterización debe su nombre a Ernest Rutherford, quien en 1911 fue el primero en presentar el concepto de átomos que tienen núcleo. Cuando una muestra se bombardea con un haz de partículas de alta energía la gran mayoría de ellas queda implantada en el material. Esto es así porque el diámetro de núcleo atómico es del orden de 10^{-15} m mientras que el espacio entre los núcleos es del orden de 10^{-10} m. Una

pequeña fracción de las partículas incidentes choca directamente con un núcleo intercambiando energía de forma elástica. De forma que midiendo la energía (canales) y número de iones que se retrodispersan (backscattering) después de colisionar con los átomos cerca de la superficie de la muestra sobre la que se ha hecho incidir los iones. En esta técnica se emplean típicamente iones ligeros, normalmente Helio, de alta energía (1 a 5 MeV) que inciden perpendicularmente en la muestra. El detector de las partículas retrodispersadas se sitúa a casi 180 grados con respecto al haz incidente, registrando la distribución de energías de los iones rebotados en esa dirección.

Además de información composicional esta técnica puede ser empleada para el estudio de la estructura de muestras monocristalinas, mediante la medida en geometría de canalización (Channeling-RBS, RBS/C). En esta geometría los iones empleados se alinean con las “filas” de átomos del monocristal. Una pequeña parte de los iones retrodispersados corresponderán con los primeros átomos de superficie del monocristal sin embargo, la gran mayoría de estos iones no sufrirán procesos de retrodispersión debido a que estos atravesarán el monocristal por los “canales” que forman los átomos en el cristal. Dividiendo los espectros obtenidos en geometría RBS/C entre los espectros obtenidos en geometría aleatoria se obtiene el factor χ , que da cuenta de la calidad cristalográfica de la muestra. Un ejemplo que puede mencionarse sería la señal de un monocristal de silicio con orientación de superficie $\langle 100 \rangle$ que en geometría de canalización se reduce aproximadamente a un 3% de la señal generada en una medida en geometría aleatoria. Por tanto, esta técnica es capaz de brindar una medida cuantitativa de calidad cristalográfica de la muestra analizada. Una revisión detallada de la técnica puede encontrarse en la referencia [40].

Las medidas realizadas con esta técnica fueron realizadas en el Tandem Laboratory (Universidad de Uppsala) bajo la supervisión del Dr. Jens Jensen.

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica permite la obtención imágenes y contornos de composición de gran resolución en materiales tanto orgánicos como inorgánicos[41]. En comparación con las microscopias ópticas, la luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y, en caso de ser necesario, las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto.

Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra, escaneado, con un haz muy concentrado de electrones. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel de la imagen. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos más allá de 100.000x, que al contrario que los microscopios electrónicos de transmisión o los microscopios ópticos, produce imágenes con una gran profundidad de campo, lo que ayuda a la interpretación de imágenes realistas de la superficie del objeto. El haz de electrones puede inducir el salto de electrones profundos de los átomos del material, generándose una emisión característica de RX. Estos RX pueden ser analizados para determinar la abundancia de un elemento en la muestra mediante la técnica de espectroscopia de RX dispersados (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS).

Estas medidas se realizaron en el Centro de Microscopía Electrónica y Citometría de la Universidad Complutense de Madrid, en las instalaciones de sala limpia del Ångström Laboratory, en el servicio de microscopía electrónica de la universidad Autónoma de Madrid y del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, con la ayuda de los técnicos J.L. Baldonado, Isidoro Poveda y Andrés Varela. Los equipos utilizados han sido Microscopios Electrónicos de Barrido modelos JM-6400 de la compañía JEOL, LEO-1550, Philips XL30 SFEG y Feith.

Microscopia de Fuerzas Atómicas (AFM) y Magnéticas (MFM)

Para caracterizaciones de la morfología superficial de las nanoestructuras generadas, se ha utilizado las imágenes obtenidas mediante un Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM)[42, 43].

En general estos sistemas se componen de una punta, normalmente con forma piramidal y de tamaño micrométrico, que se sitúa en un extremo de una micropalanca sobre la que se focaliza un haz láser. Gran parte de la luz láser se refleja en la micropalanca y se detecta mediante un conjunto de microdiodos que al menos poseen dos sectores (uno superior y otro inferior).

Las medidas se pueden hacer en modo estático o dinámico. En nuestro trabajo se ha utilizado el segundo ellos. Éste requiere que la punta esté vibrando a su frecuencia de resonancia. Cuando la punta y la muestra están próximas (en nuestro caso alrededor de 5 nm), el gradiente de fuerza modifica la frecuencia de resonancia del sistema oscilante, y esto se detecta analizando la señal proveniente de los fotodiodos con la ayuda de un amplificador síncrono (“lock.in”). Finalmente, la modificación en el gradiente de fuerza se transforma en una imagen de la topografía superficial de la muestra.

En el caso de las interacciones de largo alcance (magnéticas y electroestáticas), el corrimiento en frecuencia es proporcional al gradiente de fuerza medido a mayores distancias punta-muestra. Si se utiliza el modo retraza la punta realiza dos barridos (escaneos) de la superficie. Durante el primer escaneo se registra la topografía de la muestra y otras señales (fase, amplitud o frecuencia). El segundo escaneo se realiza a varios nm de la superficie y está destinado a la adquisición las interacciones de largo alcance, en particular la señal magnética. Para la obtención de la imagen en no-contacto se usa un ciclo de bloqueo de fase ó PLL por sus siglas en inglés (Phase Locked Loop).

Con el objetivo de comprobar la posible existencia de señales magnéticas asociadas a la implantación local de ^{56}Fe en TiO_2 se realizaron medidas mediante MFM. El sistema y el modo de medida es el mismo que el del AFM pero en esta situación se necesitan puntas recubiertas con una capa de material ferromagnético de entre 15 y 150 nm de espesor[44, 45]. Se han utilizado puntas con bajo momento magnético con la intención de modificar lo menos posible la estructura de dominios original de la muestra. Las imágenes topográficas fueron obtenidas en modo no-contacto registrándose varias señales simultáneamente (amplitud, y corrimiento en fase y frecuencia). Las puntas magnéticas usadas fueron suministradas por Nanosensors, recubiertas con Co/Cr. Estas puntas fueron magnetizadas a lo largo del eje de la punta, perpendiculares a la superficie antes de cada medida.

Debido a la existencia de distintas fuerzas entre la punta y la muestra, y dado que el interés se centró en medir las interacciones de origen magnético, debemos suprimir el resto de ellas. Para conseguirlo, es necesario cumplir dos requisitos:

- Trabajar con distancias entre punta y muestra superiores a 20 nm. De este modo, nos aseguramos de que la fuerza magnética predomina sobre las fuerzas de Van der Waals, que decaen rápidamente con la distancia.

- Conectando eléctricamente a potencial cero tanto la punta como la muestra. Con ello, hemos descartado la interacción electrostática que se manifiesta en el mismo rango que la magnética.

Las imágenes tanto de AFM como MFM han sido realizadas en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid usando un microscopio modelo Dulcinea (Nanotec) por la Dra. A. Asenjo y su estudiante de doctorado M. Jaafar[42,43,46].

Sistema Superconductor de Interferencia Cuántica (SQUID)

Para el estudio del comportamiento magnético de las muestras a diferentes temperaturas se han medido los ciclos de histéresis en un rango desde 4 a 300 K en un SQUID.

El magnetómetro tipo SQUID es el modelo 5S de la compañía Quantum Design MPMS ("Magnetic Property Measurement System"). El MPMS es un instrumento analítico configurado específicamente para el estudio de la imanación (M) y susceptibilidad (c) de pequeñas muestras experimentales sobre un amplio rango de temperaturas (de 1.7 K a 300 K habitualmente) y campos magnéticos (de 5 T a -5 T usualmente).

El dispositivo SQUID presenta un anillo superconductor cerrado, con una o dos uniones Josephson y a lo largo de cuyo recorrido circula una corriente eléctrica. La unión Josephson se trata de un sistema que funciona según el efecto túnel propuesto en 1962 por B.D. Josephson[47], el cual es sensible a cambios de estado en el transcurso de unos pocos picosegundos y por lo cual es apto para la observación directa de efectos electrodinámicos cuánticos. En su caso esta unión sirve como patrón primario de calibración de un voltaje, cuyo origen se hallaría en la cuantización del flujo magnético en el interior del anillo superconductor. Éste cuanto, a su vez recibe el nombre de fluxón y su valor es de $2.07 \times 10^{-7} \text{ Gcm}^{-2}$. En consecuencia, es posible evaluar variaciones de campo magnético tan pequeñas como de 10^{-15} T (10^{-11} Oe) sobre valores absolutos de campo magnético de hasta 7 T. El SQUID mide el flujo magnético generado por un momento magnético y tiene una resolución nominal del orden de 10^{-8} T , sin embargo, dependiendo de la calidad de la electrónica, el límite real de resolución del SQUID es del orden de 10^{-5} e.m.u.. Cualquier medida en un rango inferior no es fiable.

El sistema se compone de:

Capítulo II: Materiales y Métodos

- Un contenedor o “dewar” de helio líquido (56 litros de capacidad).
- Una sonda criogénica integrada por un imán superconductor de 5.5 Tesla (55000 Oe) con un sistema de detección SQUID y por un sistema de control de temperatura de alto rendimiento para las medidas sobre un rango de temperaturas entre 1.7 y 400 Kelvin.
 - Sobre el módulo de control de temperatura se halla ubicado el mecanismo de soporte de la muestra al cual es posible acoplar tres tipos diferentes de varillas rígidas de montaje de muestras.
 - La consola de control electrónico esta constituida por un Controlador MPMS Modelo 1822 y un Puente R/G Modelo 1802.
 - Además incorpora un sistema de control de gas helio, una bomba de vacío, una fuente de corriente eléctrica para el imán superconductor y un marcapasos controlador del transporte de la muestra.
 - Un ordenador proporciona el control automático y la recogida de datos con la ayuda de una base programática denominada MultiVu MPMS.

El equipo se encuentra en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid bajo la supervisión de la Prof. M^a del Mar García Hernández.

Referencias:

1. A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch and U. Gösele, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17, 1428 (1999).
2. H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao and T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.*, 71, 2770-2772 (1997).
3. David Navas Otero, *Fabricación y Caracterización de Arreglos de Nanohilos Magnéticos en Películas Nanoporosas de Alúmina Anódica*, Universidad Autónoma de Madrid, 2006.
4. F. Keller, M.S. Hunter and D.L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, 100, 411-419 (1953).
5. J.P. O'Sullivan and G.C. Wood, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 317, 511-543 (1970).
7. K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gösele, S.F. Fisher and H. Kronmüller, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 1360-1362 (2001).
8. H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, 268, 1466-1468 (1995).
9. K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gösele, S.F. Fisher and H. Kronmüller, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 1360-1362 (2001).
10. M. Vázquez, K. Pirota, M. Hernández-Vélez, V.M. Prida, D. Navas, R. Sanz, F. Batallán, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 6642.
11. R. Stengl, T. Tan, U. Gösele. *Jap. J. Appl. Phys.* 28, 1735, (1989)
12. R.C. Furneaux, W.R. Rigby y A.P. Davidson, *Nature*, 337, 147-149 (1989).
13. G. R. Lumpkin, K. L. Smith, M. G. Blackford, B. S. Thomas, and K. R. Whittle, *Phys. Rev. B* 77, 214201 (2008).
14. Y. Zhang, H.J. Whitlow, T. Winzell, I.F.. Bubb, T. Sajavaara, J. Jokinen, K. Arstila, J. Keinonen, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* vol. 149, p. 477-489 1999.
15. K. Awazu, X. Wang, M. Fujimaki, T. Komatsubara, T. Ikeda, Y. Ohki, *J. Appl. Phys.* 100, 044308 (2006).
16. K. Nomura, T. Nakanishi, Y. Nagasawa, Y. Ohki, K. Awazu, M. Fujimaki, N. Kobayashi, S. Ishii, K. Shima. *Phys. Rev. B.* 68, 064106 (2003).
17. A. Razpet, G. Possnert, A. Johansson, A. Hallen, K. Hjort. *Nucl. Instr. and Meth. B* 222, 593-600 (2004).
18. A. Razpet, A. Johansson, G. Possnert, M. Skupinski, A. Hallén, Klas Hjort: *J. App. Phys.* 97, 044310 (2005).
19. www.srim.org

20. B.S. Richards, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 79, 369 (2003).
21. T. van Dillen, E. van der Giessen, P. R. Onck, A. Polman. *Phys. Rev. B* 74, 132103 (2006).
22. T. van Dillen, E. Snoeks, W. Fukarek, C. M. van Kats, K. P. Velikov, A. van Blaaderen, A. Polman. *Nucl. Instr. Meth. B.* 175-177 (2001) 350
23. J.C. Cheang-Wong, U. Morales, A. Oliver, L. Rodríguez-Fernández, J. Rickards, *Nucl. Instr. Meth. B.* 242 (2006) 452.
24. M. Nakamura, S. Nigo, N. Kishimoto. “Spatial Control of Nano-particles by Masked Ion Implantation Using Anodic Porous Alumina” (MRS-J Symposium, Dec. 9, 2007) Comunicación oral.
25. D.H. Fan, G. Q. Ding, W.Z. Shen, M.J. Zheng. *Microporous and Mesoporous Materials*, 100, 154-159 (2006).
26. J. Choi, Y.Luo, R. B. Wehrsohn, R. Hillebrand, J. Schilling, U. Gösele. *J. Appl. Phys.* 97, 4757 (2003).
27. P. P Mardovich, A. N. Govyadimov, N. I. Mukhurov, *J. Membranes Sci* 98, 131 (1995).
28. R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang, M. J. Callahan. *Phys. Rev. B* 75, 165202 (2007).
29. T. Monteiro, C. Boemare, M. J. Soares, E. Rita, E. Alves. *J. Appl. Phys.*, 93, 8995 (2003).
30. S. Graubner, C. Neumann, N. Volbers, B. K. Meyer, J. Blasing, A. Krost. *Appl. Phys. Lett.*, 90, 042103 (2007).
31. J. M. Martín Pacheco. *Implantación iónica en InP para aplicaciones en dispositivos*. Universidad Complutense de Madrid 1994.
32. B. Molnar, G. Kelner, GR. Ramseyer, G.H. Morrison y SC. Shatas, *Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 27*, 129 (1984).
33. M. V Rao, *IEEE Trans. Electron Devices* 39, J60 (1992).
34. E. Roozeboom, “*Rapid Thermal Processing Science and Technology*, R.B. Fair, ed. Academic Press (Londres, 1993).
35. B.D. Cullity, “*Elements of X-Ray Diffraction*”, Editorial Addison Wesley London (1978)
36. R.A. Vaia, M.S. Weathers W.A. Basset, *Powder Diffracton*, 9, 44 (1994).
37. J.D. Loudon, “*Practical Raman Spectroscopy*”, Eds. D.J. Gardiner, P.R. Graves, Springer-Verlag, Berlin, 1989.

38. R. E. Van Grieken and A. Markowicz, Handbook of X-Ray Spectrometry: methods and techniques, Marcel Dekker, New York (1993).
39. G. R. Lachance, F. Claisse, Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis: Theory and Application, John Wiley & Sons Ltd. (1995).
40. J.R. Tesmer and M. Nastasi (eds.) "Handbook of Modern Ion Beam Analysis". Materials Research Society, Pittsburg, 1995.
42. R. González, R. Pareja, C. Ballesteros, "Microscopía Electrónica", Eudema Universidad (1991).
43. Roland Wiesendanger "Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications", Cambridge University Press, 1994.
44. W.W. Webb, IEEE Trans. Mag. 8, 1 (1972).
45. M. R. Freeman, et al. Science 294, 1484 (2001). / R. García, R. Pérez "Dynamic Atomic force Microscopy methods" surface science reports 47, 197 (2002).
46. M. Jaafar. "Procesos de Imanación en la nanoescala mediante microscopía de fuerzas magnéticas". Universidad Autónoma de Madrid (2009).
47. B.D. Josephson, Phys. Lett. 1, 251(1962).

III. Resultados y Discusión

III.1- Nanoestructuras en Rutilo mediante iones Br de MeV.

En esta sección se presentarán y discutirán los resultados específicos obtenidos en la nanoestructuración de substratos monocristalinos de Rutilo mediante irradiación de iones pesados rápidos.

Como se mencionó en la sección II.1.2 dependiendo de la energía que deposite el ión mediante interacciones con los electrones de los átomos del material, podrá producirse una traza latente de material dañado susceptible de ser disuelto químicamente, de un radio dependiente de la energía depositada. Sin embargo el umbral de energía para un volumen susceptible de ser atacado puede variar si las trazas latentes se superponen[1,2]. Con el objetivo de comprobar el poder de daño mediante iones con energías menores a las reportadas anteriormente en el Rutilo mediante trazas superpuestas, se realizó el estudio de los valores umbrales de energía y fluencia, necesarias para inducir un daño soluble[3], continuo en volumen para un monocristal con orientación determinada en superficie, en este caso, la $\langle 100 \rangle$. La estrategia seguida para conocer estos valores umbral, consistió en el estudio de la variación del daño generado en función de la fluencia aplicada, manteniendo una la energía de irradiación constante.

En primer lugar, mediante CRBS se estudiaron muestras de Rutilo con orientación superficial $\langle 100 \rangle$ irradiadas con iones con una energía de 13 MeV y distintas fluencias, figura 1.

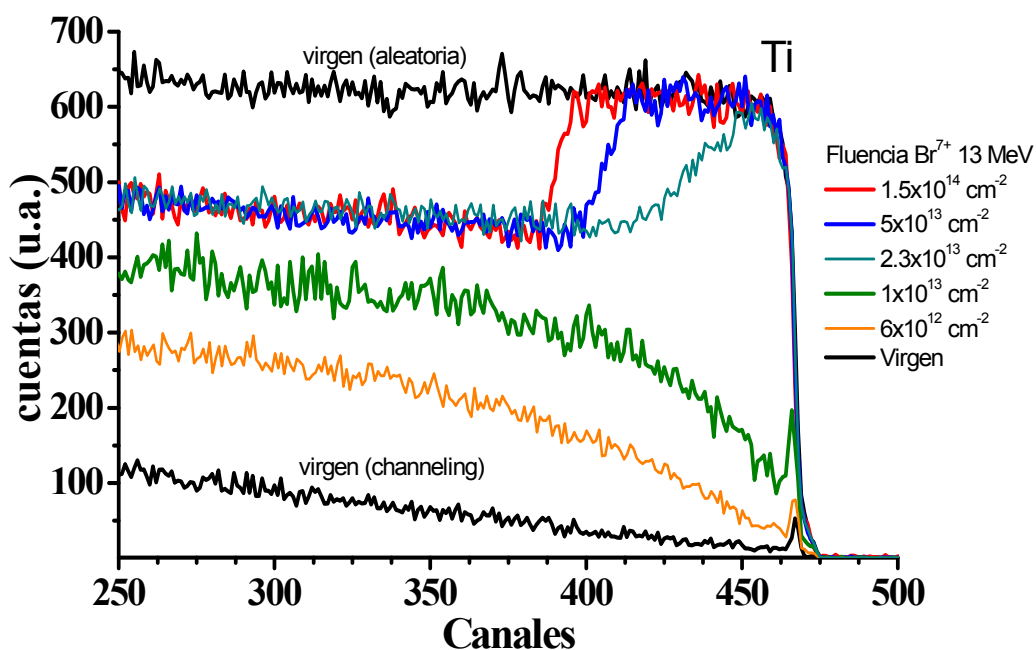


Figura 1. Medidas de CRBS de muestras irradiadas con iones Br 13 MeV con distintas fluencias.

Para el análisis la evolución de los daños en la estructura cristalográfica del Rutilo se estudió la evolución específica de la señal de los átomos de Ti, tomándose como referencia las señales localizadas en el canal 470 en los espectros correspondientes en geometría channeling y en geometría aleatoria (muestra virgen). En el espectro de las muestras irradiadas hasta una fluencia de $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, el número de iones retrodispersados por los átomos de Ti aumenta en comparación con los de la muestra virgen en geometría channeling. Este hecho implica, que la irradiación genera daño en la estructura monocristalina del Rutilo pero sin llegar a una amorfización completa en el volumen afectado ($\chi=31\%$). Para las muestras irradiadas a partir de una fluencia de $2.3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ el número de iones retrodispersados por los átomos de Ti llega al mismo nivel que el registrado para la muestra virgen en geometría aleatoria hasta el canal 414, produciéndose una reducción suave en la señal hasta el canal 385. Sin embargo, si comparamos el espectro para la muestra radiada hasta una fluencia de $1.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ se aprecia una transición abrupta en el canal 385 desde el nivel de amorfización completa, siendo esta transición indicativa de un cambio en la calidad cristalográfica del substrato. El volumen amorfizado en la muestra irradiada hasta $1.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ está bien delimitado con una frontera entre zona amorfa y cristalina estrecha. Sin embargo, y como se deduce de los espectros para la muestra irradiada con fluencias de $2.3 \cdot 10^{13}$ y $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, las zonas de transición entre volúmenes estrictamente amorfos y volúmenes cristalinos, es mas progresiva. De este análisis se desprende un grado de amorfización creciente dependiendo de la fluencia usada. Para calcular los valores concretos de la profundidad a la que llegan los daños producidos por la irradiación es necesaria una estimación precisa de las densidades atómicas del material.

Dado que la densidad del Rutilo es la más alta de los polimorfos del TiO₂ la densidad de este puede variar de manera continua desde su valor máximo (4.25 g cm^{-3}) hasta el mínimo reportado de la fase amorfa (2.4 g cm^{-3})[4,5]. Por esta razón se decidió utilizar medidas de reflectancia para realizar una estimación de la profundidad máxima a la que llegaba el volumen amorfo.

Los resultados de reflectancia de las mismas muestras examinadas por RBS presentan variaciones muy significativas en sus espectros (figura 2). Para una fluencia de irradiación de $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ puede observarse una ligera disminución en la reflectancia total de las muestras, comparadas con las muestras vírgenes. Sin embargo en las muestras irradiadas con fluencias de $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ se detectaron indicios de bandas de interferencia,

aunque no es posible definir de manera precisa la situación de sus máximos y mínimos. Para las muestras irradiadas con una fluencia de $1.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ aparecen el mismo tipo de bandas.

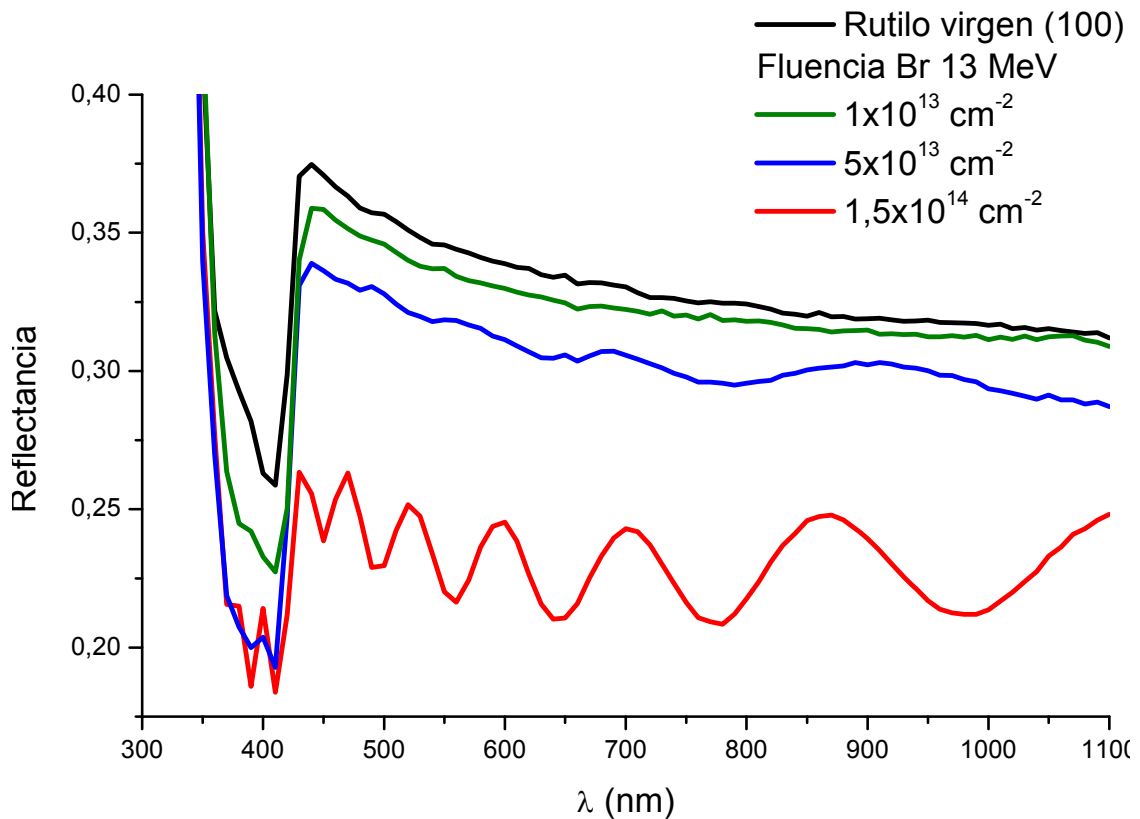


Figura 2. Espectros de reflectancia característicos de muestras de Rutilo vírgenes e irradiadas con iones Br a una energía de 13 MeV a fluencias de $1 \cdot 10^{13}$, $5 \cdot 10^{13}$, $1,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

Este mismo tipo de medidas se realizaron con muestras de Rutilo de idénticas características pero irradiadas con iones Br^{7+} de 25 MeV con fluencias comprendidas entre los $6 \cdot 10^{12}$ y 10^{14} cm^{-2} . Los espectros resultantes de las medidas de reflectancia se muestran en la figura 3, encontrándose una disminución de la señal con el aumento de la fluencia hasta $3,6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Sin embargo, para las muestras irradiadas con una fluencia de 10^{14} cm^{-2} pueden apreciarse bandas de interferencia.

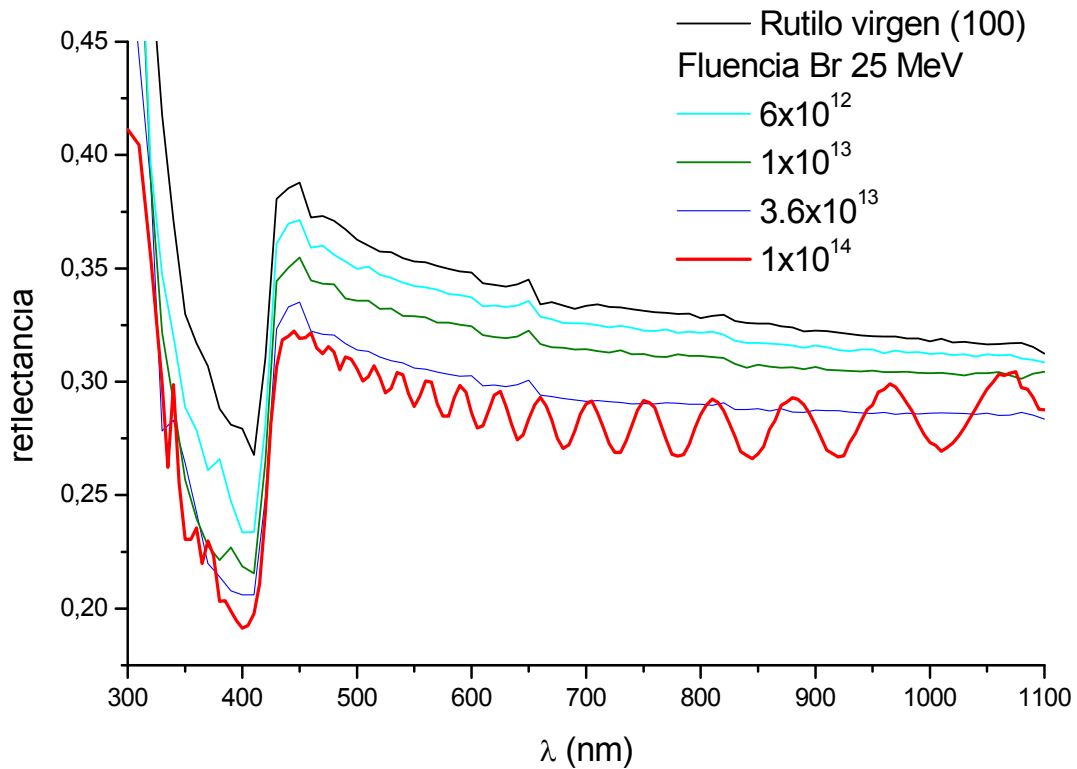


Figura 3. Espectros de reflectancia típicos de muestras irradiadas con iones Br a una energía de 25 MeV a fluencias de $6 \cdot 10^{12}$, $1 \cdot 10^{13}$, $3.6 \cdot 10^{13}$, $1 \cdot 10^{14}$ cm⁻².

Para el análisis de estos espectros se partió de la hipótesis que las muestras que presentan un patrón de bandas interferenciales bien definidas poseen un volumen dañado amorfo, homogéneo y continuo, por tanto se pueden tratar como láminas delgadas con un índice de refracción bien definido en función de la longitud de onda de la luz incidente, $n(\lambda)$. Al mismo tiempo, se acepta que los grosores de las láminas amorfas son distintos para cada energía de irradiación empleada. Estas láminas delgadas amorfas están situadas sobre un substrato de Rutilo cristalino en el que la inclusión de iones Br no ha afectado sus propiedades ópticas de manera apreciable. Bajo estas condiciones ideales, es posible aplicar la teoría de interferencia de rayos en láminas delgadas continuas, en el caso de una lámina de grosor finito y otra infinita, usando la aproximación de dos ondas[6] a incidencia normal. Para estos cálculos se aplicaron $n(\lambda)$, recogidos en la literatura [7] para el TiO₂ amorfo (lámina finita) y Rutilo monocristalino (lámina infinita). El algoritmo ajusta como variables los grosores de las láminas, empleando los índices de refracción, y las posiciones de máximos y mínimos interferenciales como parámetros. De esta forma se obtienen los valores de espesor de material amorfizado para cada caso concreto:

CapituloIII: Resultados y Discusión

Tipo de ión	fluencia	profundidad
Br ⁷⁺ 13 MeV	$1.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	780±6 nm
Br ⁷⁺ 25 MeV	10^{14} cm^{-2}	2350±37 nm

Uniendo los resultados de la caracterización RBS y óptica es posible afirmar que los monocristales de Rutilo con orientación en superficie (100) irradiados con iones Br de 13 y 25 MeV y con fluencias aplicadas entre $5 \cdot 10^{13}$ y 10^{14} cm^{-2} producen un efecto de amorfización homogéneo en volúmenes continuos. En esta afirmación se admite que los indicios de señales bandas de interferencia en las muestras irradiadas con iones Br 13 MeV y fluencias de $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ indican que el volumen amorfizado es cuasi-continuo.

Con los resultados anteriores para irradiaciones de superficies continuas de Rutilo con orientación de superficie $\langle 100 \rangle$, se procedió a estudiar el efecto de irradiaciones y ataque sobre monocristales con distinta orientación cristalográfica con iones Br de energías de 8.5, 13, 20 y 25 MeV a través de rejillas TEM. En estos casos únicamente se estudiaron las profundidades que alcanzaban los volúmenes disueltos por el ataque ácido respecto a la superficie original. La fluencias aplicadas para las irradiaciones se situaron por encima de $8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ siendo este un valor intermedio entre los valores de $5 \cdot 10^{13}$ y 10^{14} cm^{-2} obtenidos en el estudio anterior. Las estructuras generadas tras el ataque ácido fueron examinadas por SEM tanto en perspectiva cenital como en corte transversal. Algunas de estas imágenes características se muestran en las figuras 4 y 5.

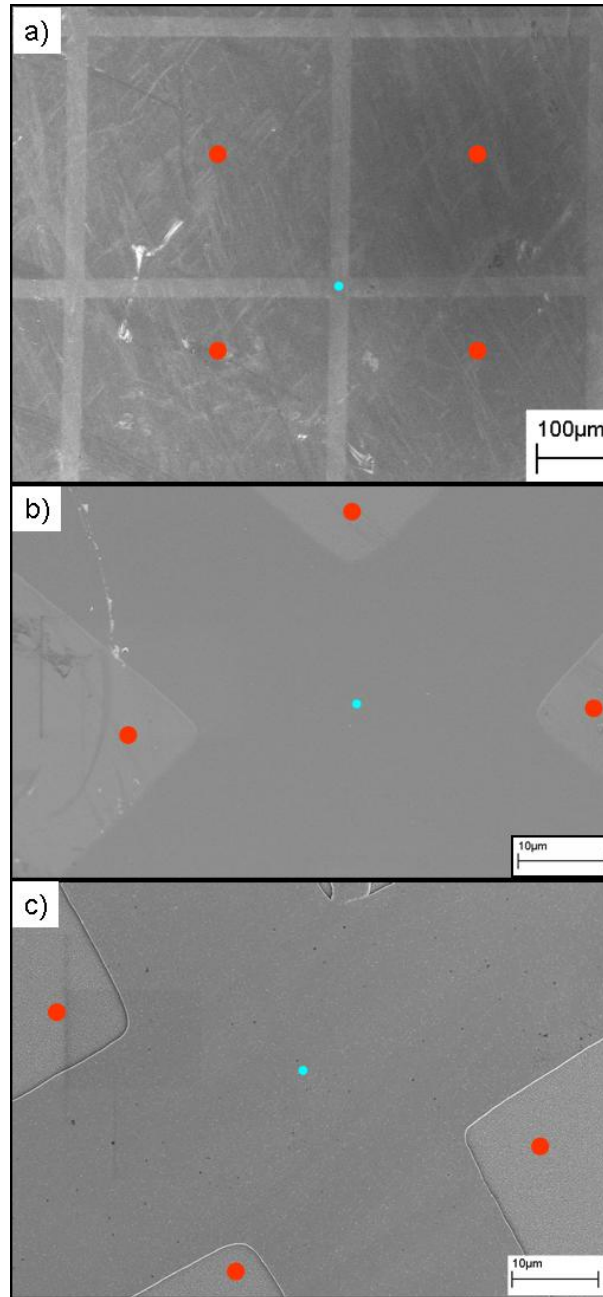


Figura 4. Imágenes en vista cenital de muestra irradiadas (Br^{7+} 13 MeV, $8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) a través de rejillas TEM. Los puntos rojos marcan las zonas irradiadas y los puntos azules las zonas sin irradiar. a) Antes del ataque químico b) Imagen ampliada de a) y c) Tras el ataque químico.

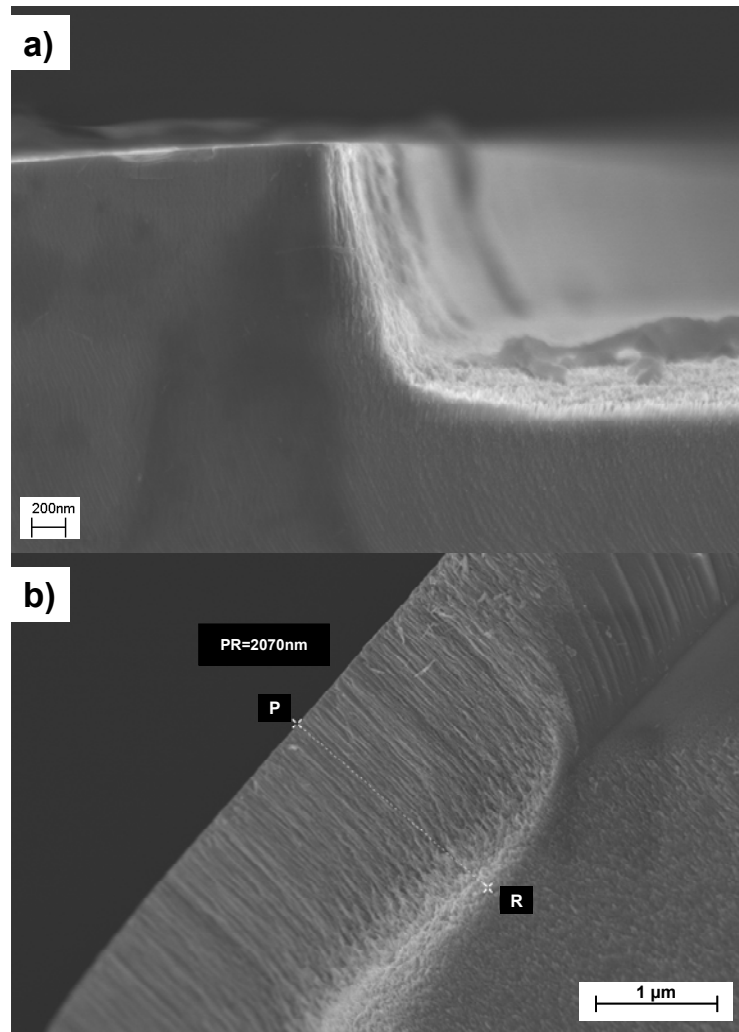


Figura 5. Imágenes de corte transversal me muestras irradiadas a través de rejillas TEM. a) 20 MeV y b) 25 MeV .Nótese que las imágenes están tomadas con una perspectiva de 30°.

Los resultados obtenidos mediante SEM de los cortes transversales de muestras irradiadas a través de máscaras TEM y atacadas con HF muestran una relación de profundidades dependiente de la energía empleada (figura 6), pero no de la orientación cristalográfica[2].

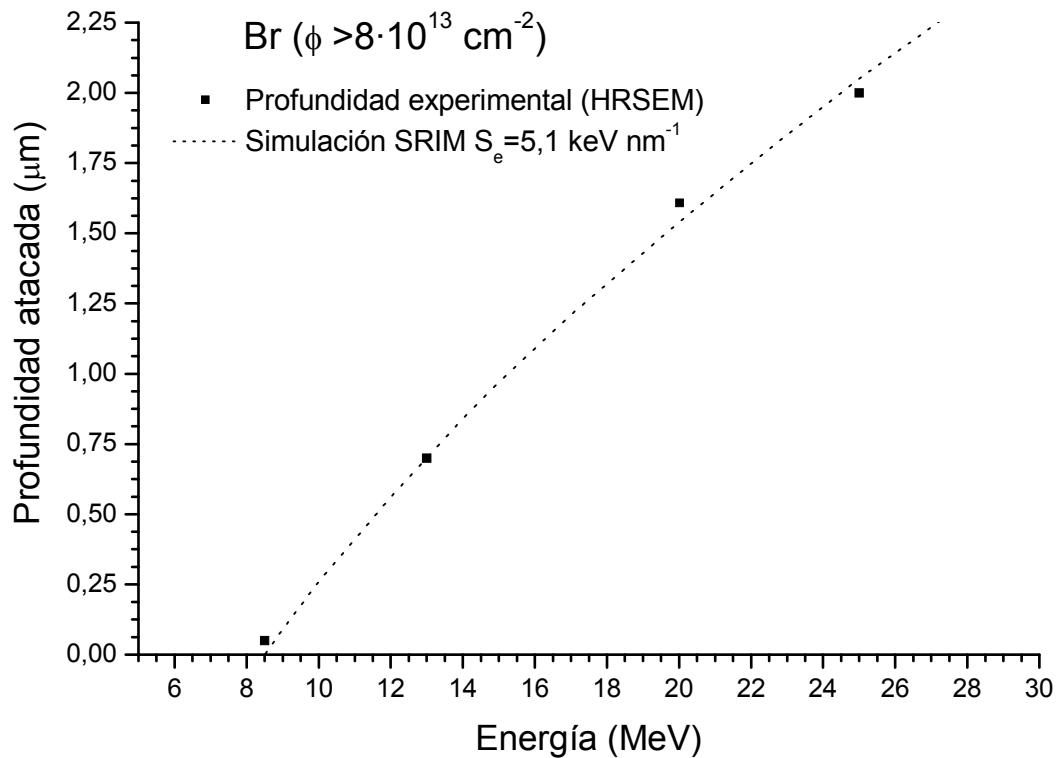


Figura 6. Profundidad obtenida en función de la energía empleada. La línea de puntos marca la simulación SRIM para un valor umbral de $S_e = 5,1 \text{ keV nm}^{-1}$.

Con estos valores de profundidad de volumen disuelto en función de la energía inicial de los iones, fue posible calcular los valores de S_e umbral para realizar el ataque ácido. Para ello se asociaron los valores de pérdida de energía de los iones en el Rutilo con la profundidad de los volúmenes disueltos, mediante una simulación empleando código SRIM[8]. Como resultado se obtuvo un valor de $5,1 \text{ keV nm}^{-1}$ (figura 6) el cual es significativamente menor que el obtenido con iones más energéticos por Nomura y colaboradores [2] ($6,2 \text{ KeV nm}^{-1}$). En la figura 7 se representan los valores obtenidos de profundidad por los citados autores (restringidos a iones Br y usando los mismos algoritmos) frente a los resultados aquí expuestos, junto a las simulaciones realizadas con los valores propuestos de S_e umbral (figura 7). De esta comparación se extrae que los resultados obtenidos de profundidad de volumen disuelto hasta una energía inicial de los iones Br de 50 MeV concuerdan de manera más precisa para un valor de S_e umbral de $5,1 \text{ keV nm}^{-1}$. Sin embargo, la extrapolación hacia energías más elevadas no muestra un ajuste aceptable con el valor propuesto de $5,1 \text{ keV nm}^{-1}$, ya que presentan una desviación aproximada de 500 nm frente al valor experimental reportado.

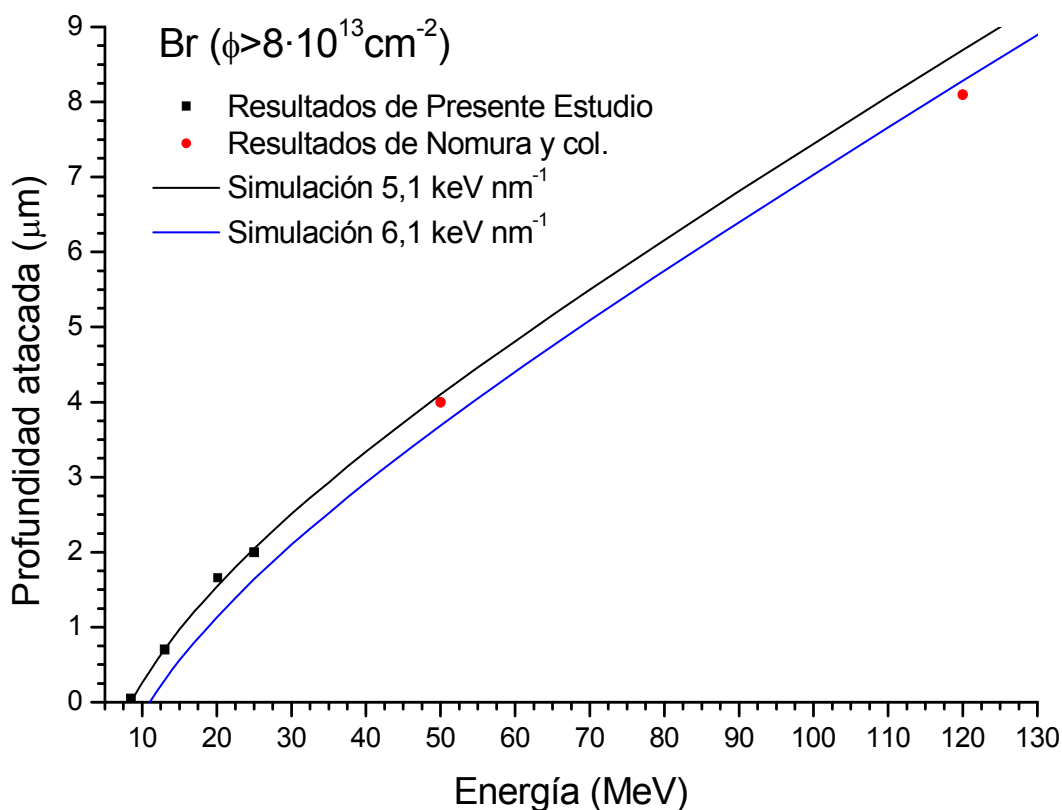


Figura 6: Comparación de resultados obtenidos por el grupo de Nomura y los resultados aquí presentados.

Aunque los resultados a altas energías no se corresponden al valor umbral obtenido de S_e , la aproximación obtenida en los rangos de energía usados para la generación de nanoestructuras ($\leq 25 \text{ MeV}$) se puede considerar como válida, teniendo en cuenta que la fluencia necesaria para obtener un volumen con profundidad máxima atacable muestra una dependencia clara de la energía[2,9]. Esta dependencia, junto a los valores umbral de S_e superiores obtenidos en los trabajos anteriores, detectados tanto en experimentos de generación de trazas aisladas[1], como en superposición de estas[2] donde la fluencia umbral reportada empleando iones Cu 84 MeV es de $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, casi un orden de magnitud por debajo del umbral detectado en nuestras condiciones, respalda el hecho de que la energía de los iones define la profundidad máxima atacable y la fluencia aplicada la superficie en la que el daño se genera de forma continua. Por otra parte, no se puede excluir la posibilidad de un efecto similar al encontrado en LiNbO_3 [10-11] en el que también contribuyan las colisiones nucleares. Para una completa respuesta a esta cuestión se debería realizar un estudio sistemático con distintos rangos energéticos de iones, lo que escapa del ámbito de esta tesis doctoral.

A continuación se discutirán los resultados obtenidos con las muestras irradiadas con MAA como máscaras.

Tras la irradiación y el ataque ácido las superficies de las muestras fueron examinadas mediante SEM, revelándose la estructura porosa esperada. Las estructuras porosas sobre las superficies de Rutilo presentaron una replica fiel (Figuras 10, 13,14,15) de la morfología de las MAA usadas como máscaras (Cap. II Tabla 3). En la figura 10 y 11 se muestran las superficies nanoestructuradas generadas mediante el empleo como máscaras de MAAs de 70 y 380 nm de diámetro de poro y 105 y 450 nm de distancia entre poros respectivamente e irradiadas con Br^{7+} de 25 MeV. Estas superficies no presentaron diferencias significativas en función de la orientación cristalográfica de superficie del substrato de Rutilo.

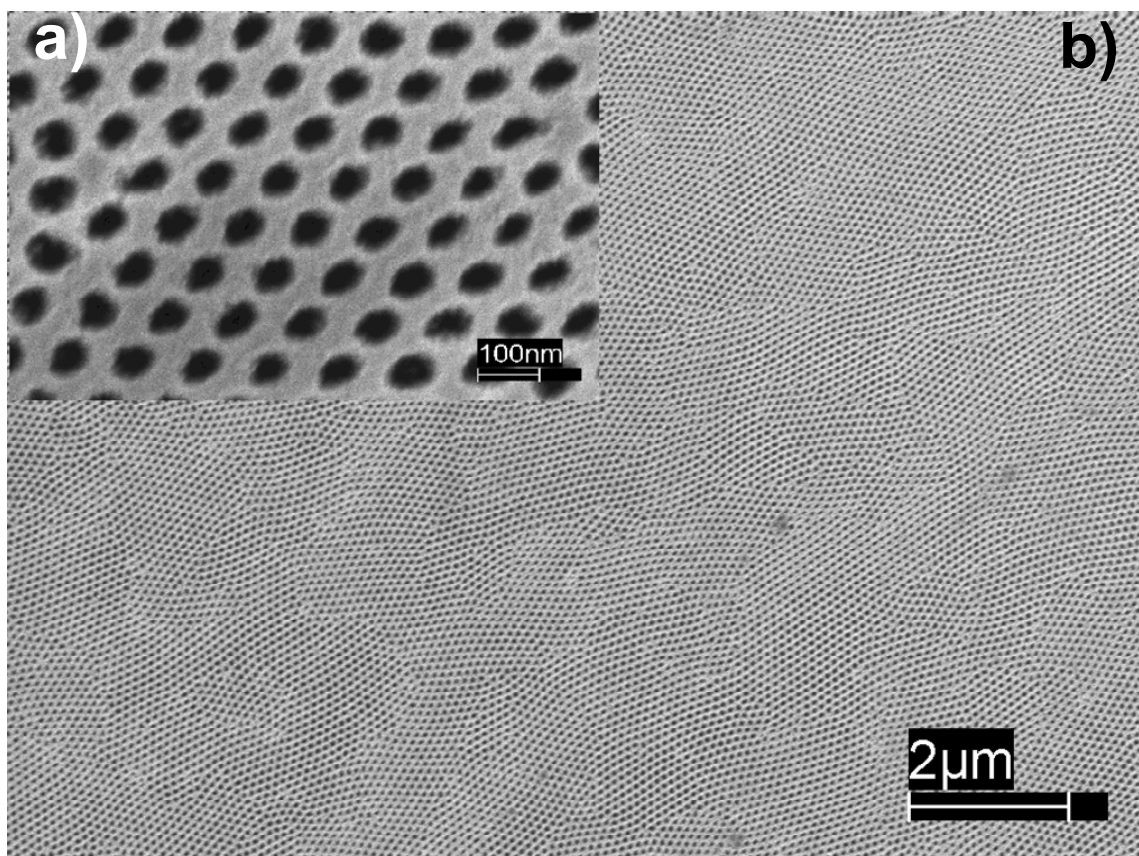


Figura 10: Superficie nanoestructurada de Rutilo $\langle 110 \rangle$ obtenida por una irradiación de iones Br^{7+} de 25 MeV hasta una fluencia de $8 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-2}$ y atacada con HF a) detalle de los poros b) vista general.

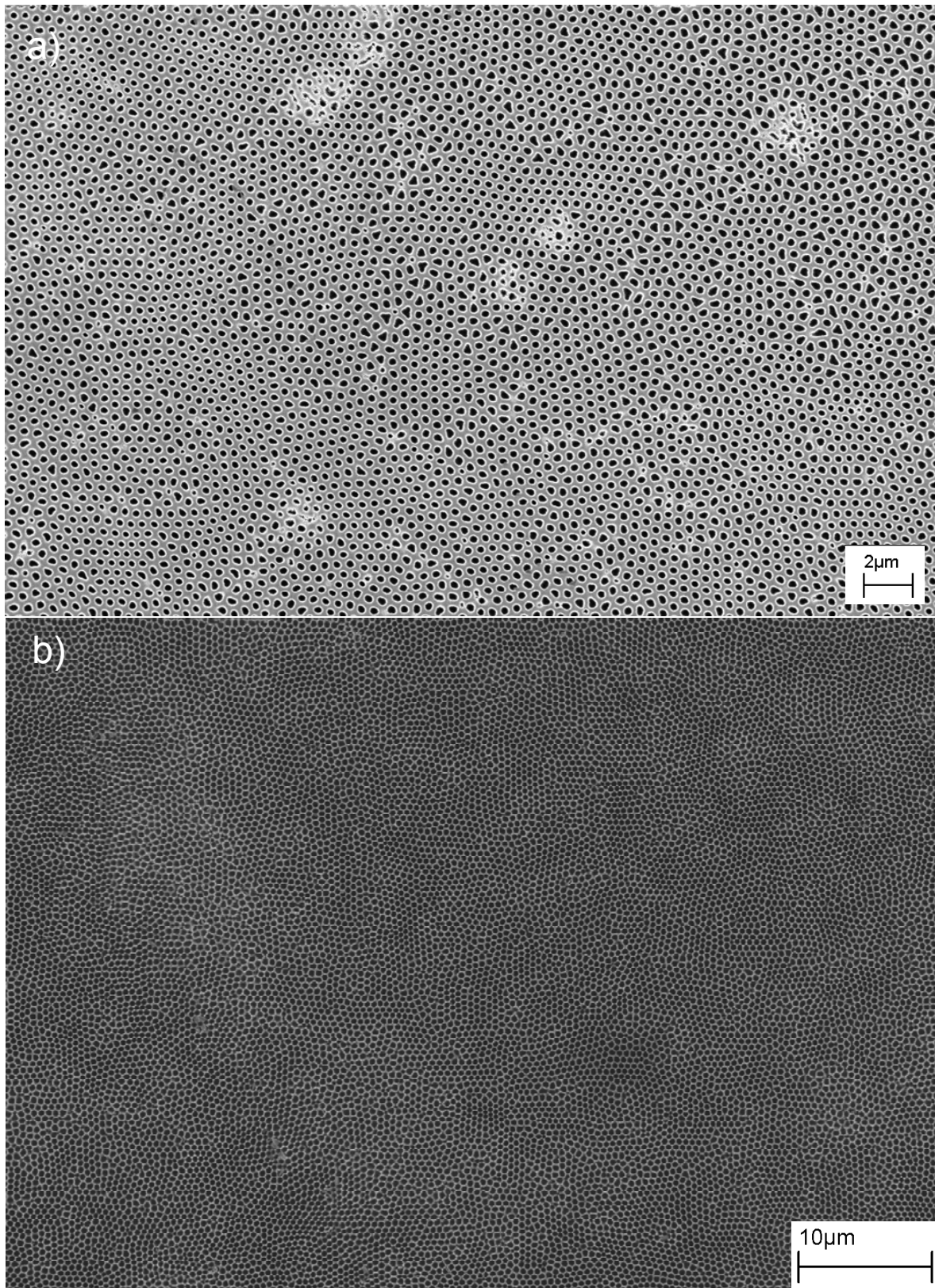


Figura 10: Superficie nanoestructurada de Rutilo $\langle 100 \rangle$ obtenida por una irradiación de iones Br^{7+} 25 MeV con una fluencia de $8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ a través de MAA con $D=450 \text{ nm}$ y a) $d=265$ y b) $d=380 \text{ nm}$, atacadas con HF.

Por medio de medidas de AFM fue posible comparar la rugosidad cuadrática media (RMS) inicial del sustrato virgen (0.69 nm) con la rugosidad final de la superficie entre poros. Esta rugosidad entre poros presentó valores medios de 1.1 nm para las muestras irradiadas bajo máscaras de 2 μm de grosor y de 0.6 nm para las irradiadas con máscaras de 3 μm de grosor, ver figuras 11 y 12.

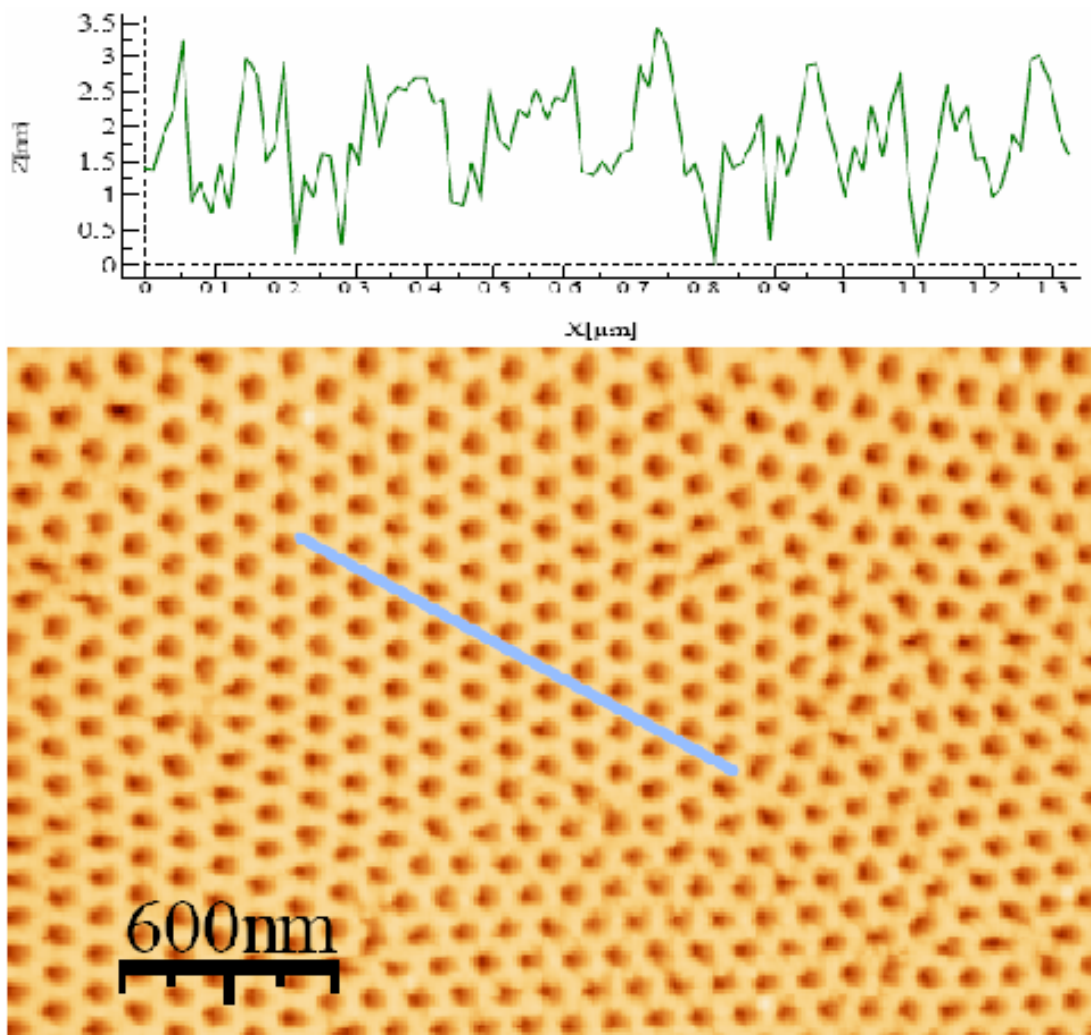


Figura 11: Imagen AFM de una muestra irradiada a través de máscara de 70 nm de diámetro de poro y 2 μm de grosor con iones Br^{7+} de 25 MeV y fluencia $8 \cdot 10^{13}$. El perfil de superficie de la línea azul se muestra en la parte superior

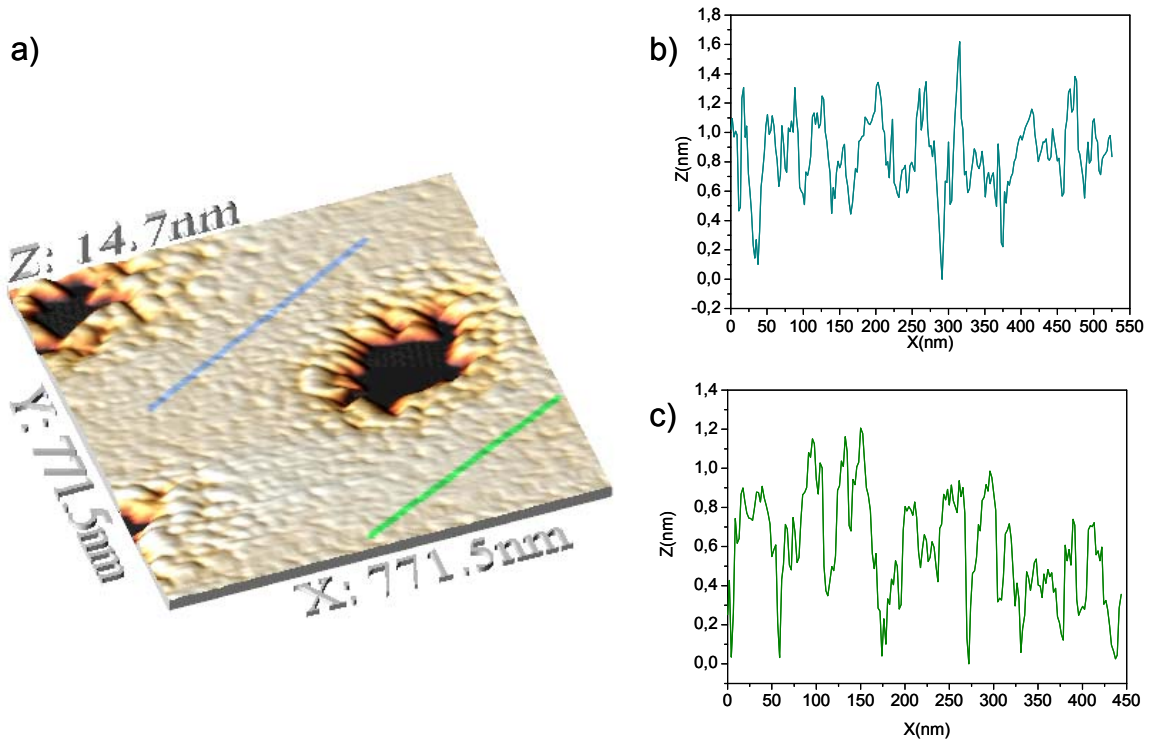


Figura 12: Imágenes AFM detallada de zona no afectada por la irradiación de muestra irradiada a través de máscara de 265 nm de diámetro de poro y 3 μm de grosor con iones Br^{7+} 25 MeV y fluencia $1 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$. a) Vista general. b) y c) Perfiles de alturas de líneas azul y verde en a).

La profundidad de los nanoporos generados fue medida mediante el examen de las imágenes obtenidas de los cortes transversales de las muestras mediante SEM. Algunas de estas imágenes se muestran en las figuras 13, 14 y 15

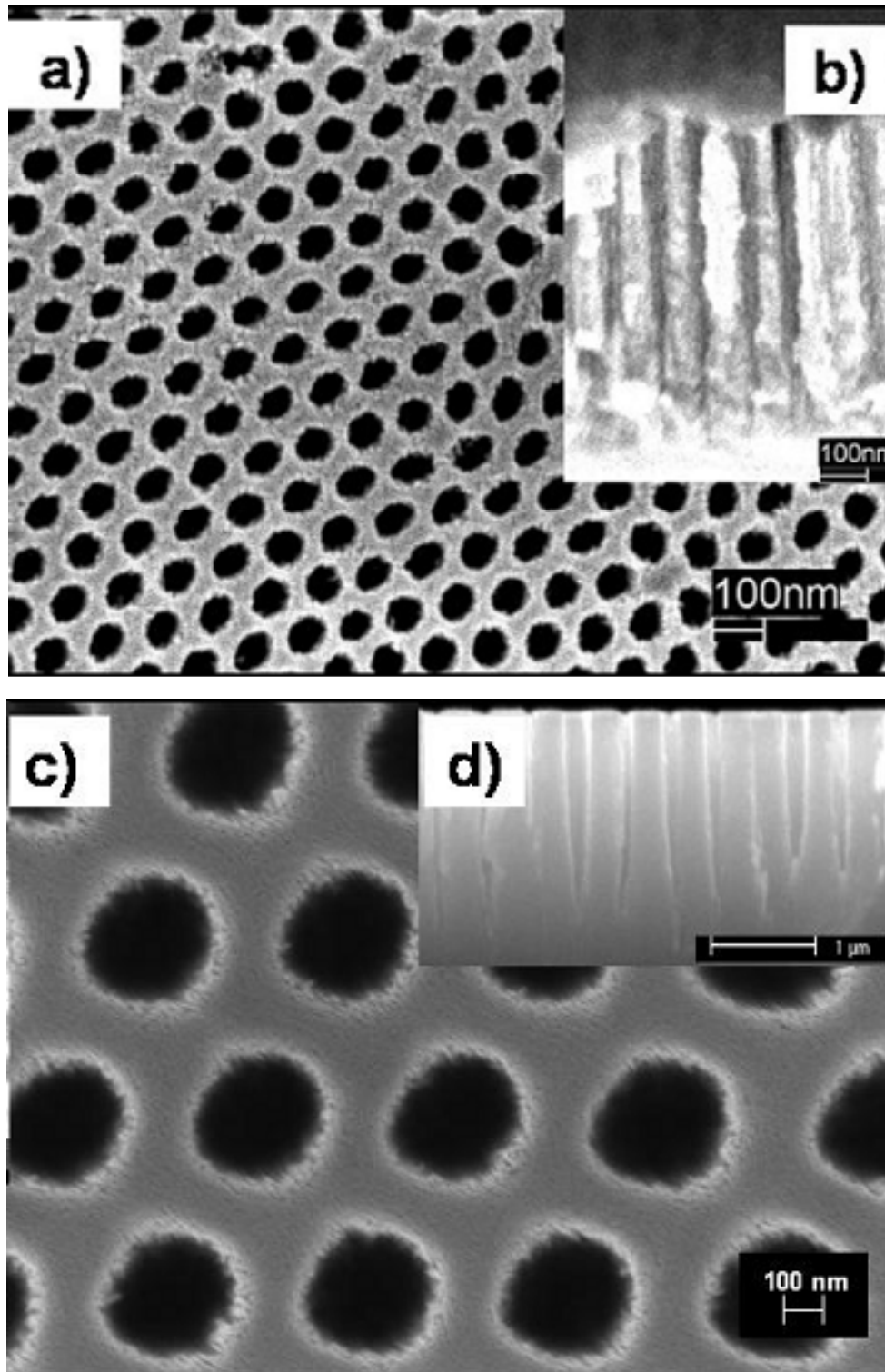


Fig 13. (a) Superficie de Rutilo $\langle 100 \rangle$ irradiada a través de MAA de 70 nm de diámetro de poro y $2 \mu\text{m}$ de grosor, con iones Br^{7+} de 25 MeV hasta una fluencia de 10^{14} cm^{-2} y posteriormente atacada con HF (b) corte transversal de (a). la inclinación es 30° . (c) Superficie de Rutilo $\langle 100 \rangle$ irradiada (Br^{7+} de 25 MeV, fluencia de 10^{14} cm^{-2}) a través de MAA de 265 nm de diámetro de poro y $3 \mu\text{m}$ de grosor y posteriormente atacada con HF (d) corte transversal de (c).

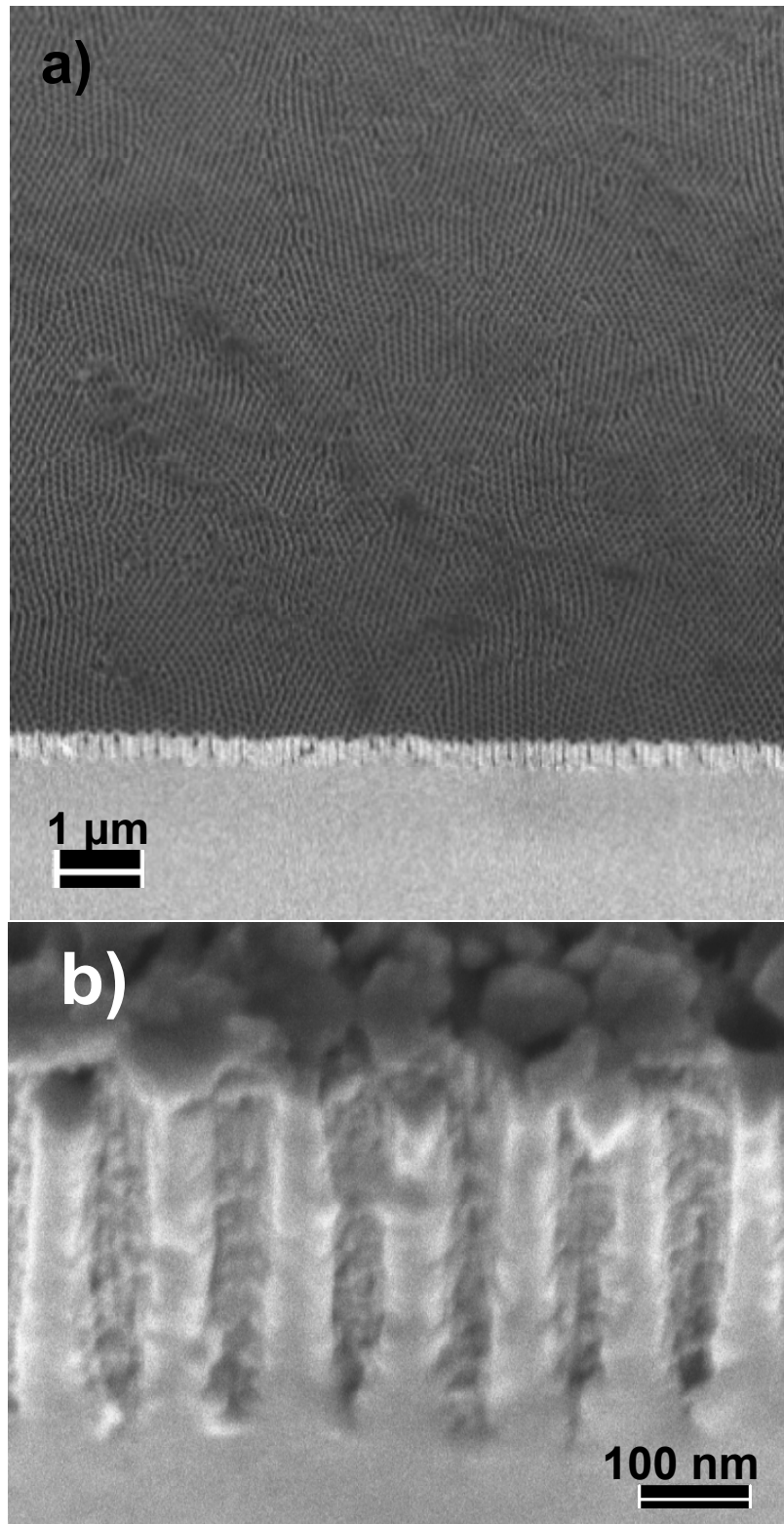


Figura 14: a) Corte transversal (inclinación 30°) de muestra de Rutilo $\langle 111 \rangle$ irradiado (Br^{7+} 13 MeV, fluencia $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) y atacado. b) Sección transversal de a).

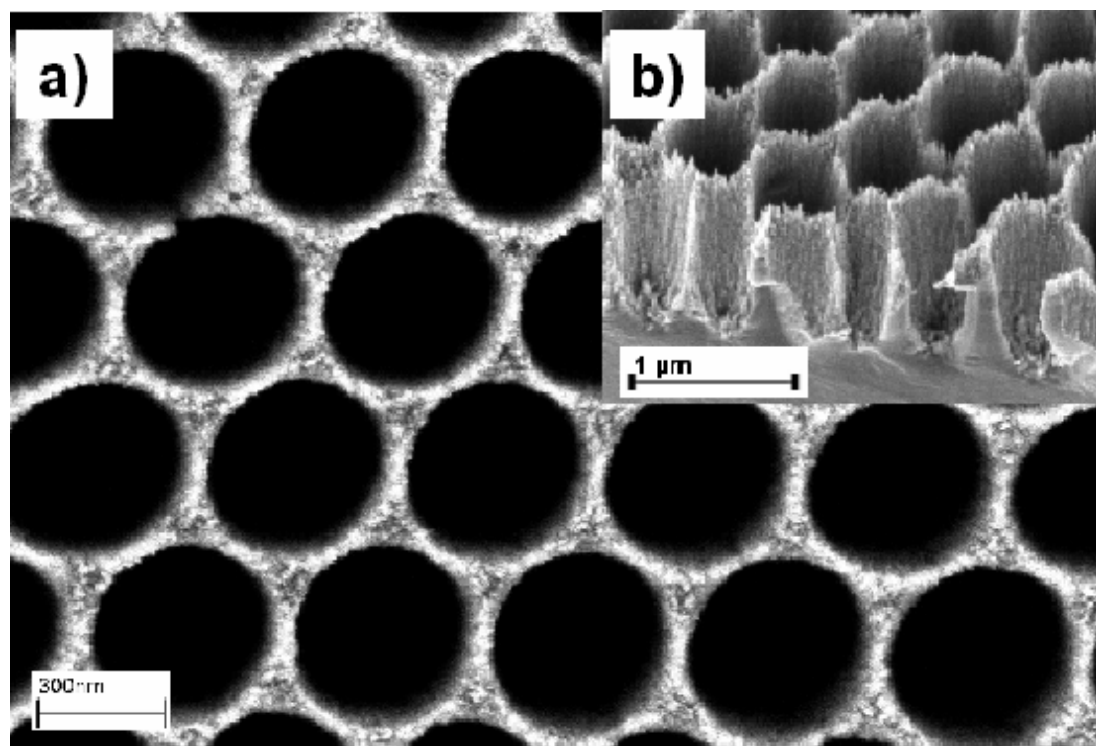


Figura 15. a) Vista superior y b) corte transversal (inclinación 30°) de muestra de Rutilo (110) irradiada (Br⁺ 25 MeV, fluencia de 1·10¹⁴ cm⁻²) a través de MAA con diámetro de poro de 380 nm y 3 μm de grosor y atacada con HF.

Los resultados de las superficies y profundidades obtenidas para las muestras de Rutilo irradiadas a través de MAA se resumen en la tabla 2.

Diámetro de Poro (nm)	Distancia entre poros (nm)	Grosor (μm)	Energía de iones Br (MeV)	Profundidad (nm)	Relación de aspecto
70	100	2	13	600±75	8.6
70	100	2	25	1100±50	15.7
265	450	3	25	2000±100	7.5
380	450	3	25	2000±100	5.2

Tabla 2: Resumen de profundidades obtenidas según la energía de los iones y el tipo de máscara empleada en los procesos de irradiación.

Si comparamos los valores de profundidad para las muestras obtenidas con máscaras de MAA con grosores de 3 μm y diámetro de poro de 265 y 380 nm, y las

microestructuras generadas mediante el uso de máscaras de rejillas TEM se encuentran un total acuerdo en los valores de profundidad obtenidos para ambas. Sin embargo, las muestras irradiadas con iones de 25 MeV usando MAA con tamaño de poro de 70 nm y 2 μm de espesor, presentaron profundidades obtenidas inferiores a las obtenidas con rejillas TEM y MAA de 3 μm de espesor. A este hecho hay que sumar también las rugosidades distintas medidas en los substratos vírgenes (0.69 nm) y las rugosidades finales de las superficies interporo obtenidas usando máscaras de MAA de 3 μm (0.6) y de 2 μm (1.1 nm), lo cual, implica la actuación de algún proceso que dañe o afecte a la superficie de este último tipo de muestras en alguna etapa durante su proceso de elaboración. Para averiguar el causante de esta discrepancia, hay que desviar la atención a la diferencia de densidades de las partes sólidas de las MAA y, por tanto su poder de frenado. Al comienzo del capítulo II se mencionó que la densidad de la MAA utilizada en los cálculos de frenado de los iones era de 3.1 g cm^{-3} . Sin embargo este valor no tiene en cuenta la inclusión de iones provenientes de los ácidos usados en la anodización [12-15], que resultan en densidades efectivas hasta un 20% más bajas que la mencionada [9].

Por medio de los mismos métodos de cálculo de capacidad de frenado de las MAA realizados en la sección II.1.1.1, es posible hacer una estimación del efecto de la variación de la densidad efectiva de la MAA usada como máscara, y por tanto en su capacidad de frenado de los iones. Esta capacidad de frenado definirá la obtención de estructuras profundas en el Rutilo (efecto máscara) atendiendo a la energía de los iones empleados. Para estimar esta capacidad se considera que la profundidad atacable es la profundidad a la cual la energía de los iones se reduce hasta el valor umbral de ataque ácido, en este caso una energía de 8.5 MeV para iones Br que corresponde a un valor de S_e de 5.1 keV nm^{-1} . Si la energía de los iones tras atravesar la parte sólida de la máscara de MAA es superior al valor umbral de S_e para el ataque ácido, entonces inducirá un volumen susceptible de ser disuelto hasta cierta profundidad y adyacente al expuesto a los poros de la MAA en el substrato de Rutilo (ver figura 16 a) y b)). De esta forma, la superficie entre poros que aparece tras el ataque ácido en el Rutilo, no es la superficie original. El volumen superficial ha sido disuelto, ya que la parte sólida de la MAA no redujo suficientemente la energía de los iones (pérdida parcial del efecto máscara), y en consecuencia la longitud de los poros observados en el Rutilo es menor que la esperada. Para obtener la misma profundidad de poros que la obtenida mediante rejillas TEM habrá que sumar la profundidad disuelta por la pérdida de efecto máscara de las MAA (ver figura 16 c) y d)).

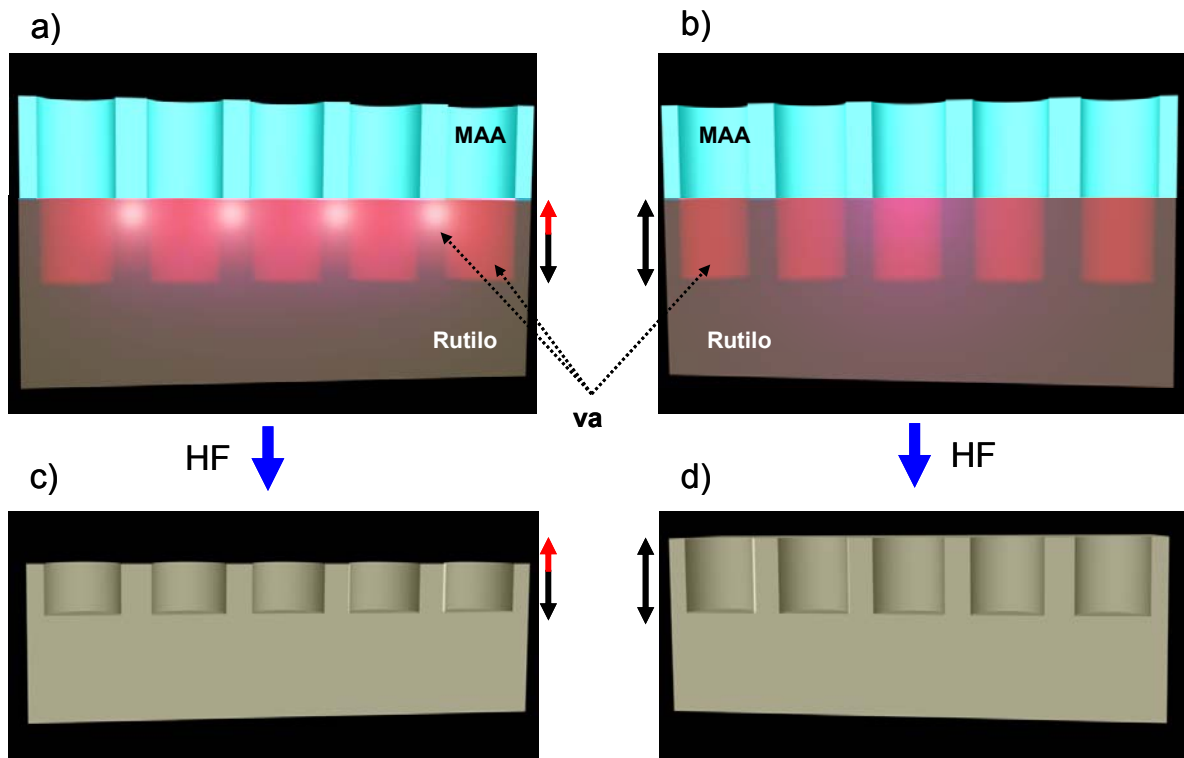


Figura 16 Comparación de casos de volúmenes afectados (va) a) Caso en el que los iones alcanzan la superficie de Rutilo atravesando la parte sólida de la MAA induciendo daño b) Los iones que atraviesan la MAA por su parte sólida son frenados c) Profundidades resultantes en a). d) Profundidad resultante en b). Las flechas negras indican las profundidades esperadas y las rojas indican la profundidad del volumen eliminado por la pérdida del efecto máscara.

Para obtener valores cuantitativos acerca de la densidad efectiva de las máscaras de MAA se calculó la pérdida de energía de iones Br de 13 y 25 MeV atravesando $2 \mu\text{m}$ de MAA por su parte sólida, para densidades entre 4.0 y 1.0 g cm^{-3} . En los casos en que los iones llegan con suficiente energía para inducir daño tras atravesar la MAA la profundidad de este daño se resta a la obtenida en el caso de iones que atraviesan las MAA por sus poros, obteniéndose la profundidad aparente de las estructuras generadas a través de una MAA de densidad dada. Por tanto la densidad efectiva experimental de las MAA usadas será aquella que proporcione valores de profundidad aparente coincidente con los valores experimentales obtenidos.

Los resultados de estos cálculos para distintas densidades de MAA pueden verse en la figura 17.

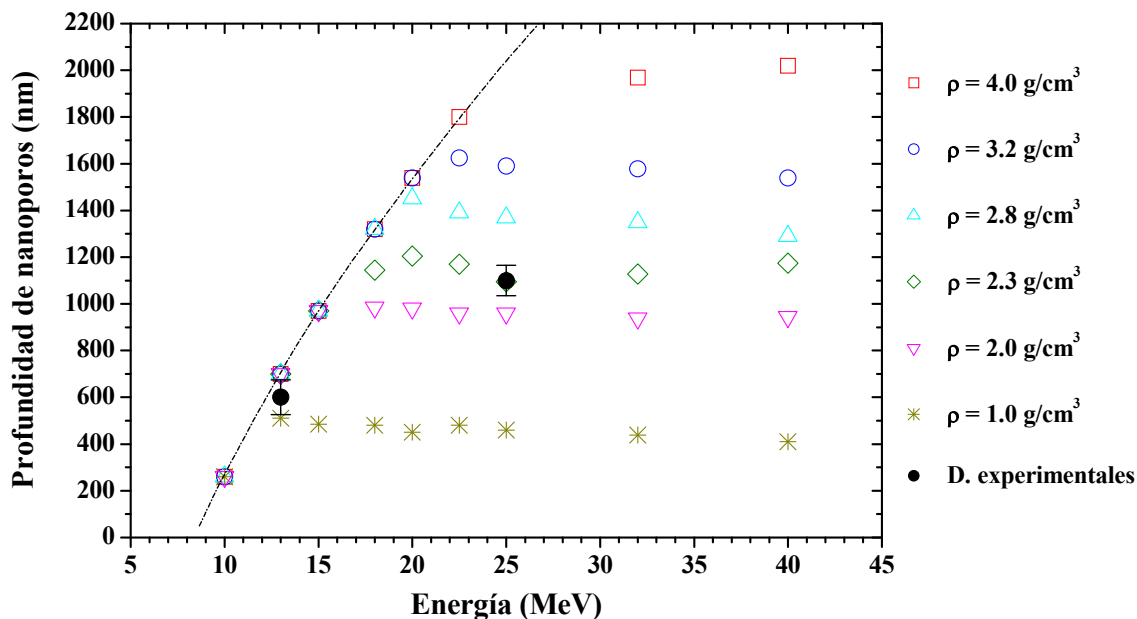


Figura 17:(a) Cálculos realizados mediante SRIM2003 de la profundidad efectiva de los nanoporos en el Rutilo tras la irradiación a través de MAA de 2 μm de grosor y su posterior ataque en función de la densidad de las MAA.

Para una energía de 13 MeV se observa que MAA con una ρ superior a 1 g cm^{-3} son capaces de frenar iones hasta una energía por debajo del umbral necesario para dañar al Rutilo, 8.5 MeV. Sin embargo, para 25 MeV los iones sólo serían frenados por debajo de este umbral en el caso de una MAA con una ρ superior a 4 g cm^{-3} . La ρ efectiva calculada de MAA que reproduce los resultados observados, toma un valor de 2.3 g cm^{-3} . Si además se considera el hecho experimental del aumento de rugosidad de las muestras obtenidas empleando MAA de 2 μm de grosor podemos afirmar, que queda demostrado que la reducción de la longitud de los poros comparada con las obtenidas con máscaras micrométricas, se debe a un frenado incompleto de los iones al atravesar una MAA. En la figura 17 se ha marcado con una línea discontinua la profundidad máxima de las estructuras que pueden obtenerse usando una energía de irradiación específica y una MAA de densidad dada, sin dañar la superficie original del Rutilo.

Habiendo comprobado la posibilidad de generación de daño en los substratos por los iones tras atravesar las MAA, este hecho se consideró como una oportunidad de generar estructuras inversas a las MAA en substratos de Rutilo con orientación en superficie $\langle 100 \rangle$, de manera controlada irradiando con iones Br^{7+} de 25 MeV a través de MAA con sus nanoporos rellenos de Ni como máscaras. Tras la irradiación con una fluencia de 10^{14} cm^{-2} , se procedió a la retirada de las máscaras mediante el mismo

procedimiento de inmersión en agua desionizada descrito anteriormente. A continuación las muestras fueron examinadas mediante DRX en incidencia rasante, figura 18

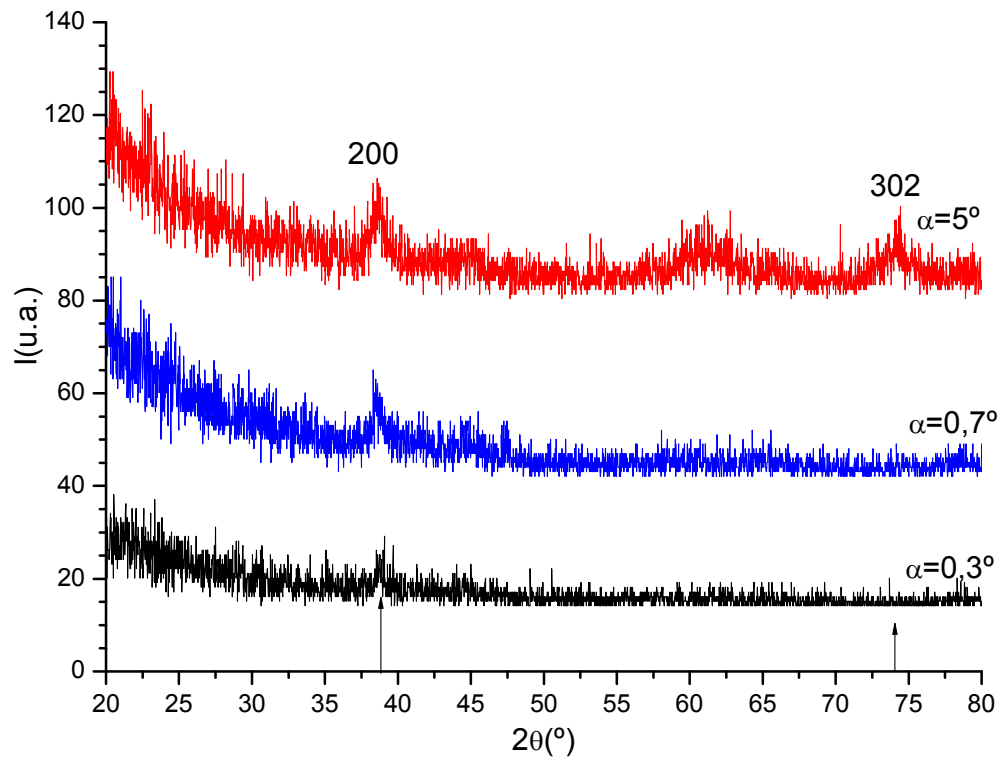


Figura 18: Espectros DRX a incidencia rasante de muestra de Rutilo irradiada a través de MAA rellena con nanohilos de Ni.

Los espectros de la figura 18 muestran la desaparición de la estructura cristalina original en superficie. A pesar de ello se destaca un pico asociado a la familia de planos (200) originales del substrato original. La aparición de este pico incluso a ángulos de incidencia bajos esta justificada ya que existen zonas cercanas a la superficie que no han sido afectadas por la irradiación (efecto máscara). Antes del proceso de ataque con HF las superficies de este tipo de muestras fueron examinadas mediante SEM, figura 19.

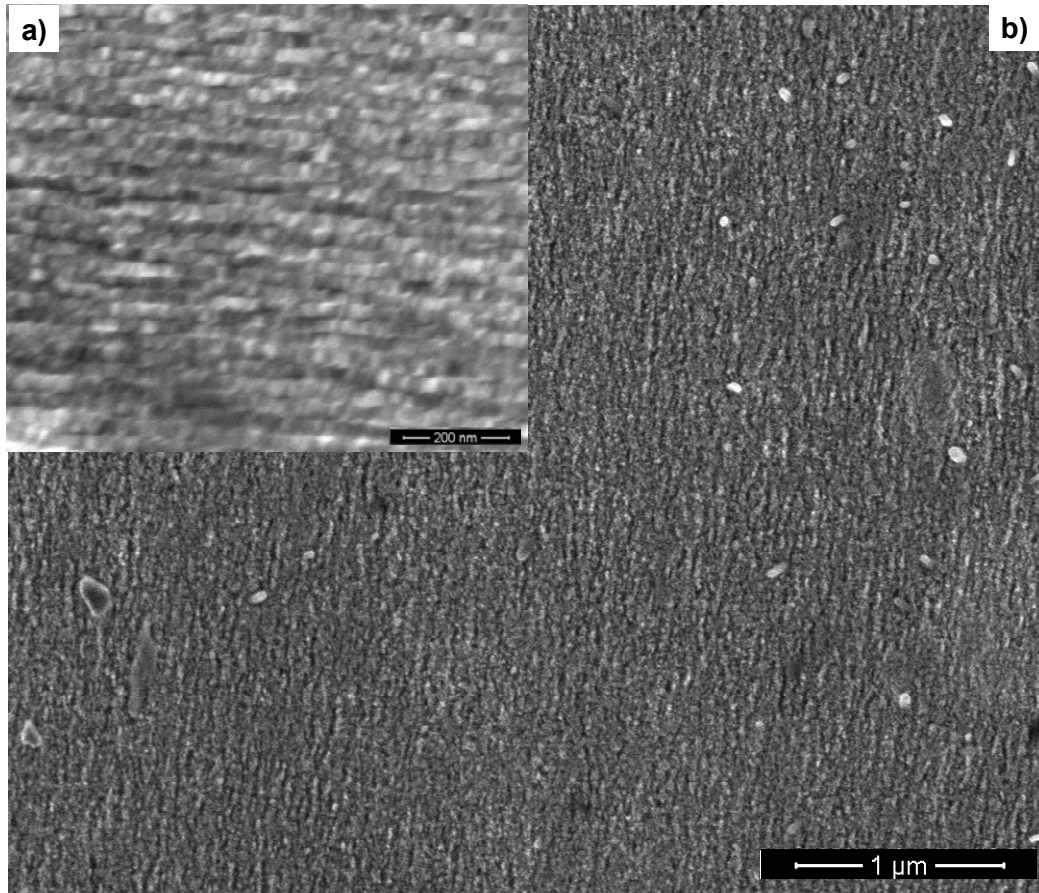


Figura 19. Micrografía de la superficie de muestra de Rutilo irradiada a través de MAA rellena con nanohilos. a) Vista en detalle de b).

En la figura 16 puede apreciarse una estructura de líneas en la superficie, no apreciándose ninguna otra estructura destacable.

La muestra fue posteriormente atacada con HF, siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente. Tras el ataque la muestra fue examinada de nuevo mediante DRX en incidencia rasante (figura 20).

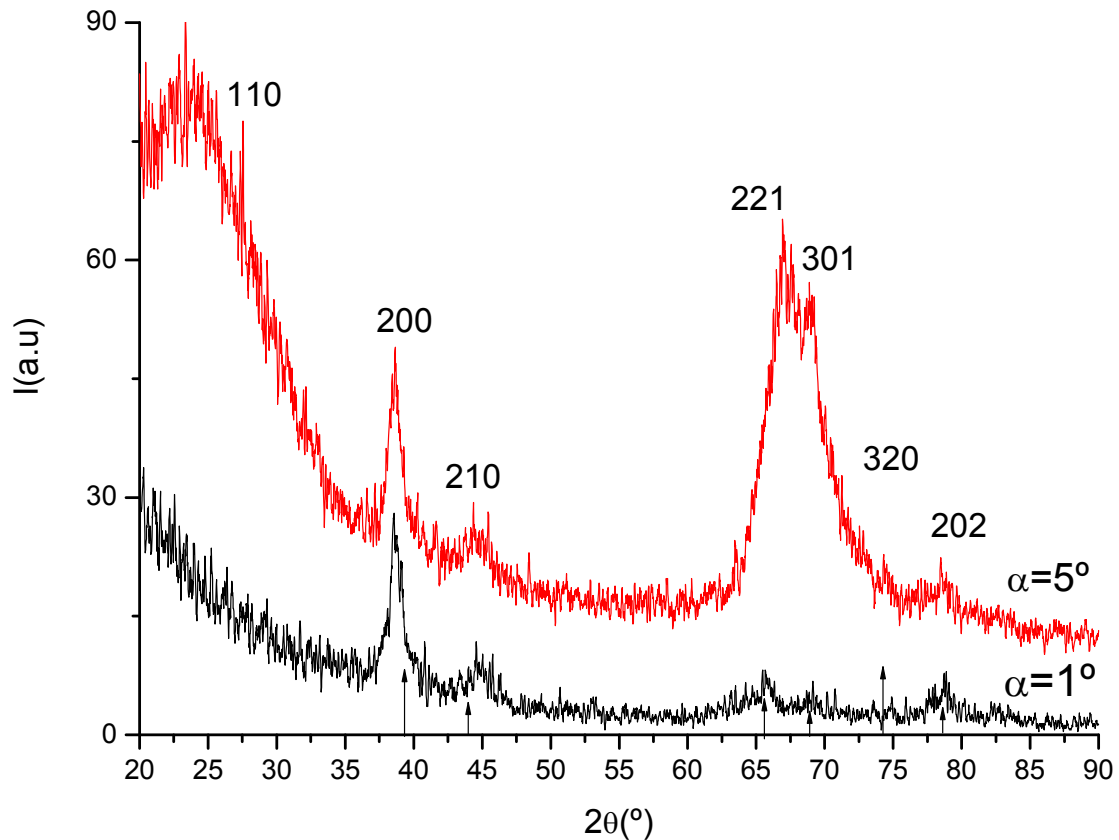


Figura 20: Patrón de difracción característico de muestra tipo irradiada a través de MAA con nanohilos de Ni y atacada con HF.

Las muestras tras el ataque ácido los espectros DRX muestran la recuperación parcial de los picos asociados al substrato de Rutilo virgen, con el pico asociado a la familia de planos (200), presentando mayor intensidad que los registrados en la muestra únicamente irradiada. Por otra parte también se registraron señales asociadas a planos cristalinos distintos a los iniciales, ver figura 20 y una banda amorfa a ángulos inferiores a 35° , como se aprecia en la figura 20b). También es un hecho notable la anchura de los picos y su desplazamiento respecto a sus posiciones originales. Estos hechos indican que aún después del ataque ácido la superficie nanoestructurada está todavía sometida a tensiones o ha sido dañada (pero sin llegar al umbral de ataque químico). Las superficies estas muestras fueron investigadas mediante micrografías SEM (figura 21).

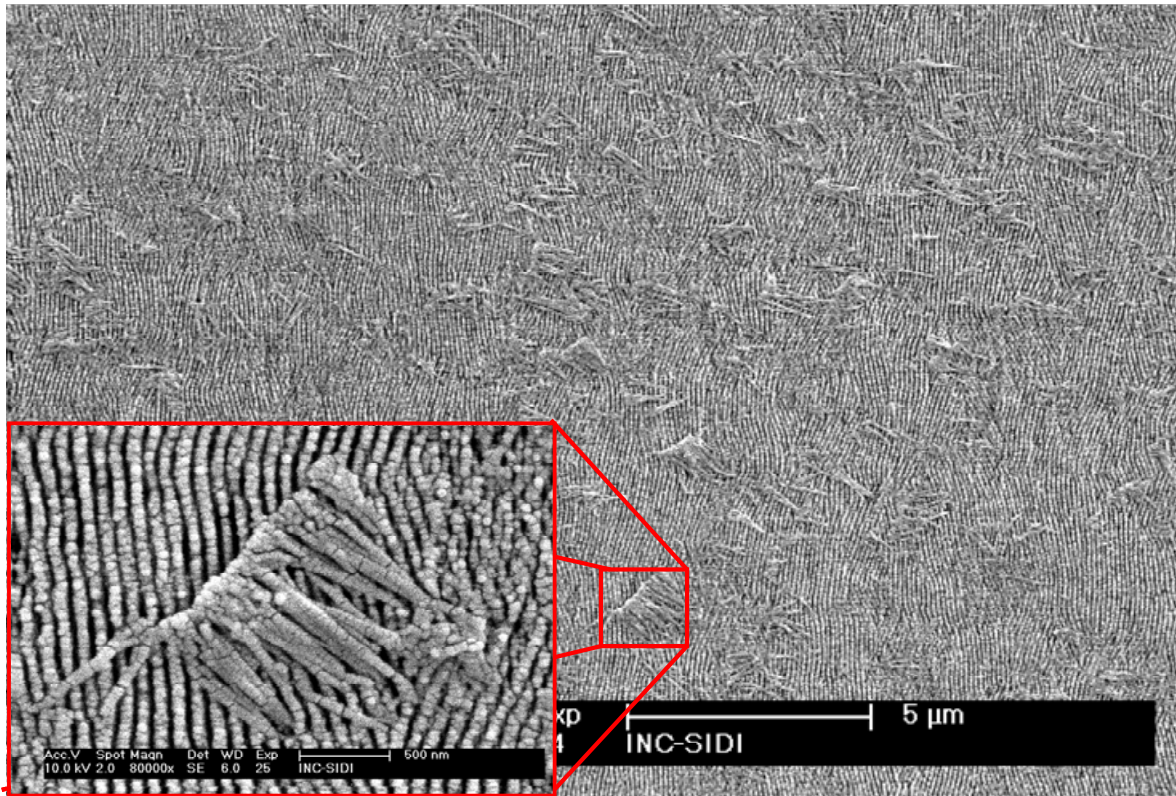


Figura 21: a) Superficie de Rutilo nanoestructurada tras el bombardeo iónico a través de la MAA rellena con nanohilos de Ni y su posterior ataque químico. b) Detalle de nanocolumnas colapsadas.

Las superficies de estas muestras no están compuestas de nanocolumnas, como se esperaría, si no compuesta mayoritariamente por nanobarras paralelas (figura 21). Sin embargo es también apreciable en algunas zonas de esta superficie conjuntos de nanohilos, que se asemejan bastante a las nanocolumnas esperadas (detalle en figura 21). De este modo se puede afirmar que en algunas zonas si se obtuvo un correcto alineamiento del sistema, pero estas nanocolumnas colapsaron tras el ataque químico, debido su alta relación de aspecto, siendo arrastradas después por el líquido hasta que finalmente, durante el secado depositaron aleatoriamente sobre la superficie. En su mayor parte esta familia de muestras presentó superficies como las mostradas en la figura 22.

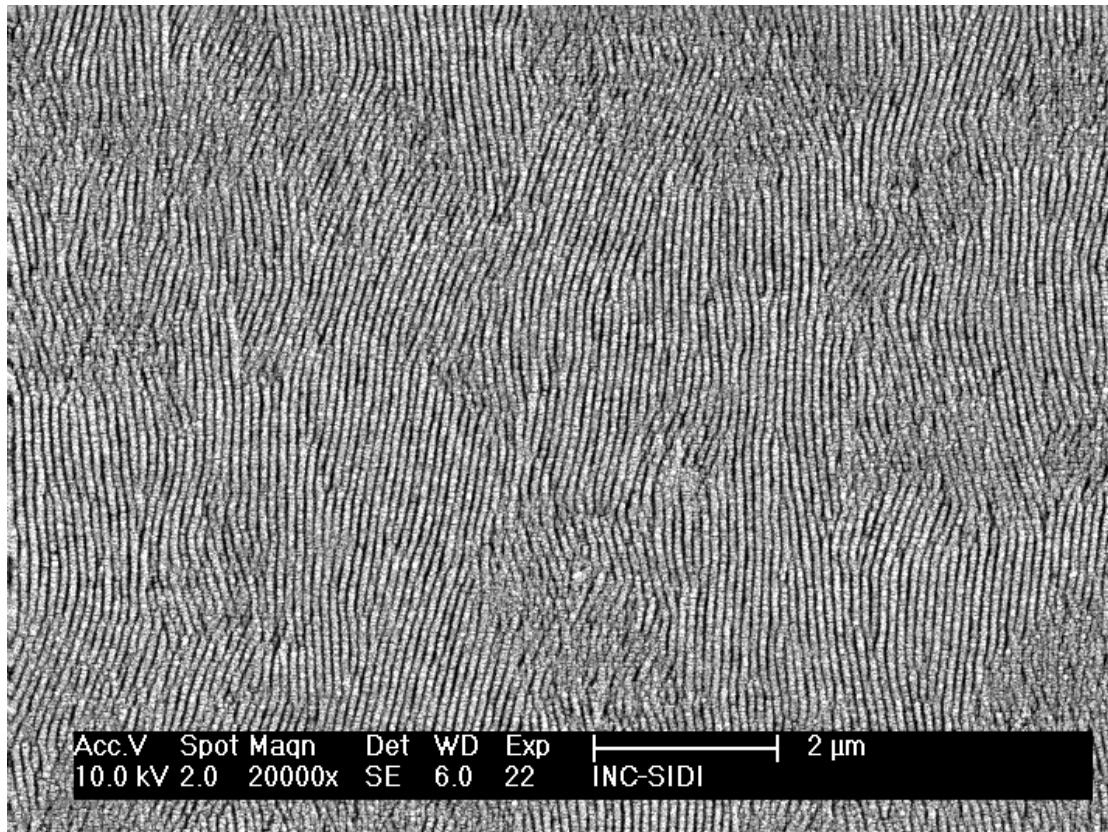


Figura 22: Micrografía de superficie de muestra Superficie de TiO_2 nanoestructurada tras el bombardeo iónico a través de la MAA rellena con nanohilos de Ni y su posterior ataque químico.

Estas superficies fueron analizadas mediante AFM (figura 23). Las nanobarras orientadas paralelamente poseen diámetros medios de 50 ± 3 nm, con una distancia media entre ellas de 104 ± 7 nm, agrupándose en dominios de tamaño similar a los dominios de poros obtenidos con las MAA de tiempos similares de primera anodización. Estos datos, sumados a que los ángulos que formaban estas nanobarras en las fronteras de dominios era siempre igual o menor que 30° (figura 24), hizo suponer que este patrón de superficie tenía una relación directa con las MAA, postulándose su origen en un fenómeno de desalineación del haz de iones con los nanohilos de Ni.

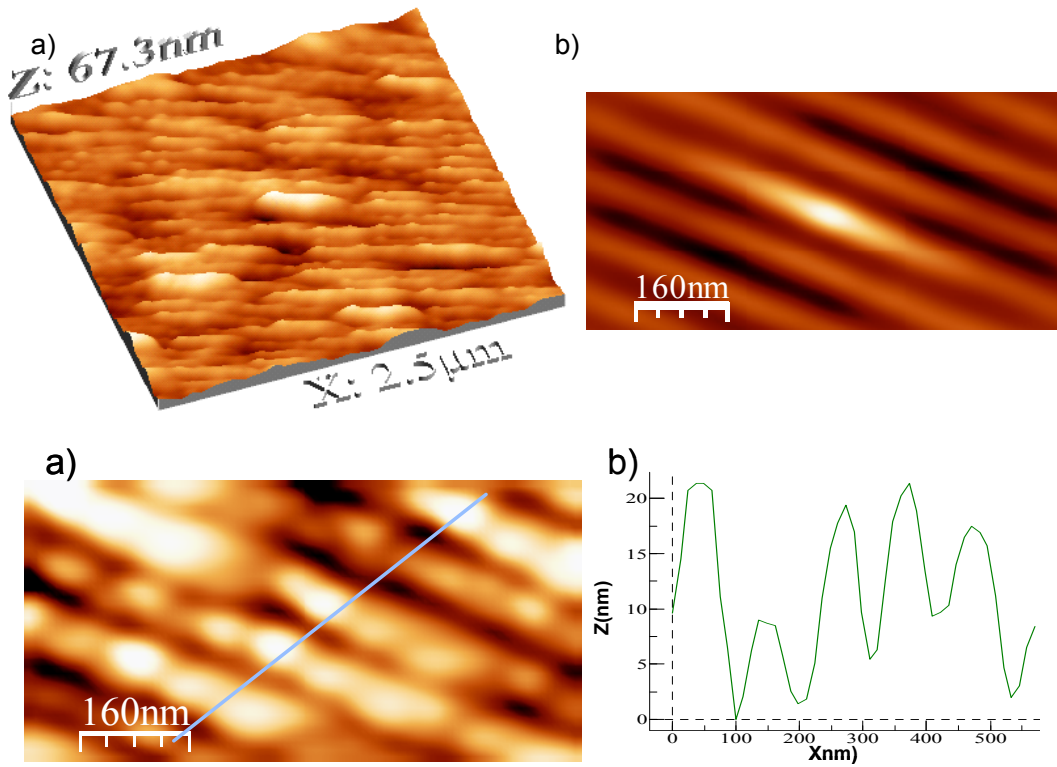


Figura 23 a) Imagen AFM de la superficie de nanobarras b) Imagen de correlación de a). a) Imagen AFM en detalle de la superficie de nanobarras b) Perfil de alturas de línea azul

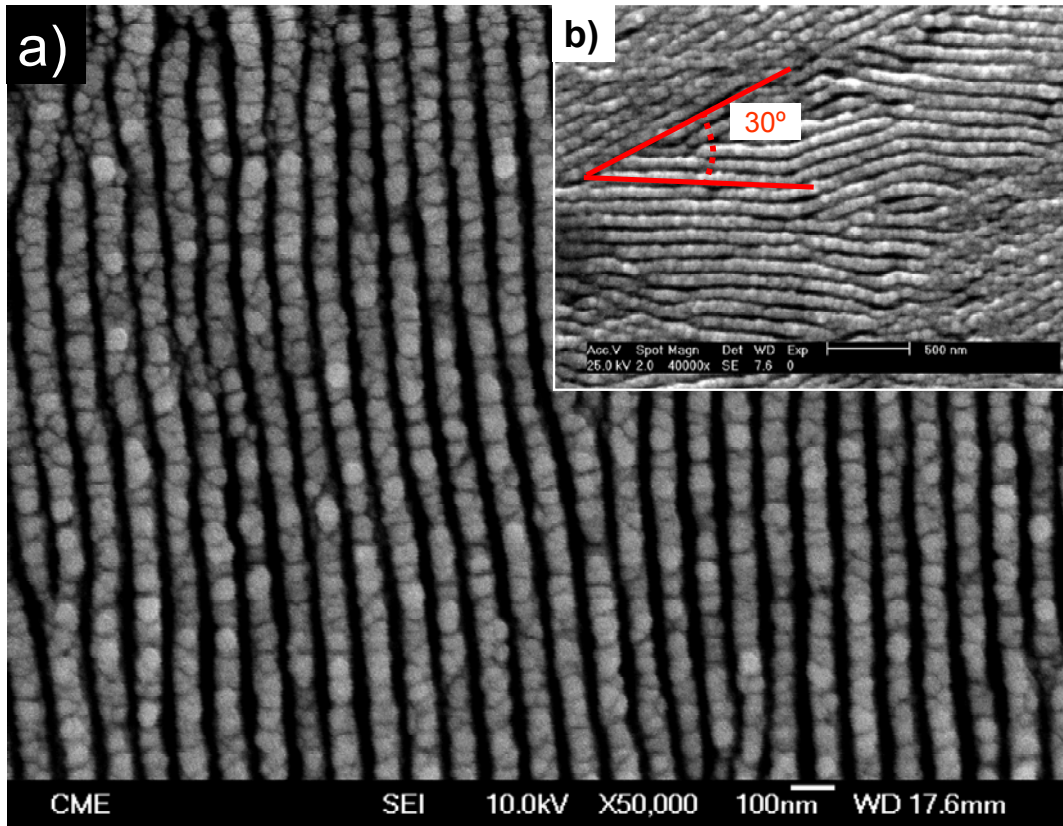


Figura 24: a) Micrografía que muestra en detalle las nanobarras generadas b) detalle del ángulo formado por 2 orientaciones de estas.

Para confirmar esta hipótesis en primer lugar se estudiaron los patrones formados por proyecciones o “sombras” de arreglos de nanohilos generados por haces de iones a incidencias desalineadas con el eje principal de los nanohilos como con las direcciones geométricas principales de la red hexagonal de estos arreglos, ejes del arreglo. En la figura 25 se presentan las proyecciones al incidir el haz en diversos ángulos sobre un arreglo geoméricamente perfecto de estos nanohilos, que representan un dominio de ordenamiento de los nanohilos dentro de la MAA (Cap.I Fig. 2). Nótese que la “sombra” proyectada debe tener una longitud mínima para formar el patrón observado por SEM y AFM y que debido a la simetría del sistema el patrón es invariante bajo rotaciones de 30° .

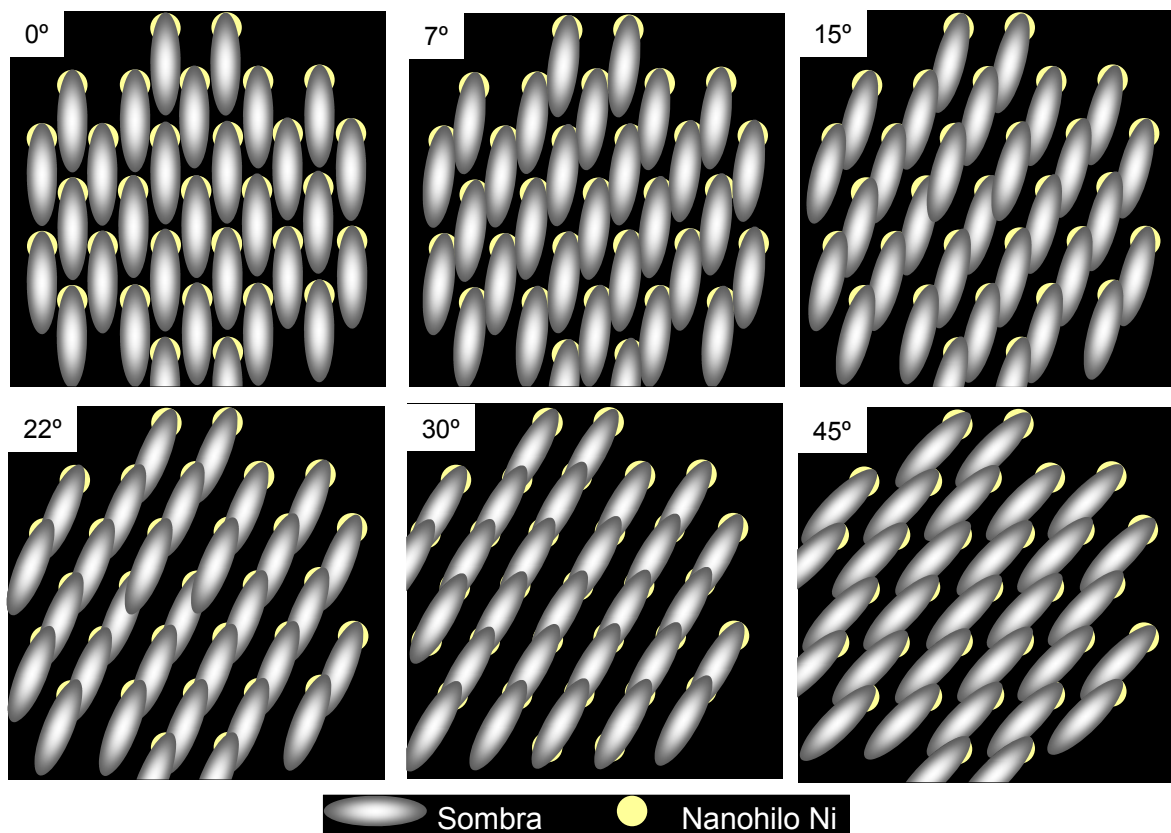


Figura 25. Esquema ideal de patrones de sombras creados por arreglos de nanohilos de Ni.

Como se aprecia en el esquema, si las sombras poseen una longitud tal que superpongan con el siguiente nanohilo se producirá un patrón de barras que se conserva incluso para desalineamientos de 15° con los ejes de los arreglos. Comprobada esta posibilidad lo siguiente fue proyectar estas sombras sobre un patrón real de MAA con dominios de nanohilos desorientados y comparar el patrón resultante con los obtenidos en el Rutilo. En la figura 26 se han superpuesto sombras equivalentes (color rojo)

idealmente desalineadas con el eje principal de los nanohilos, sobre una parte de la imagen SEM mostrada anteriormente Cap II. Fig. 5. y comparándose con un arreglo de nanobarras típico sobre Rutilo en la parte inferior de la figura.

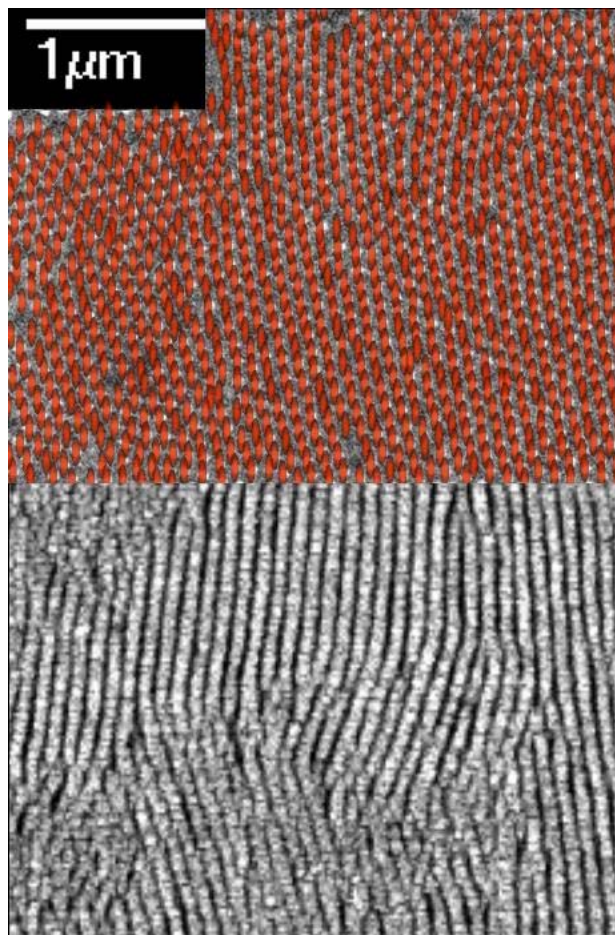


Figura 26. Proyección ideal de sobras (en rojo) sobre patrón de nanohilos empleada como máscara comparada con estructura real obtenida sobre Rutilo.

De la comparación presentada en la figura 26 se puede decir que las proyecciones ajustan de manera aceptable con el resultado. Sin embargo para dar una confirmación definitiva se debe demostrar que el perfil de las sombras ajusta también al relieve obtenido sobre la superficie del Rutilo. Para esta confirmación recurrimos al cálculo de la pérdida de energía de los iones al atravesar la MAA rellena con los nanohilos de Ni, empleando un algoritmo similar al presentado en la sección III.1.2.1 basado en el poder de frenado de las máscaras de MAA y de Ni, pero variando las condiciones geométricas de incidencia sobre la superficie. En este caso la incidencia no es normal y se asumió un comportamiento isotrópico del Rutilo en lo relativo a daño y

disolución de volúmenes generados con una irradiación no normal a la superficie. Este tipo de cálculos ha sido empleado con anterioridad de forma exitosa en sistemas micrométricos de esferas coloidales de SiO₂ [9]. Para el caso aquí presentado, los cálculos se afrontaron tomando los poderes de frenado del Ni ($\rho=8.90 \text{ g cm}^{-3}$), y anteriormente representados en el Cap.II Fig. 12, en forma de nanohilo de 50 nm de diámetro, sin tomar en cuenta posibles efectos de las dendritas, rodeado de una matriz de alúmina ($\rho=2.3 \text{ g cm}^{-3}$) con un espesor del conjunto de 1.5 μm , y con estas condiciones calcular la pérdida de energía de iones Br⁷⁺ de 25 MeV con una incidencia de 6,5° sobre el eje principal del nanohilo. Este ángulo arbitrario de incidencia se tomó considerando la magnitud de los desalineamientos medios estadísticos medidos por RBS de las MAA sin rellenar empleadas en experimentos anteriores, nunca mayores de 7°. Este ángulo de 6,5° hace que el recorrido de los iones que atraviesa el conjunto de la MAA rellena con nanohilos de Ni sea de 1.510 μm aproximadamente. Dada la complejidad del sistema se recurrió a pequeñas simplificaciones geométricas que, como más adelante se verá, no restaron fundamento físico a los resultados y estimaciones obtenidos, teniendo en cuenta las dispersiones de los valores de grosor de las máscaras así como en los diámetros de los nanohilos y distancia entre ellos. El modelo matemático empleado consistió en considerar nanohilos de 50 nm de diámetro en un arreglo hexagonal compacto con parámetro de red de 100 nm. Los cálculos se han realizado considerando unidades elementales rectangulares de 50 nm por 100 nm de lado rodeados de MAA, ver figura 24 a). Los resultados de estos cálculos para estas unidades elementales pueden concatenarse para formar el relieve total que se obtendría considerando todo el conjunto. Los ejes cartesianos XYZ para estas unidades se han tomado de la siguiente manera, ver figura 27; el plano Z=0 como la superficie de Rutilo en contacto con la MAA y los nanohilos, situándose el origen de los ejes X e Y en un punto de la superficie radial de un nanohilo en contacto con el Rutilo. En este caso solo se presentará el algoritmo seguido para el caso de un perfil de un plano Y=0 (sección máxima del nanohilo) con coordenadas en el eje X desde X=0 hasta X=100 nm dentro de una unidad elemental. Los iones que recorren este plano irán perdiendo energía al ir atravesando distintos materiales del conjunto con una variación de esta energía expresada por el S_e(E) específico del material y de la distancia recorrida en él (figura 27 b)). Para realizar los cálculos se recurrió a la aproximación de alcance máximo o *ión range*, R(E), ver Apéndice (expresiones A.1, 10 y 11). El resultado de estos cálculos es

la energía final con la que el ión llega al sustrato de Rutilo, traduciéndose este dato de forma inmediata en profundidad generada tras el ataque químico.

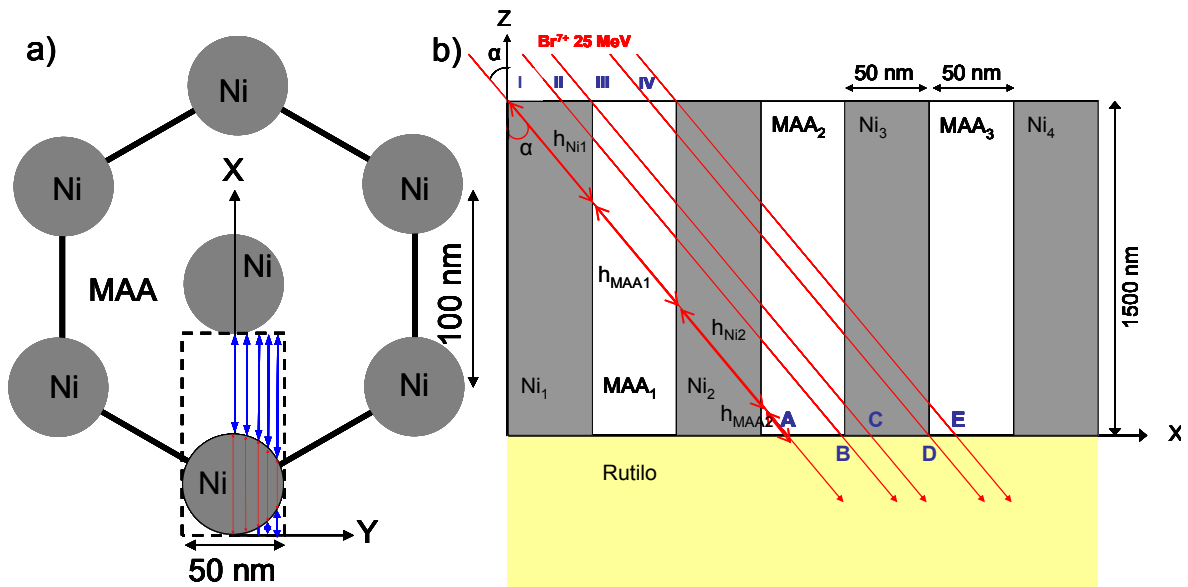


Figura 27. Esquema de las zonas consideradas para los cálculos: a) Vista cenital donde se ha marcado en línea discontinua la unidad elemental de para los cálculos y en rojo y azul las secciones de Ni y MAA correspondientes a distintos planos $Y \neq 0$. b) Corte transversal correspondiente al plano $Y=0$.

Según este modelo los iones comenzarán su recorrido en la superficie de la máscara y, debido al ángulo de incidencia, llegarán a la superficie de Rutilo habiendo variado su coordenada X con respecto a la coordenada inicial X en la superficie de la MAA. En la figura 22b) se representan en líneas inclinadas (en este caso $\alpha=6.5^\circ$) rojas los caminos recorridos por los iones y que limitan ciertas zonas en las que se ha dividido el sistema para simplificar el algoritmo. En las fronteras de estas zonas se encuentran los puntos A, B, C y D, que en estas condiciones geométricas se corresponden con: A=169 nm, B=200 nm, C=219 nm, D=250 nm, E=269 nm. Para la representación de los perfiles generados en el Rutilo se tomará el punto A como $X=0$. A continuación y de forma mas concreta se explicará con detalle los algoritmos empleados basándose en los caminos ideales recorridos por los iones en estas zonas.

Zona I:

Esta zona comprende $0 \leq x \leq 31$ nm.

Los iones, con energía inicial de 25 MeV al recorrer esta zona, comienzan a perder energía inicialmente en el nanohilo de Ni, recorriendo en una distancia h_{Ni} en su interior y perdiendo una energía ΔE_{Ni} , para posteriormente atravesar un espesor en MAA, MAA_{Ni} , donde perderán una energía ΔE_{MAA} . Impactando con una energía final E_{f1} .

Cumpléndose:

$$E_{f1} = 25 \text{ MeV} + \Delta E_{MAA1} + \Delta E_{Ni}$$

$$h_{Ni1} = \frac{50 - x}{\text{sen}(\alpha)}$$

$$h_{MAA1} = \frac{50}{\text{sen}(\alpha)}$$

$$h_{Ni2} = \frac{50}{\text{sen}(\alpha)}$$

$$h_{MAA2} = \frac{1500}{\text{cos}(\alpha)} - h_{Ni1} - h_{MAA1} - h_{Ni2}$$

Zona II:

Esta zona comprende $31 < x < 50$ nm.

Al igual que en la zona I, los iones comienzan con energía inicial de 25 MeV, variando una energía ΔE_{Ni1} , en un recorrido de longitud h_{Ni1} en el Ni, para posteriormente iniciar su camino a lo largo de la MAA, h_{MAA1} , con una variación asociada ΔE_{MAA1} , volviendo a encontrar una región de Ni de espesor efectivo h_{Ni2} y variando su energía ΔE_{Ni2} . Posteriormente atraviesan una segunda región de MAA de espesor h_{MAA2} variando su energía en ΔE_{MAA2} y una tercera de Ni de espesor h_{Ni2} y variación de energía ΔE_{Ni3} para finalmente alcanzar el substrato de Rutilo con una energía E_{f2} .

En esta región se cumple:

$$E_{f2} = 25 \text{ MeV} + \Delta E_{Ni1} + \Delta E_{MAA1} + \Delta E_{Ni2} + \Delta E_{MAA2} + \Delta E_{Ni3}.$$

Donde:

$$h_{Ni1} = \frac{50 - x}{\text{sen}(\alpha)}$$

$$h_{MAA1} = \frac{50}{\text{sen}(\alpha)}$$

$$h_{Ni2} = \frac{50}{\text{sen}(\alpha)}$$

$$h_{MAA2} = \frac{50}{\text{sen}(\alpha)}$$

$$h_{Ni3} = \frac{1500}{\text{cos}(\alpha)} - h_{Ni1} - h_{MAA1} - h_{Ni2} - h_{MAA2}$$

Zona III:

Esta zona comprende $50 \leq x \leq 81$ nm.

En esta zona el ión comienza perdiendo energía en el interior de la MAA, ΔE_{MAA1} y recorriendo una distancia h_{MAA1} , para entrar en el Ni, con una pérdida de energía asociada ΔE_{Ni1} , en una camino de longitud h_{Ni1} . Después atraviesa una distancia h_{MAA2} por la MAA, variando su energía ΔE_{MAA2} , entrar en otra zona de Ni de espesor h_{Ni2} , y pérdida de energía asociada ΔE_{Ni2} , para impactar con la superficie de Rutilo con una energía final E_{f3} .

Verificándose:

$$E_{f3} = 25 \text{ MeV} + \Delta E_{Ni1} + \Delta E_{MAA2} + \Delta E_{Ni2}$$

Donde:

$$h_{MAA1} = \frac{50 - x}{\text{sen}(\alpha)}$$

$$h_{Ni1} = \frac{50}{\text{sen}(\alpha)}$$

$$h_{MAA2} = \frac{50}{\text{sen}(\alpha)}$$

$$h_{Ni2} = \frac{1500}{\text{cos}(\alpha)} - h_{MAA1} - h_{Ni1} - h_{MAA2}$$

Zona IV:

Esta zona comprende $81 < x \leq 100$ nm.

En esta zona el ión, al igual que en la zona III comienza perdiendo energía en el interior de la MAA, ΔE_{MAA1} y recorriendo una distancia h_{MAA1} , para entrar en el Ni, recorriendo camino de longitud h_{Ni1} , con una pérdida de energía asociada ΔE_{Ni1} . A continuación atraviesa una distancia h_{MAA2} en el interior de la MAA, variando su energía ΔE_{MAA2} , para entrar en otra zona de Ni de espesor h_{Ni2} , y pérdida de energía asociada ΔE_{Ni2} , para seguir su camino a través de la MAA, con parámetros asociados ΔE_{MAA3} y h_{MAA3} con la superficie de Rutilo con una energía final E_{f4} .

$$E_{f3} = 25 \text{ MeV} + \Delta E_{MAA1} + \Delta E_{Ni1} + \Delta E_{MAA2} + \Delta E_{Ni2} + \Delta E_{MAA3}$$

$$h_{MAA1} = \frac{50 - x}{\text{sen}(\alpha)}$$

$$h_{Ni1} = \frac{50}{\text{sen}(\alpha)}$$

$$h_{MAA2} = \frac{50}{\text{sen}(\alpha)}$$

$$h_{Ni2} = \frac{50}{\text{sen}(\alpha)}$$

$$h_{MAA3} = \frac{1500}{\text{sen}(\alpha)} - h_{MAA1} - h_{Ni1} - h_{MAA2} - h_{Ni2}$$

Las expresiones empleadas para el alcance de los iones Br en MAA, $R_{MAA}(E)$, y en Níquel $R_{Ni}(E)$ se presentan a continuación, con energía en unidades de MeV y $R(E)$ en μm :

$$R_{MAA}(E) = \left(6 \cdot e^{\frac{E}{4.57}} \right) - 6$$

$$R_{Ni}(E) = \left(8 \cdot e^{\frac{E}{2.3}} \right) - 8$$

Con estos parámetros junto con los correspondientes al los planos $-25 \leq Y \leq 25$ es posible construir una gráfica tridimensional del contorno (suavizado) resultante en la superficie del Rutilo para la unidad elemental considerada, figura 28, y una medida de un perfil obtenido por AFM, figura 29.

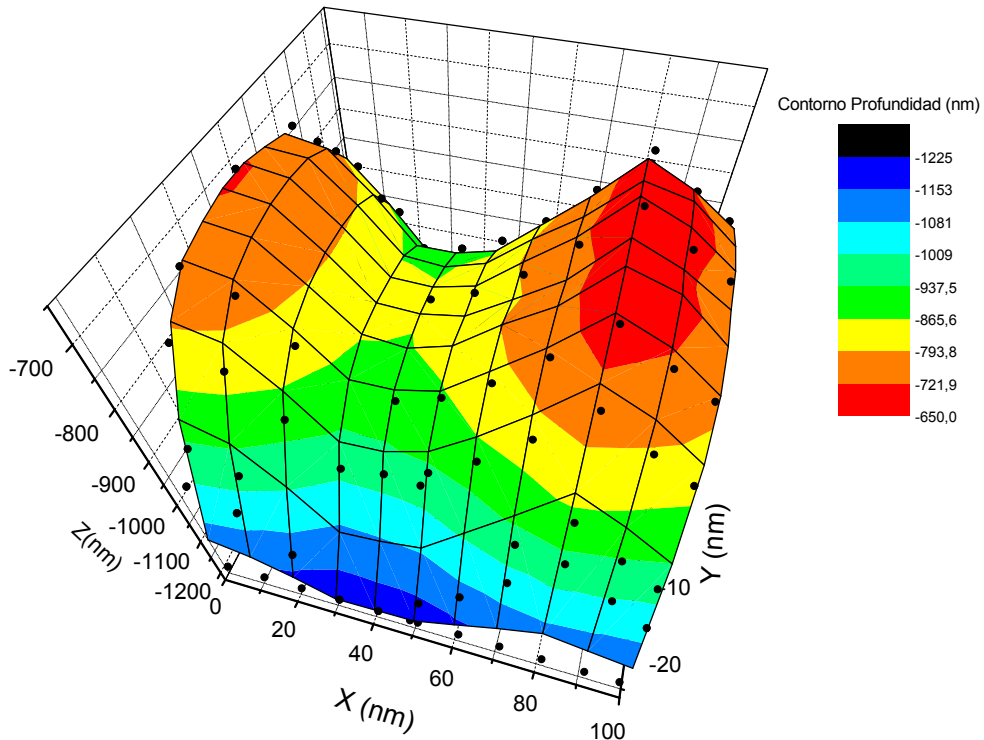


Figura 28. Perfil de profundidad suavizado obtenido mediante el modelo descrito.

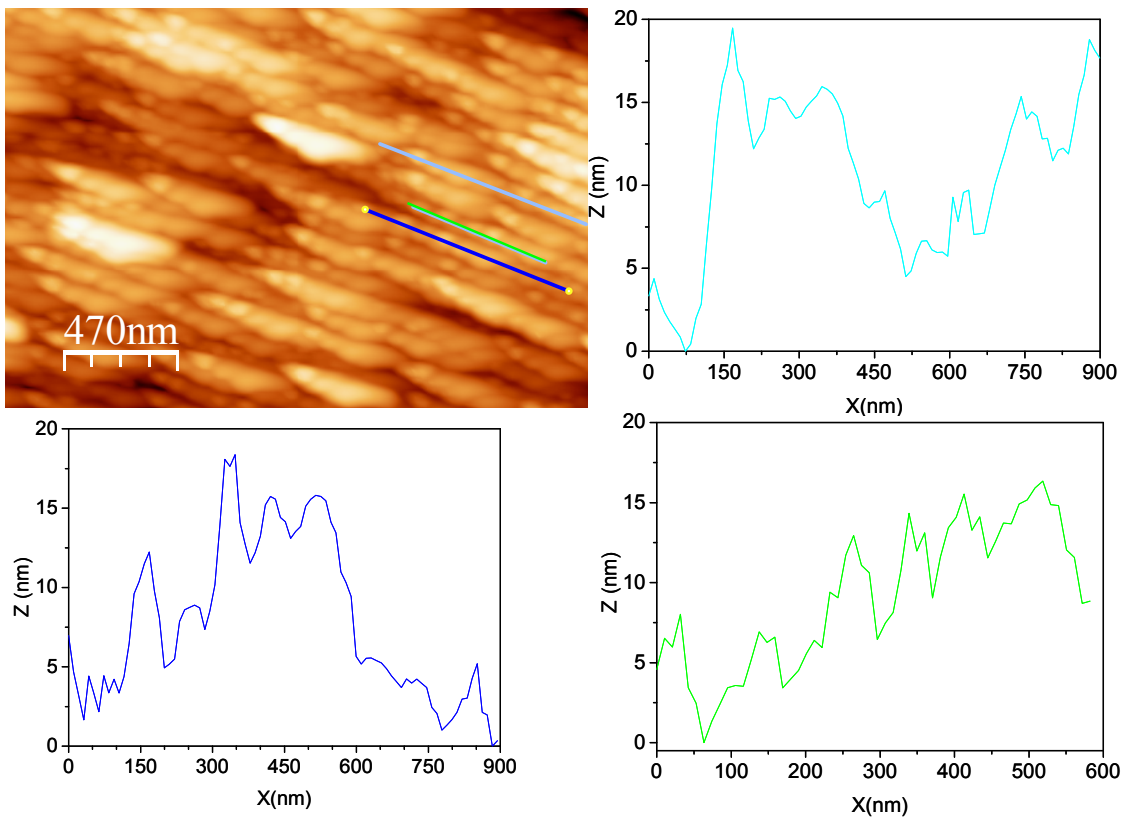


Figura 29. Imagen AFM y perfiles de altura resultantes medidos en las direcciones de las nanobarras

En la figura 28 se aprecia que el perfil resultante toma la forma de silla de montar, con diferencias en alturas entre profundidades mínimas de más de 200 nm, distando mucho de las diferencias de cotas máximas registradas sobre nanobarras mediante AFM de 15 nm en longitudes de 900 nm como se observa en los perfiles de la figura 26. Sin embargo, hay un hecho que los cálculos no han tenido en cuenta, y es el efecto del scattering que sufren los iones al atravesar más de 1,5 μm de material sólido que a diferencia de las MAA empleadas anteriormente, aquí es un efecto fundamental ya que la densidad de los nanohilos de Ni es muy superior. Si se evalúan de forma teórica las desviaciones que sufren los iones de 25 MeV al atravesar las máscaras rellenas con nanohilos en función de la sección de Ni correspondiente a cada plano Y, teniendo en cuenta un error de 5 nm en el diámetro experimental de los nanohilos (ver figura 27) se obtiene una relación exponencial que toma un valor máximo de 40 nm para el plano Y=0 nm (sección máxima), ver figura 30.

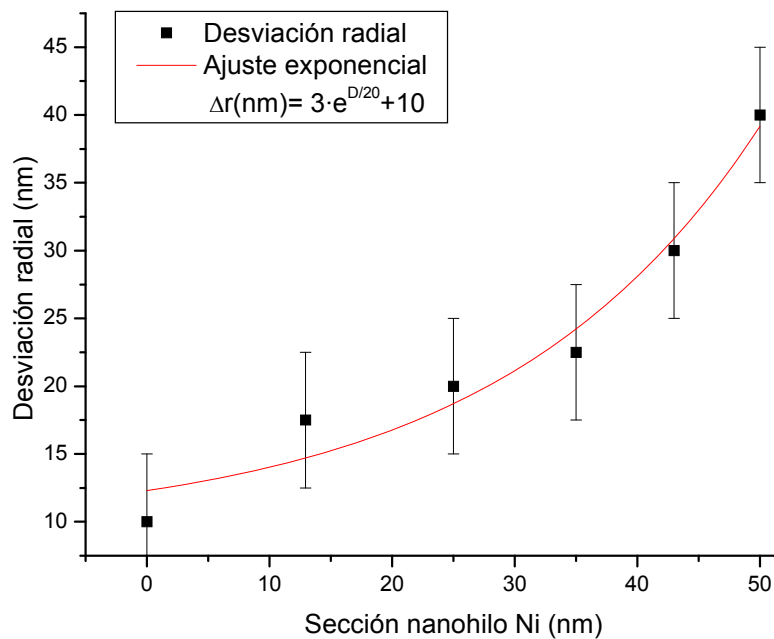


Figura 30. Desviación radial en función de la sección del nanohilo de Ni.

De esta forma los iones que incidan sobre la MAA rellena de nanohilos de Ni en puntos cercanos a Y=0 nm sufrirán mayor dispersión que los iones que impacten mas alejados al atravesar el conjunto, por tanto se obtendrá una superficie mas homogénea según consideremos distintas secciones con distintos grosores de Ni. Si aplicamos el efecto de dispersión al perfil calculado se obtiene el perfil generado por una unidad

elemental y un conjunto de doce de estas unidades en una configuración similar a la esquematizada en la figura 27 a). Estas superficies se han representado en la figura 31.

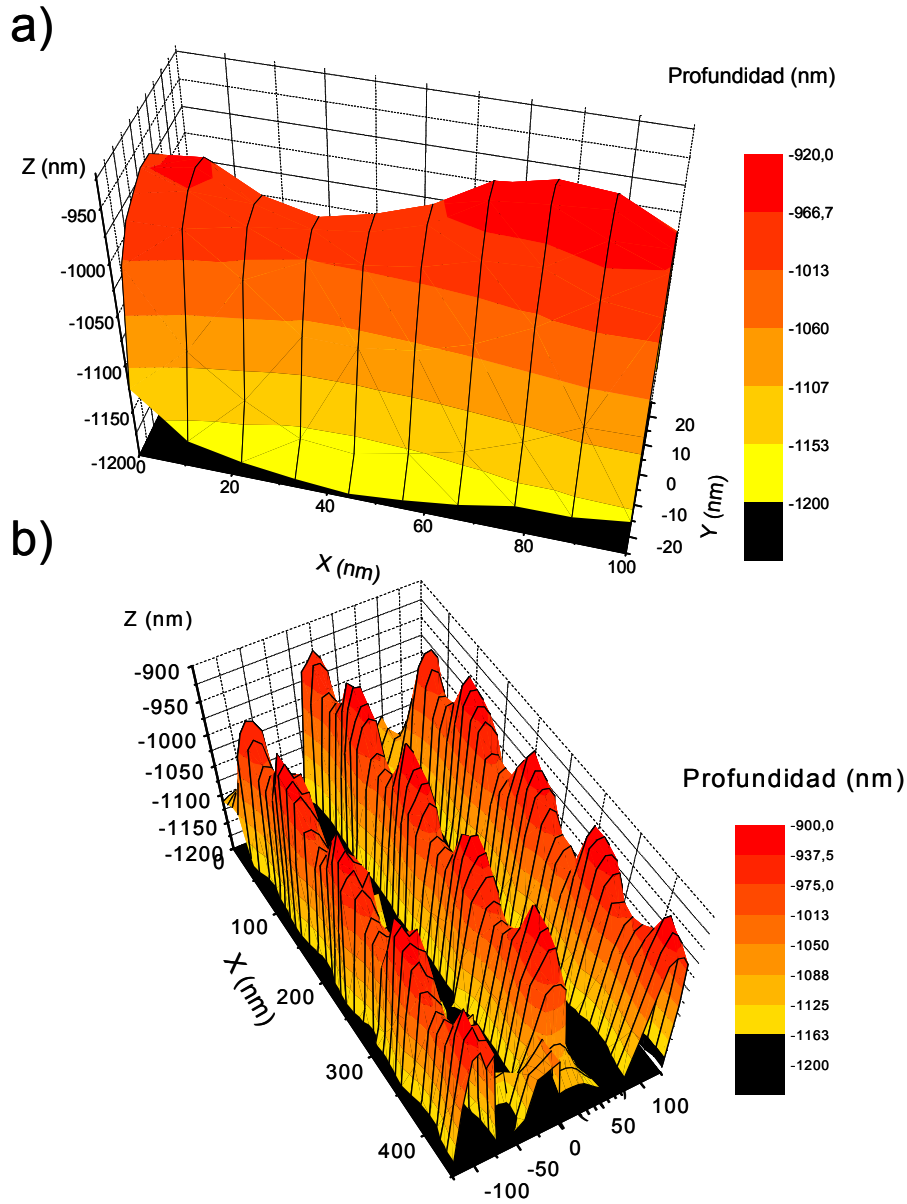


Figura 31. Perfiles calculados para a) unidad elemental b) conjunto de unidades elementales sobre un arreglo de disposición hexagonal.

La diferencia de profundidades sobre cada nanobarra, 50 nm aproximadamente, obtenidas mediante cálculos es muy superior al encontrado en las medidas de AFM (figura 29). Esta diferencia comparada con los resultados experimentales estaría justificada por la sobreestimación del valor de S_e de los nanohilos empleado en el modelo matemático.

En lo relevante al espaciado entre nanobarras en la figura 31 b) se aprecia una separación en buen acuerdo con las imágenes obtenidas mediante SEM y AFM, estas últimas se presentan junto con un análisis de sus perfiles en la figura 32.

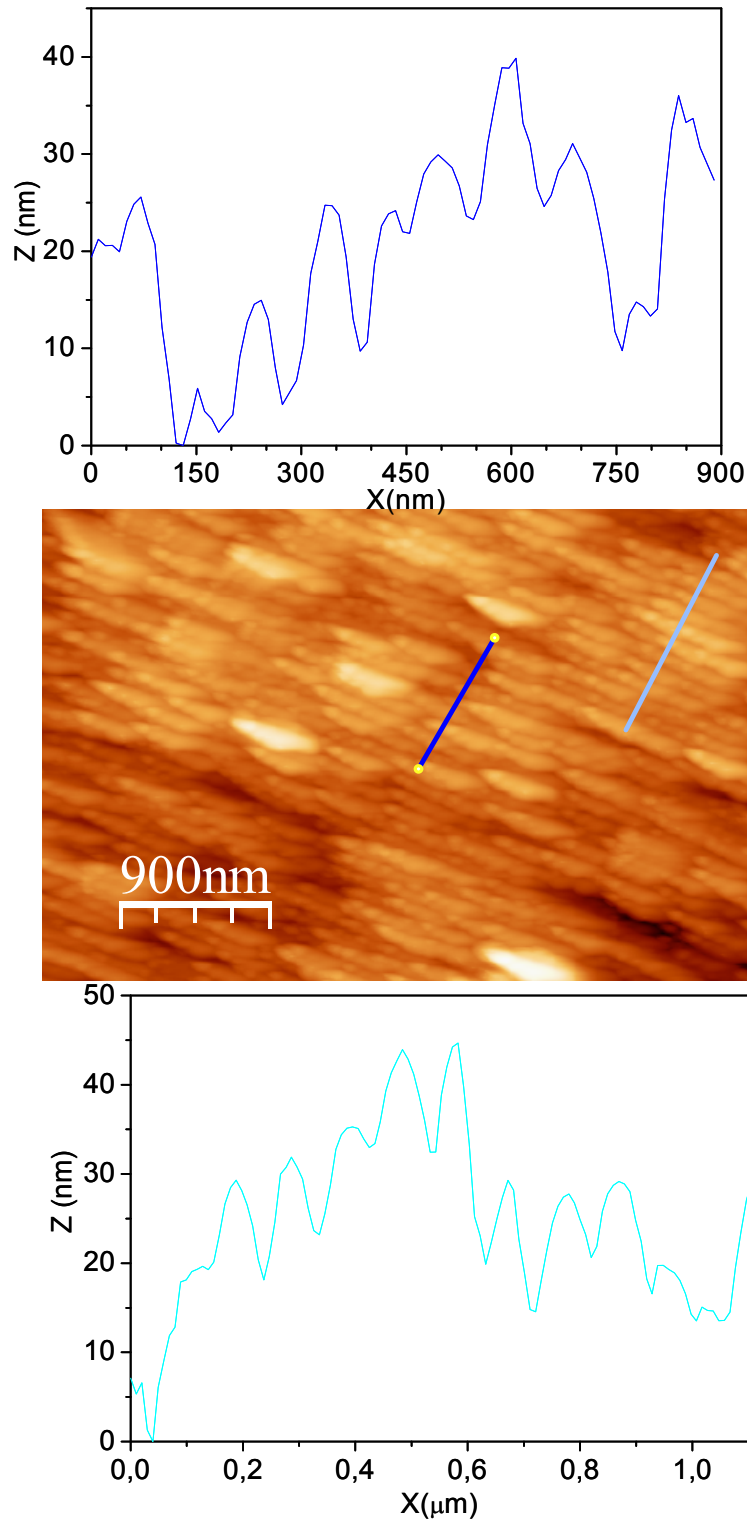


Figura 32. Imagen AFM de superficie de nanobarras. En la parte superior e inferior se muestran los perfiles en altura medidos en dirección perpendicular a estas.

Capítulo III: Resultados y Discusión

Las imágenes de AFM muestran una profundidad media entre nanobarra y nanobarra de 10 ± 1 nm, con diferencias de altura máximas de 35 ± 1 nm en perfiles de 1 μm de longitud. Esta diferencia en alturas está justificada por las inhomogeneidades de la máscara ya que como recordaremos fue sometida a un proceso de pulido con pasta de alúmina con tamaño de grano de 50 nm, con lo cual es esperable diferencias de alturas menores a este valor. Tras estas caracterizaciones se realizaron cortes transversales a las muestras para la medida directa de la profundidad de las nanobarras (figura 33).

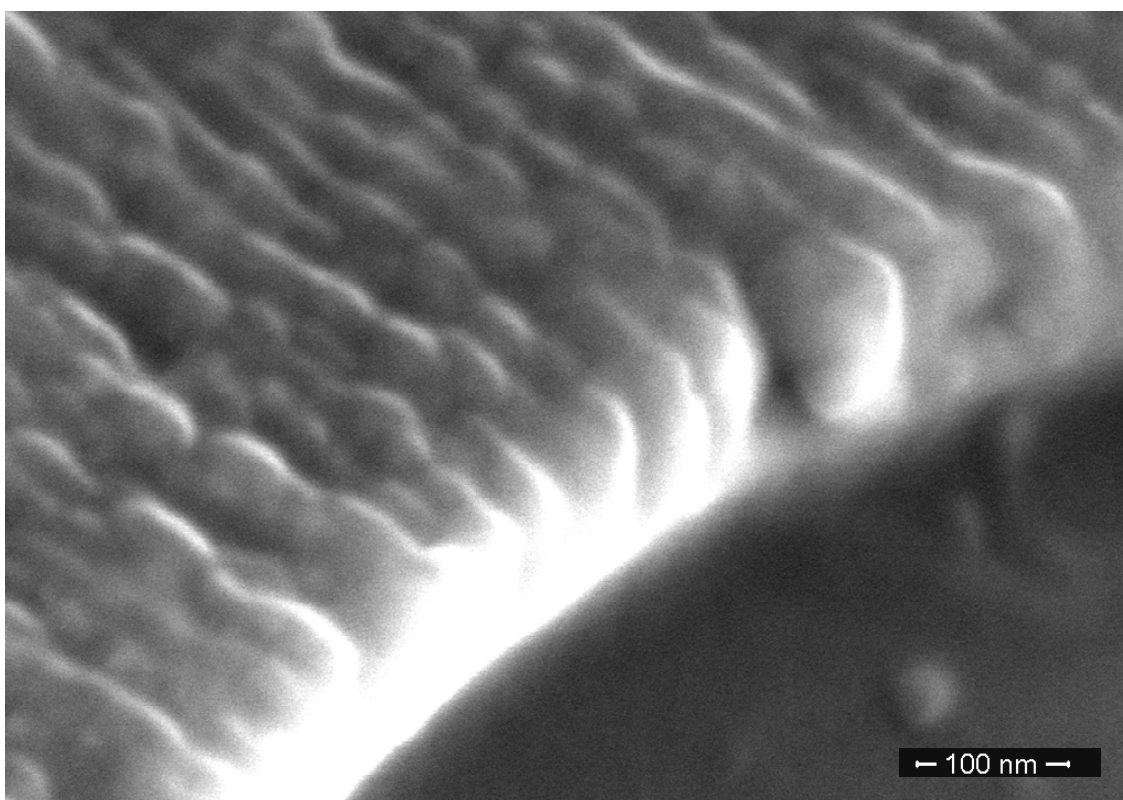


Figura 33. Micrografía del corte transversal de muestra irradiada y atacada.

Las imágenes tomadas revelaron una profundidad máxima observable de 142 nm. Esta profundidad es significativamente más baja que la obtenida como resultado de las simulaciones, lo que apuntaría hacia una sobrevaloración en la capacidad de frenado iónico de los nanohilos de Ni.

Este conjunto de muestras fueron sometidas a un tratamiento de recocido a 750°C . Las estructuras cristalinas de estas muestras tras este recocido fueron caracterizadas mediante DRX en incidencia rasante, uno de estos espectros característicos se muestran en la figura 34.

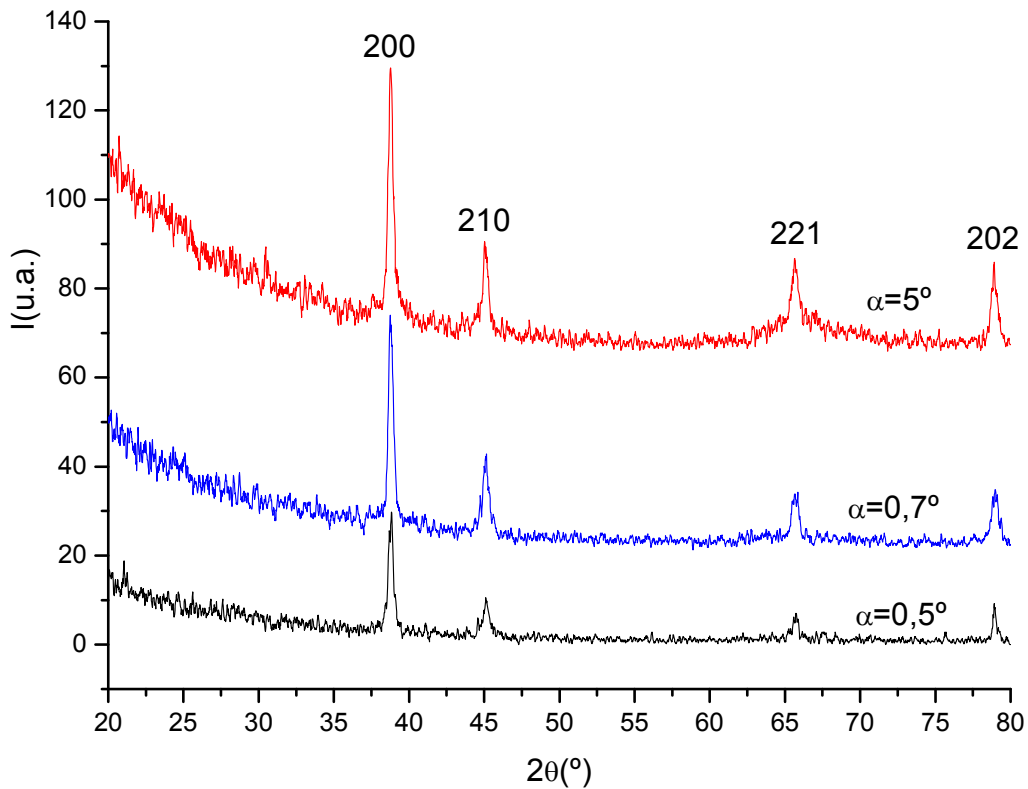


Figura 34: Patrones característicos DRX de nanobarras tras el recocido.

Como se puede apreciar en la figura 34 existe una recuperación parcial de la estructura en fase cristalina del Rutilo con picos más intensos y estrechos que indican la existencia de un proceso de recristalización. De forma más específica los picos asociados a la familia de planos (200), (210) y (221) aparecen mucho más definidos incluso a incidencias de $0,5^\circ$. Estos dos últimos planos no formaban parte del espectro original de difracción del sustrato virgen de Rutilo, con lo que podemos afirmar que han crecido a partir de zonas dañadas y posteriormente recristalizadas del volumen no disuelto. El examen de la superficie nanoestructurada y su corte transversal se realizó mediante SEM (figura 35).

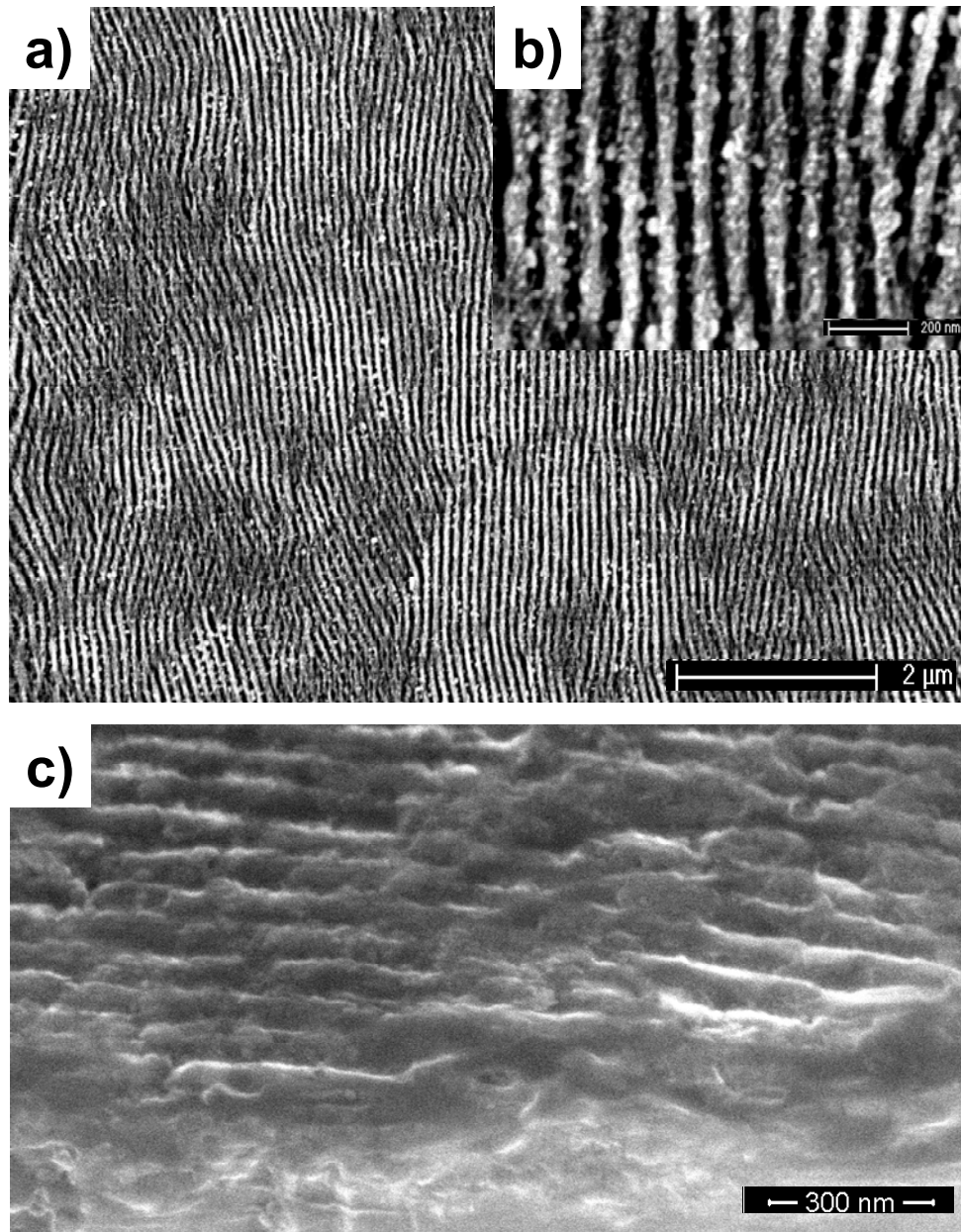


Figura 35: a) Superficie de TiO_2 nanoestructurada tras el bombardeo iónico a través de la MAA rellena con nanohilos de Ni, su posterior ataque químico y recocido. b) Detalle de las superficie. c) Imagen de corte transversal (inclinado 45°) realizado mediante fractura mecánica

Las imágenes captadas por SEM muestran una superficie similar a las obtenidas tras el ataque químico conservándose la misma nanoestructura en superficie con una profundidad media observable de 111 nm, tras el proceso de recocido. Sin embargo, se observa la aparición de gránulos en la superficie de las nanobarras. En un principio, se estimó que los gránulos podían deberse a restos procedentes de algún tipo de contaminación durante el proceso de templado. Con objeto de descartar esta posibilidad

Nanoestructuras ordenadas basadas en TiO_2 y ZnO , obtenidas mediante irradiación iónica

se examinaron las muestras (con y sin recocido) mediante dispersión EDS (figura 36), solo encontrándose señales significativas de TiO_2 en proporciones estequiométricas.

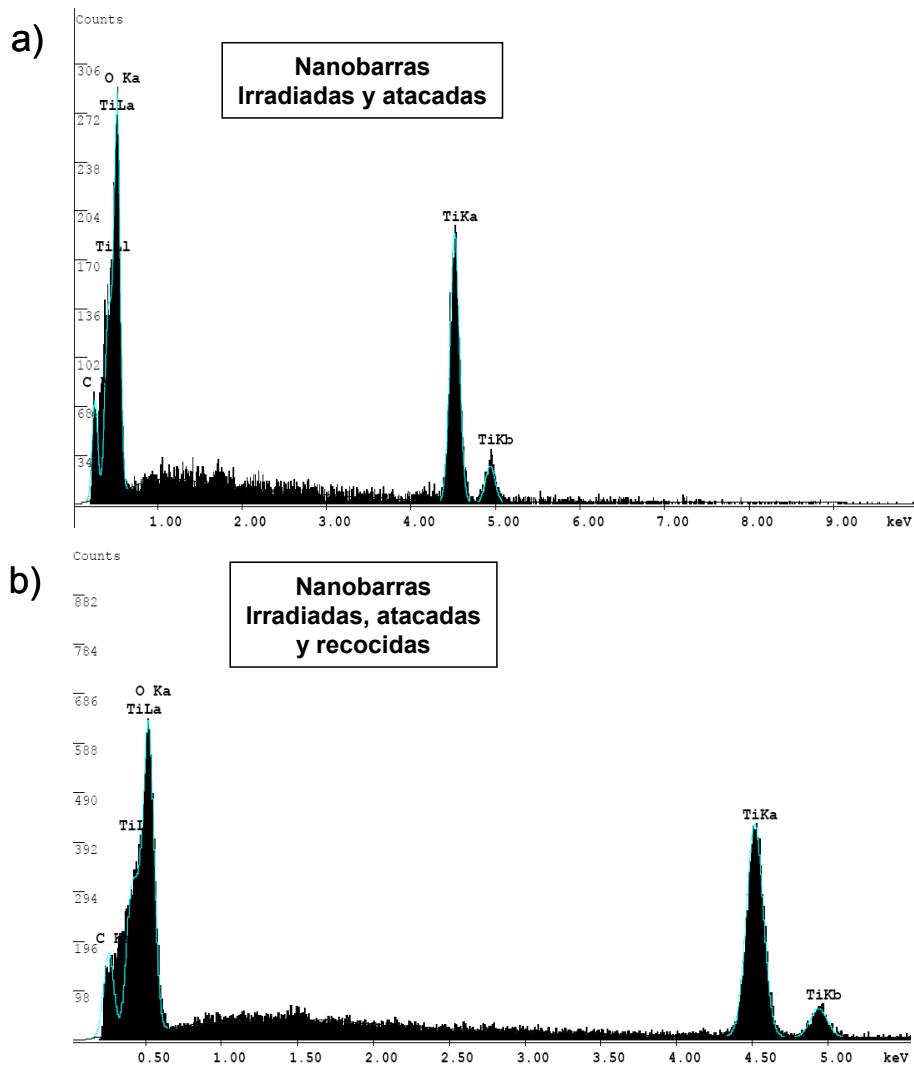


Figura 36. Espectros EDS de muestra a) irradiada y atacada. b) irradiada, atacada y recocida

Por tanto el origen de estos gránulos puede estar influenciado por un proceso de crecimiento de granos con orientaciones de planos cristalinos diferentes a las iniciales y detectadas mediante DRX ($\langle 210 \rangle$ y $\langle 221 \rangle$).

Conclusiones Parciales:

-Se ha demostrado la capacidad de generación de volúmenes susceptibles de ser disueltos tras la irradiación de iones Br con energías de 13 y 25 MeV en régimen de superposición de trazas, extrayéndose un valor umbral de S_e umbral de generación de daño inferior y para iones con una energía menor que las reportada en trabajos anteriores.

-Se ha demostrado la posibilidad de generar superficies nanoestructuradas porosas réplicas de MAA, con una relación de aspecto máxima de 15.7 sobre TiO_2 monocristalino en fase Rutilo. Este valor de relación de aspecto es el más alto comunicado hasta la fecha en substratos monocristalinos mediante un proceso litográfico directo sobre áreas máximas de 4 mm^2 .

De la misma forma se ha demostrado la posibilidad de generar superficies nanoestructuradas en áreas máximas de 4mm^2 en forma de nanobarras mediante el uso de MAA rellenas de nanohilos de Ni y su posterior irradiación con iones Br de 25 MeV mediante un proceso de desalineación del haz de iones con la máscara, proponiéndose un modelo matemático que justifica su generación. Siendo la primera vez, en nuestro conocimiento, que se obtienen superficies nanoestructuradas empleando una máscara completamente sólida y haces de iones.

-Se ha comprobado la existencia de daño en la estructura cristalina del TiO_2 en fase cristalina después de haberse realizado el ataque ácido y la recuperación parcial de la estructura cristalina original y la resistencia de la nanoestructura en superficie tras un recocido a 750°C .

II.2- Nanoestructuras en Rutilo mediante iones de ^{56}Fe 100 keV.

En esta sección se presentarán y discutirán los resultados específicos obtenidos en la nanoestructuración de substratos monocristalinos de Rutilo mediante la implantación localizada de iones ^{56}Fe de 100 keV.

Tras el proceso de implantación iónica y retirada de las MAA las superficies de las muestras fueron examinadas mediante HRSEM. Las muestras en fase Rutilo implantadas sin MAA, no presentaron variación que merezca ser destacada en su morfología superficial. Las muestras en fase Rutilo con iones Fe implantados a través de MAA y tras ser sometidas al proceso de retirada y limpieza mostraron una superficie con tenues contrastes al ser examinada su superficie por medio de SEM, figura 37). Estos contrastes están en buen acuerdo con las dimensiones de la MAA empleada como máscara. En la figura 38 se muestra una imagen en detalle con contraste y brillo mejorado.

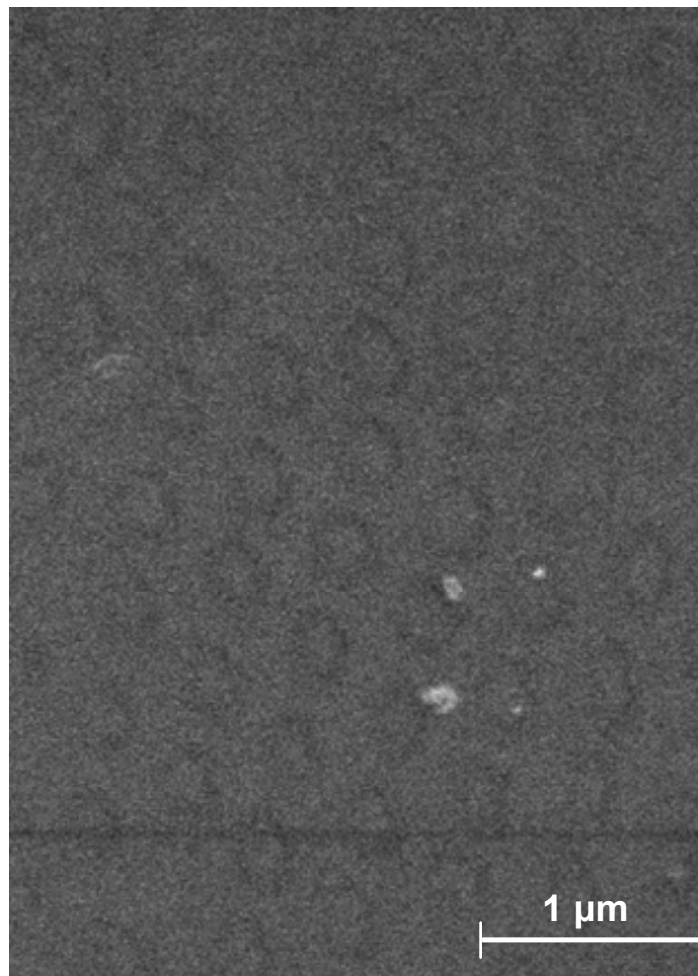


Figura 37. Imágenes de muestra en fase rutilo tras la implantación de Fe y retirada de la MAA.

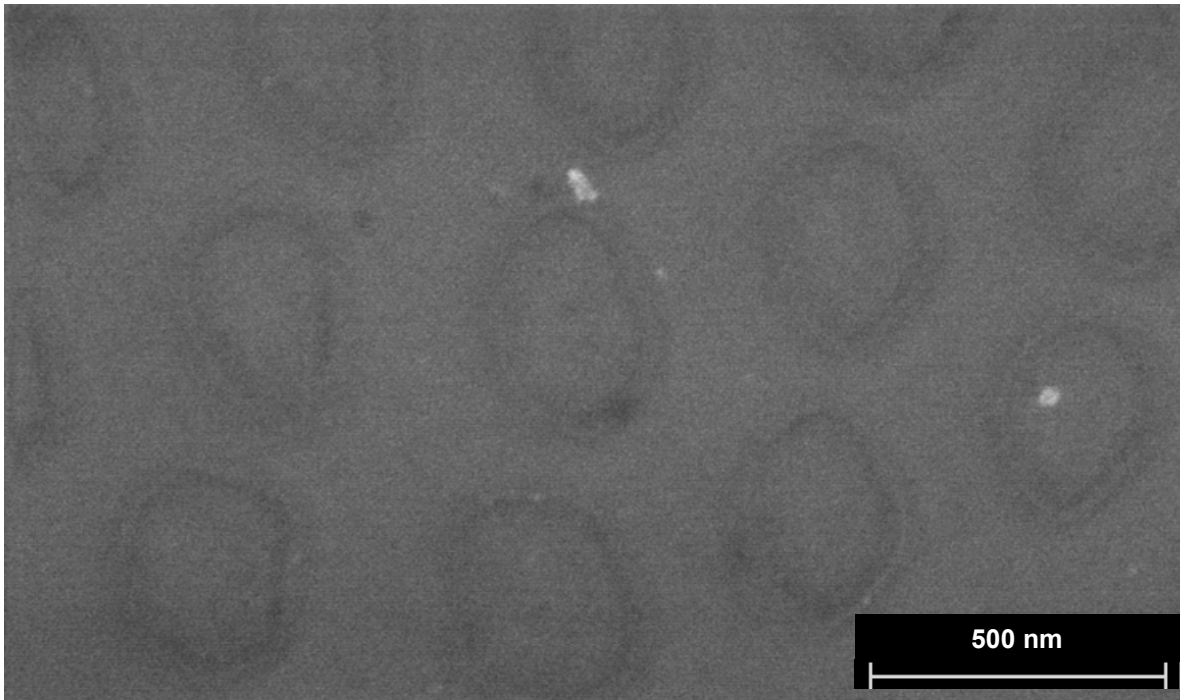
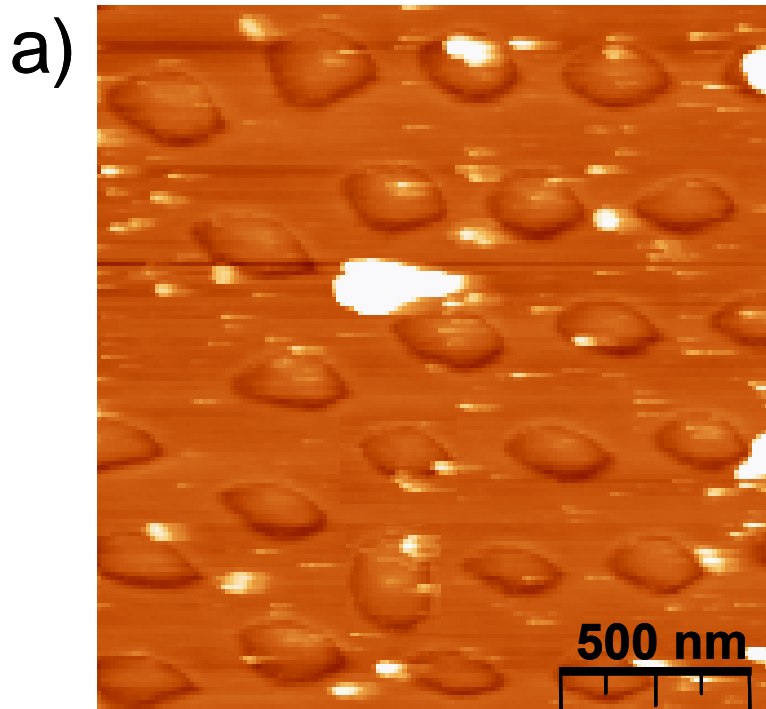


Figura 38. Imagen con contraste mejorado de superficie de una muestra tras la implantación de Fe y retirada de la MAA.

El contraste entre zonas implantadas y vírgenes se encontraba en el perímetro externo de las zonas expuestas al flujo iónico. Para cuantificar esta variación se examinaron la superficie de las muestras mediante AFM (Figura 39).



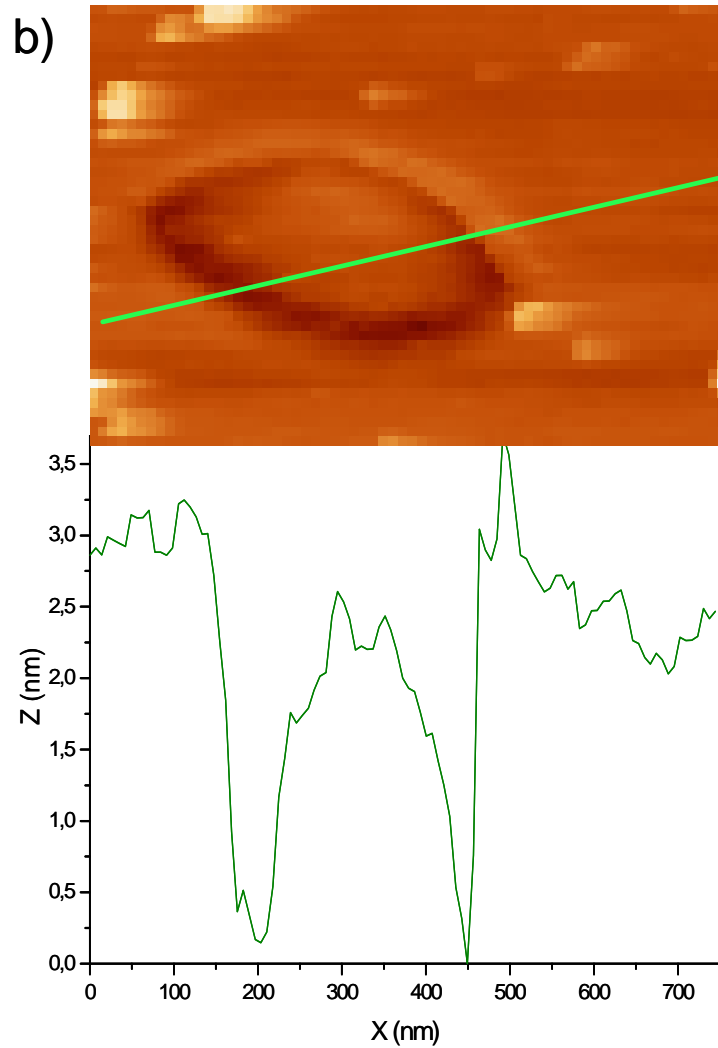
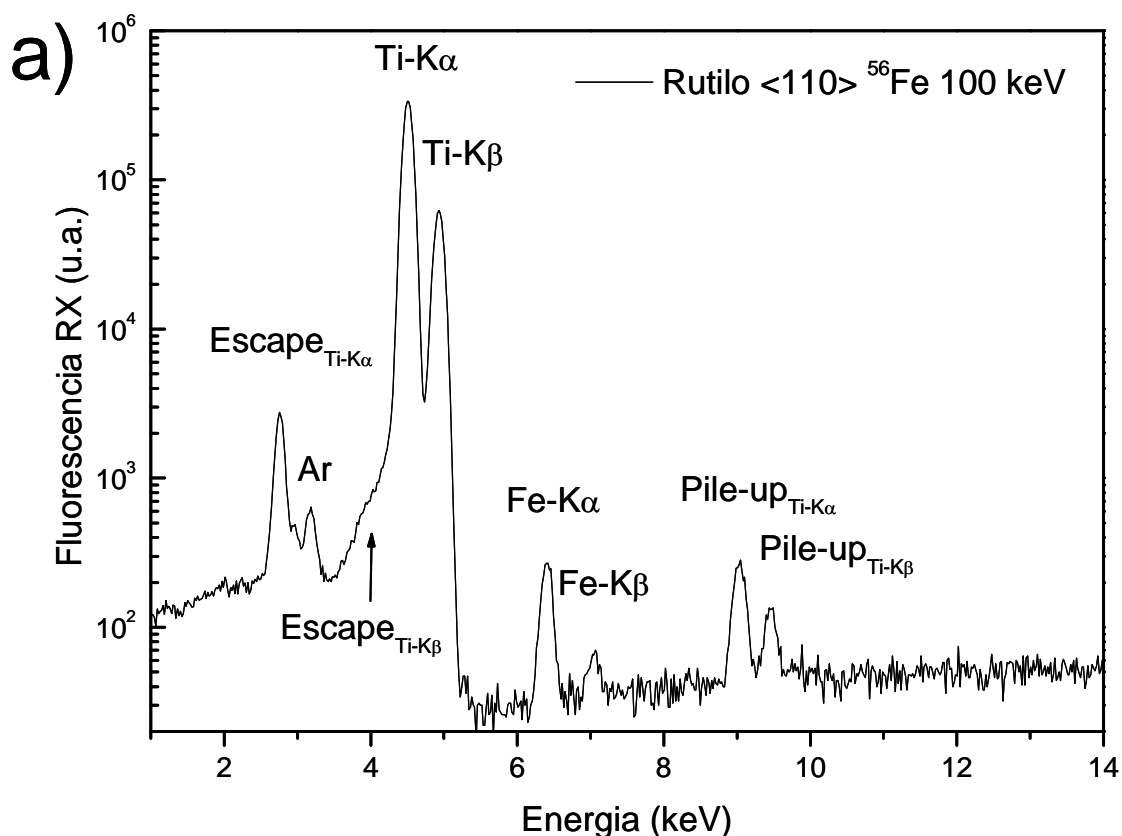


Figura 39. Imagen AFM de zona implantada. a) Imagen topográfica b) Perfil de alturas en la línea verde.

Del examen de las imágenes y perfiles de alturas obtenidos mediante AFM se desprende que el efecto de implantación sobre en la superficie de las muestras de Rutilo no generó un contraste de alturas importante, la máxima variación de profundidad con respecto al perfil virgen alcanzó 3 nm en el perímetro externo y 0.5 nm en el centro, presentando la rugosidad de la superficie virgen, un valor concordante con la medida previa a la implantación. Esta diferencia de alturas en las zonas implantadas es debida a un efecto de sputtering y redeposición del material eyectado. Los iones Fe al impactar contra la superficie de Rutilo arrancan, según estimaciones realizadas mediante código SRIM, una media de 0.5 átomos de Ti y 2.6 átomos de O por cada ión Fe. Estos átomos expulsados pueden volver a depositarse en la superficie del substrato. Sin embargo en este caso la máscara de MAA ofrece la superficie interna de sus poros para la deposición de estos átomos eyectados por lo que parte de estos átomos se depositarán

sobre la superficie interna de la MAA y otra parte sobre la zona del impacto. Sumado a este efecto podría sumarse un efecto de fluido viscoso de material al ser expuesto al flujo iónico[16-22].

Tras el examen topográfico las muestras fueron examinadas mediante fluorescencia de RX con luz sincrotrón. En estos espectros, algunos de ellos mostrados en la figura 40, se aprecian las señales correspondientes al Fe implantado. Sin embargo en el espectro de la muestra implantada a través de máscara, la señal asociada a los átomos de Fe se ve reducida notablemente, mostrando una intensidad aproximada de un 33% de valor de la señal para la muestra implantada sin máscara. Este porcentaje es algo inferior al valor del área expuesta del substrato a través de la máscara, siendo este dato indicativo de la efectividad de la implantación a través de máscaras de MAA, en este caso indicaría zonas donde los poros no estaban completamente abiertos. En esta muestra se detectan también señales de baja intensidad correspondientes a las líneas $K\alpha$ de Cu y Zn. El origen de estos elementos puede justificarse por una pequeña contaminación producida muy posiblemente por la manipulación de las muestras con pinzas metálicas de latón (Cu:Zn aprox 1:1).



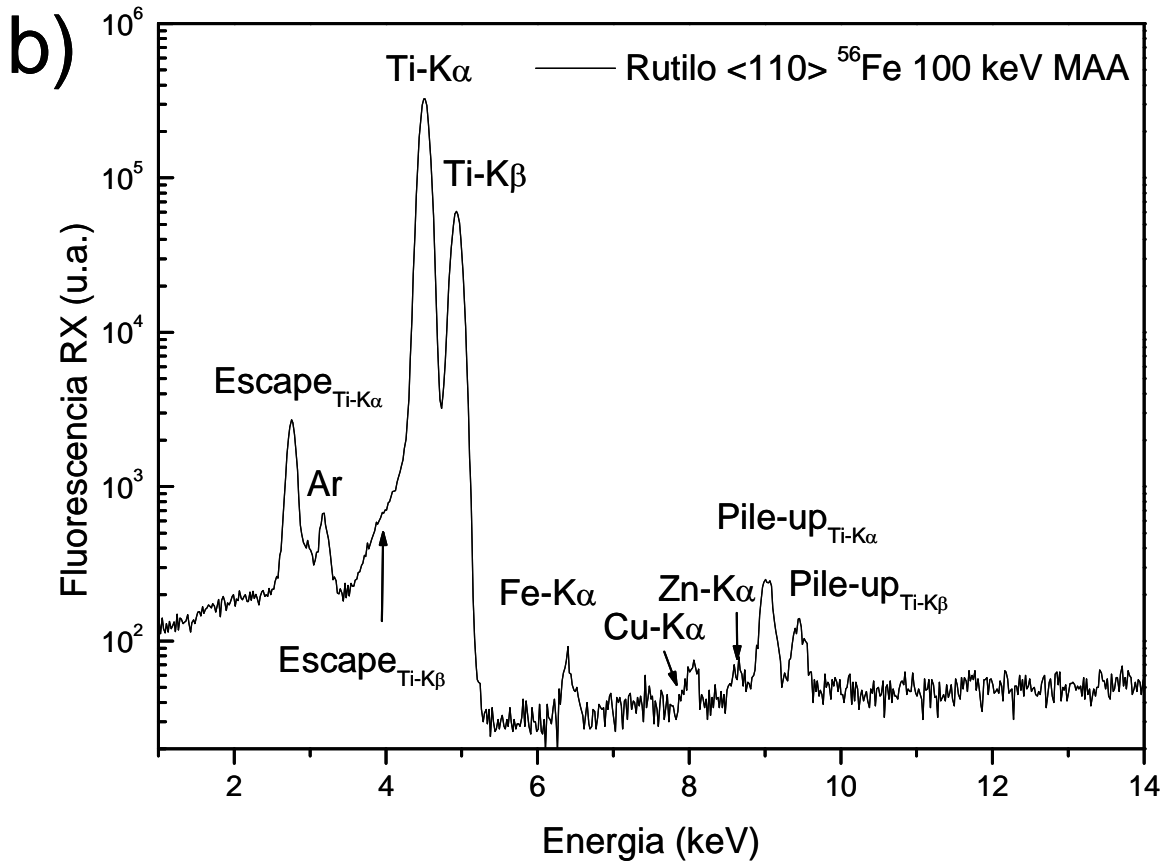


Figura 40: Espectros de Fluorescencia de RX de muestras de Rutilo <110> tras la implantación de Fe 100 keV. a) Sin máscara b) a través de máscara de MAA.

La caracterización mediante DRX de las muestras en fase Rutilo se realizó en dos geometrías. En primer lugar se realizaron medidas geometría θ - 2θ y posteriormente en incidencia rasante. Los patrones de difracción resultantes en geometría θ - 2θ tanto de ambos tipos de muestras (implantaciones con y sin máscara) se presentan en las figuras Figura 41 y 42 respectivamente.

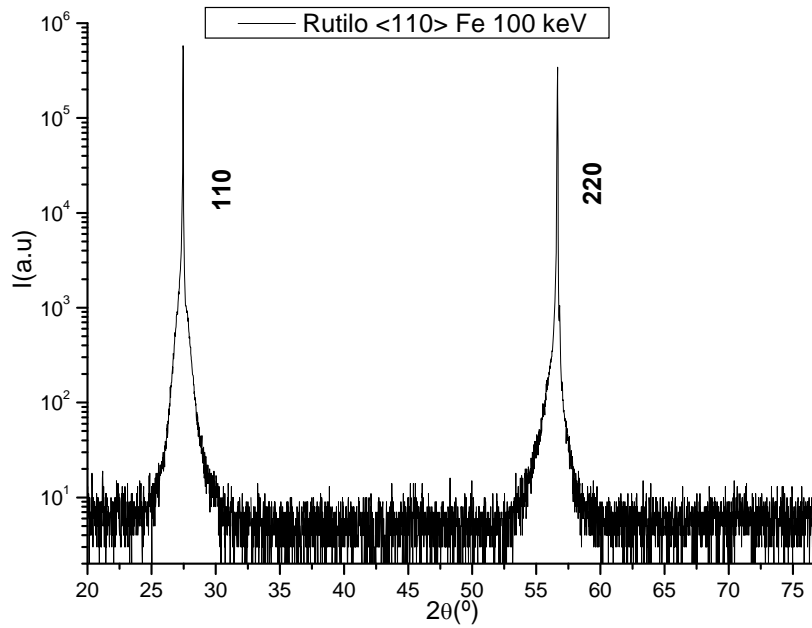


Figura 41: Espectro DRX de muestra de Rutilo <110> tras ser implantada con iones ⁵⁶Fe de 100 keV.

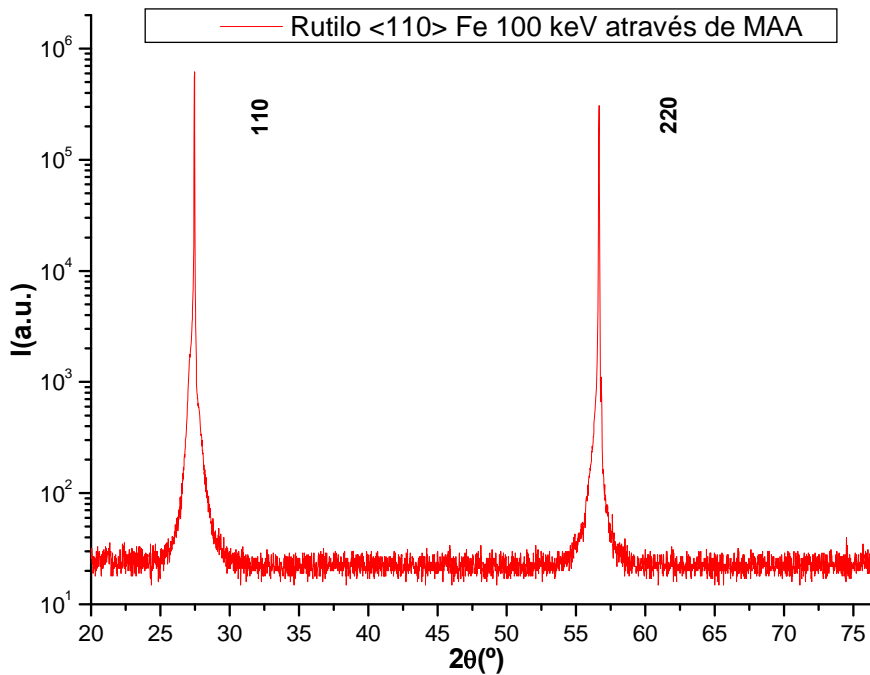


Figura 42: Espectro DRX de muestra de Rutilo <110> tras ser implantada con iones ⁵⁶Fe de 100 keV usando como máscara una MAA.

En los difractogramas tomados en geometría θ - 2θ los picos que aparecen se corresponden con las orientaciones cristalográficas originales de los substratos, no detectando señal alguna de variación estructural. Para obtener información acerca de la superficie afectada únicamente por la implantación de iones Fe, se decidió examinar las

muestras en geometría de incidencia rasante. Los difractogramas típicos obtenidos de los dos tipos de muestras se presentan en las Figuras 43 y 44.

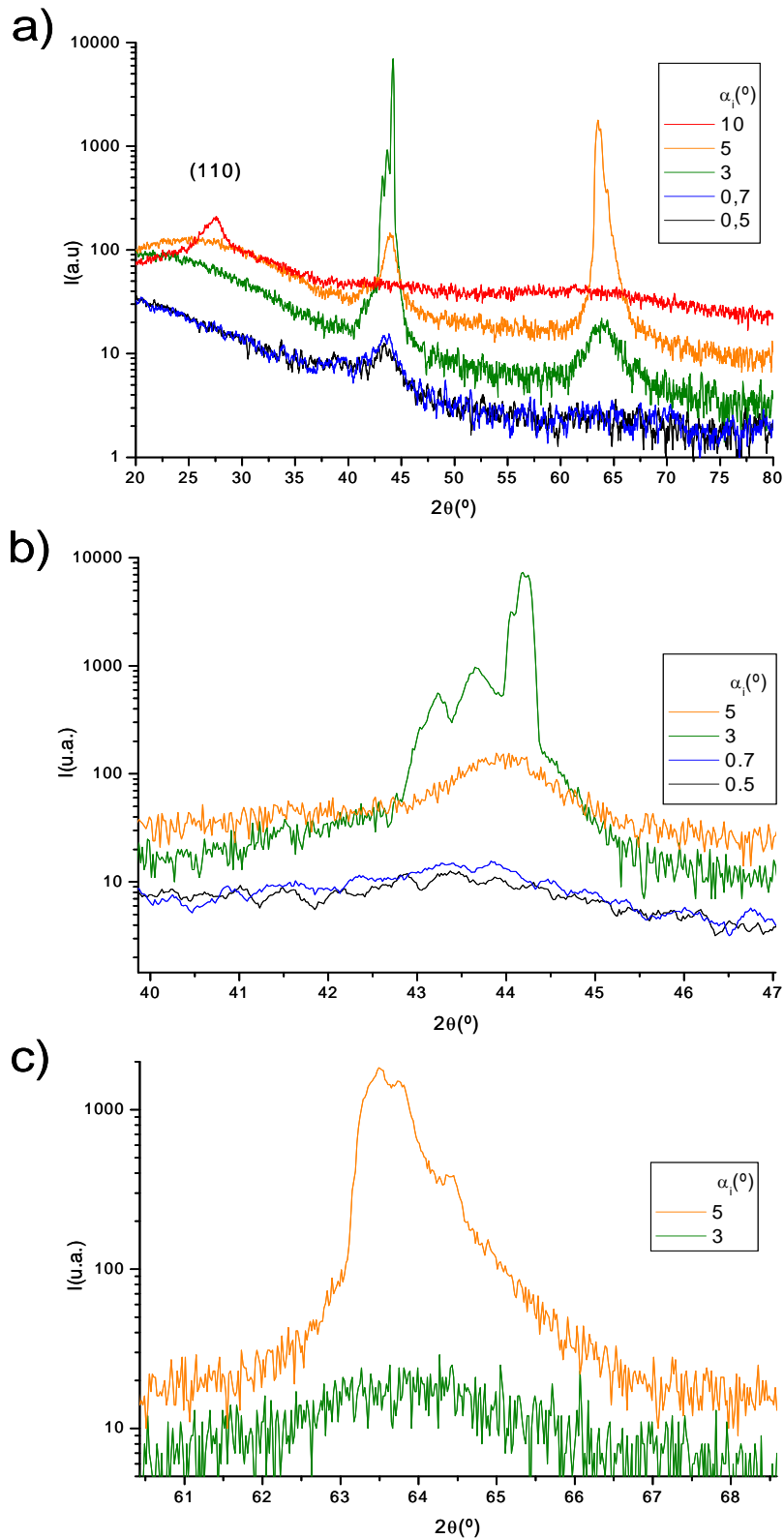


Figura 43: a) Espectros DRX en incidencia rasante de muestra de Rutilo <110> tras ser implantada con iones Fe de 100 keV. b) Detalle de zona entre 40° y 47° . c) Idem zona 60.5° y 68.5° .

Capítulo III: Resultados y Discusión

Las identificaciones, posiciones y anchuras (FWHM) de los picos detectados en las medidas de DRX en incidencia rasante tras los ajustes gaussianos y su tamaño de grano medio, aplicando la fórmula de Scherrer, se recogen en la tabla 1.

Tabla 3

Fase	Posición 2θ (°)	Anchura FWHM(°)	Tamaño de Grano (nm)
$\alpha_i=0.5^\circ/0.7^\circ$			
Fe ₃ O ₄ 400	43.3	1.90	4
$\alpha_i=3^\circ$			
Fe ₃ O ₄ 400	43.2	0.27	32
Fe ₂ O ₃ 202	43.8	0.58	15
FeTi ₂ O ₅	44.2	0.17	50
Rutilo 310	63.9	2.23	4
$\alpha_i=5^\circ$			
Fe ₃ O ₄ 400	43.0	5.63	2
Rutilo 210	44.0	0.86	10
FeTiO ₃ 300	63.5	0.31	30
Fe ₂ O ₃ 300	63.8	0.25	37
Rutilo 310	64.0	1.20	8

Los resultados obtenidos del análisis reflejan en este caso una estructura amorfa que según aumenta el ángulo de incidencia evoluciona a una banda en la cual para una incidencia de 10° aparece la señal de los planos (110) asociados al Rutilo, también aparecen señales que corresponderían a fases cristalinas de compuestos precipitados con contenido de Fe, pero no señales que puedan identificarse con alguna estructura cristalina de clusters de este elemento de forma aislada. Las nuevas estructuras cristalográficas detectadas asociadas que no están relacionadas con la fase Rutilo del TiO₂ en estos espectros son Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeTiO₃ y FeTi₂O₅. Sin embargo no fueron detectadas señales de orientaciones cristalográficas originales del Rutilo <110> hasta un ángulo de incidencia de 10°. Lo que puede estar indicando un daño en la estructura cristalina original hasta un nivel mas profundo que el nivel de implantación de los átomos de Fe predicho por los cálculos previos. La no detección de estas señales a ángulos de incidencia mas bajos pudo estar causada por los daños producidos mediante

el desplazamiento de átomos del sustrato por el efecto de la inclusión de Fe y la consiguiente generación de defectos en los niveles más profundos. Esta idea se vio reforzada así mismo por la detección de señales de orientaciones cristalográficas de Rutilo $\langle 210 \rangle$ y $\langle 310 \rangle$ no detectadas en los sustratos originales. De esta misma forma los espectros de difracción de RX correspondientes a la muestra implantada a través de la máscara de MAA (figura 44) mostraron patrones dependientes del ángulo de incidencia del haz y por tanto de la profundidad analizada.

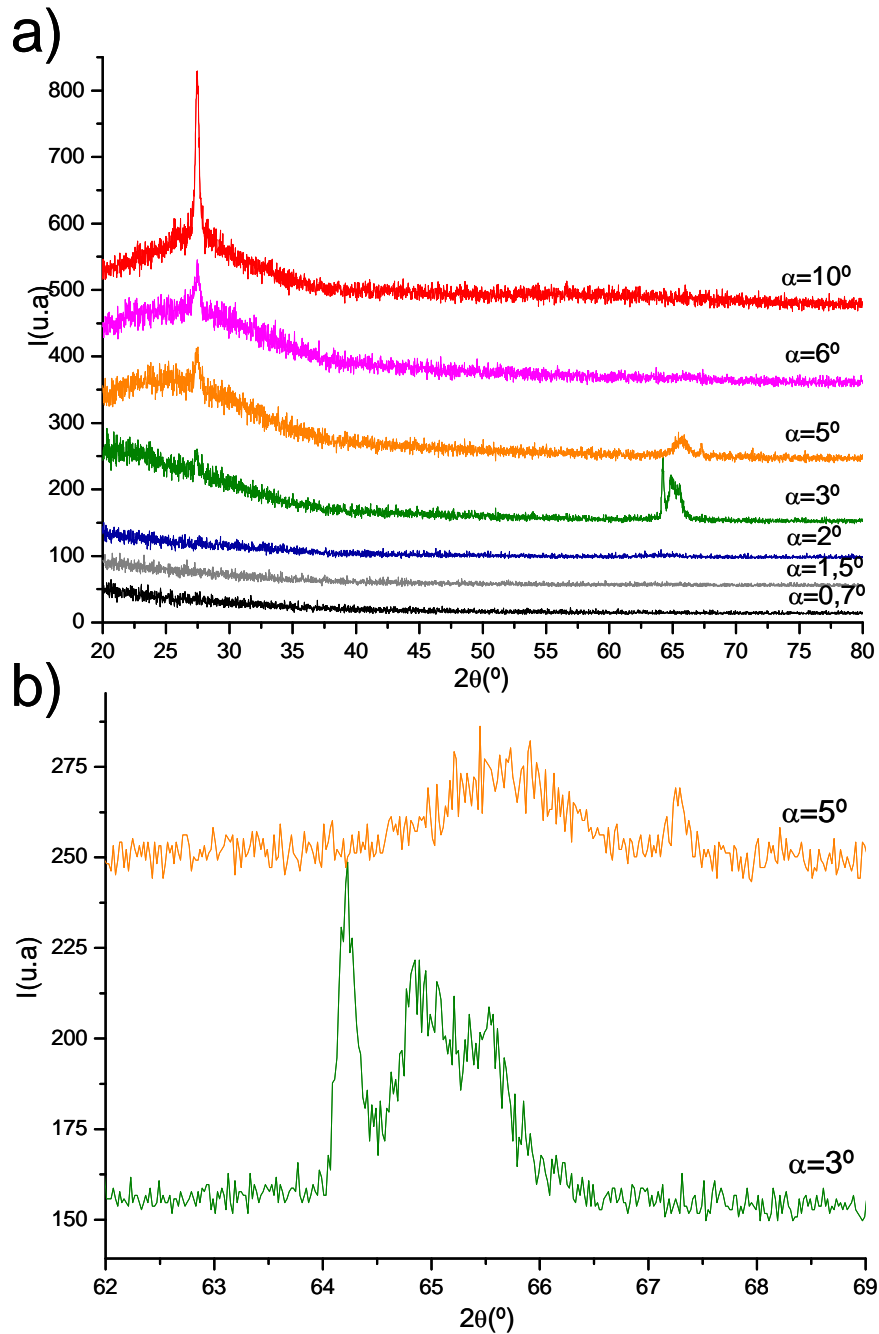


Figura 44: a) Espectros DRX en incidencia rasante característicos de muestras de Rutilo $\langle 110 \rangle$ tras ser implantadas con iones Fe de 100 keV a través de MAA. b) Detalle de zona entre 62° y 69° .

Capítulo III: Resultados y Discusión

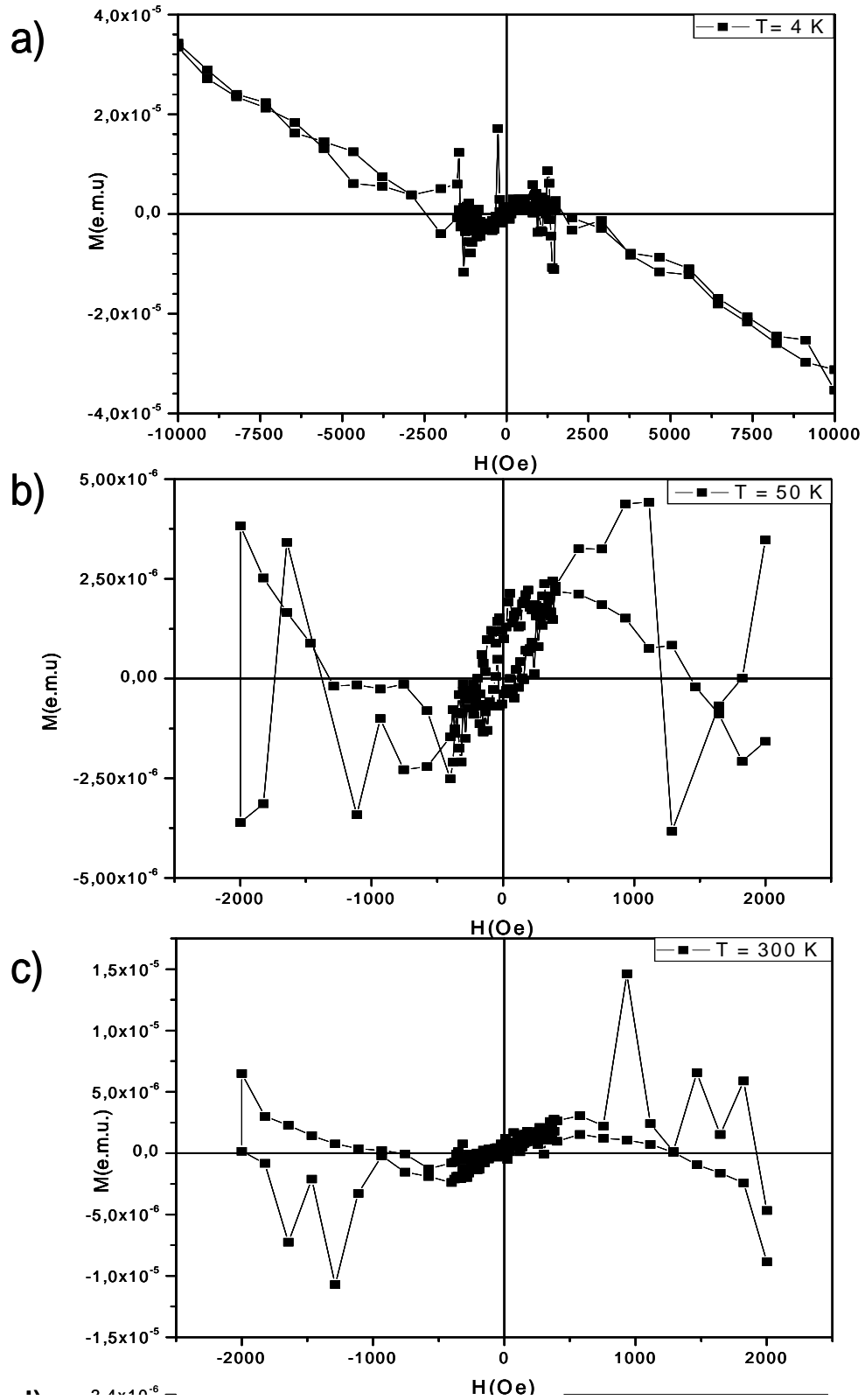
Los espectros de difracción a incidencia rasante procedentes de la muestra de Rutilo tras el proceso de implantación de iones Fe a través de la MAA revelaron el daño causado en las capas externas de su superficie, con la total ausencia de picos relativos a las orientaciones cristalinas originales del Rutilo hasta una incidencia de 3° (Figura 44 a)) con intensidad creciente según aumenta el ángulo de incidencia. Para incidencias de 3° y 5° se observan picos no relacionados con la orientación cristalina original e identificados con orientaciones de planos cristalográficos de Rutilo, Fe_2O_3 y Fe_3O_4 . La detección de picos relativos a fases de distintos compuestos de Fe está producida por su precipitación al superar el Fe su límite de solubilidad[23-25] en la implantación por un mecanismo a priori similar que el observado en la muestra implantada sin máscara. Sumado a este hecho, la detección de estos picos a ángulos precisos de incidencia rasante (3° y 5°) indicaría la formación de estos precipitados en unos rangos delimitados de profundidad. El análisis de los picos mediante la fórmula de Scherrer reveló unos tamaños medios de grano para cada fase de: Rutilo (221) 20 nm, Fe_2O_3 (300) 50 nm y Fe_3O_4 (531) 20 nm, denotando la existencia de pequeños cristalitas rodeados de TiO_2 dañado por el proceso de implantación.

Experimentos de grupos anteriores relativos a la implantación de Fe en TiO_2 y más concretamente en fase Rutilo monocristalino detectaron la precipitación de nanoclusters de Fe [26] cristalográficamente orientados con la estructura del Rutilo y su evolución hacia FeTiO_3 tras tratamientos térmicos posteriores. En los citados experimentos las implantaciones se realizaron aplicando una energía, fluencia y temperatura de implantación superiores a las usadas en el presente trabajo (185 keV, $4 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$ y 350°C). En este sentido podemos comparar también los resultados previos obtenidos por M. Guermazi y colaboradores[27], los cuales demostraron que implantaciones con iguales energías y temperaturas, y con fluencias similares de iones Fe a las aquí empleadas, inducen la creación de fases metaestables (FeTiO_5) y que al aplicar un recocido de 400°C en vacío, comienza la precipitación de Fe y su exodifusión. Sin embargo, estos autores encontraron fases correspondientes al Fe_3O_4 si el recocido se realizaba al aire. En conjunto, los resultados antes mencionados implican que los mecanismos de formación de precipitados de compuestos de Fe son muy dependientes de las condiciones de implantación iniciales en el Rutilo. Los citados trabajos emplearon monocristales de Rutilo con orientaciones cristalográficas de superficie distintas a las aquí irradiadas, pudiendo este factor influir en la difusión de los iones Fe dentro de la matriz de TiO_2 y por tanto su capacidad de formar nuevos

compuestos. La detección de picos relacionados con la orientación cristalina original en la muestra implantada a través de MAA, para ángulos de incidencia más bajos comparados a la muestras implantadas sin máscara está en concordancia con el hecho que al realizarse la implantación a través de una máscara, parte de la superficie (~69%) no ha sido afectada por el flujo de iones Fe, pudiendo conservar su estructura cristalina poco afectada y por tanto siendo posible su detección, esta explicación también resulta coherente con la baja intensidad en la señal detectada relacionada con precipitados producidos en esta muestra. Para una completa determinación de las características de los precipitados producidos es necesario el estudio cuidadoso de las zonas implantadas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), siendo esta técnica destructiva se estimo conveniente no emplearla.

El análisis estructural y composicional hacía esperar un posible comportamiento ferromagnético/superparamagnético, sumado a la señal paramagnética débil del substrato de Rutilo. Las muestras implantadas sin máscaras fueron examinadas mediante magnetometría SQUID. Las muestras fueron caracterizadas mediante el registro de sus ciclos de histéresis a 4, 50 y 300 K hasta un valor de campo magnético máximo de 10⁴ Oe. Además, se realizaron medidas de momento magnético en función de la temperatura desde 4 a 300 K mediante un proceso de “*enfriamiento a campo cero-enfriamiento con campo*” (ZFC-FC) con un campo magnético externo de 500 Oe.

Los resultados de estas medidas magnéticas para las muestras implantadas sin máscara se muestran en la figura 45.



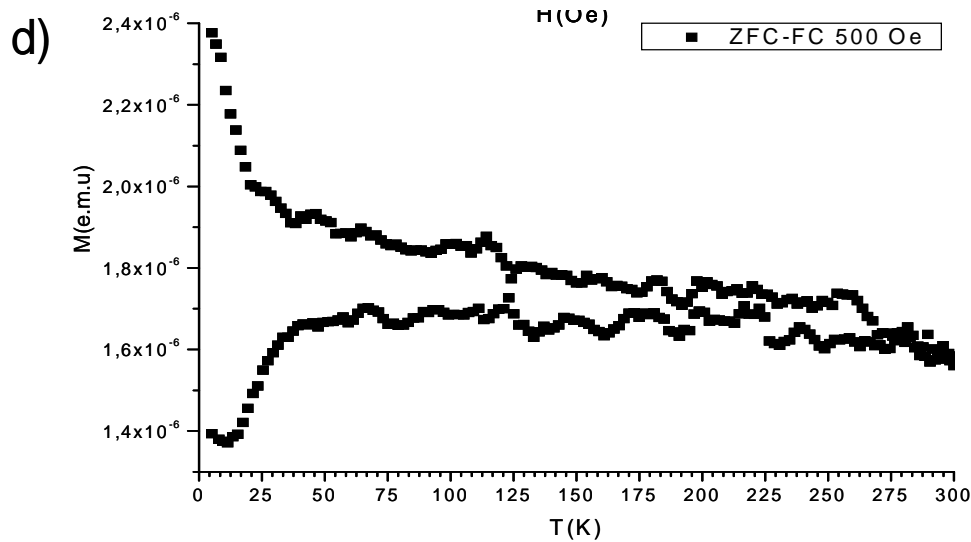


Figura 45. Medidas de ciclos de histéresis de muestras implantadas sin MAA a) 4 K, b) 50 K, c) 300 K. d) Medidas $M(T)$ ZFC-FC, $H=500$ Oe.

Como se aprecia, las señales registradas para todas las temperaturas se encuentran por debajo del umbral de detección fiable del dispositivo SQUID, que recordemos es de 10^{-5} e.m.u., por tanto estas medidas no pudieron ser consideradas válidas para extraer información cuantitativa sobre el comportamiento magnético de este tipo de muestras, únicamente podría considerarse la aparición de una débil señal ferromagnética muy débil. Las muestras implantadas a través de máscaras mostraron señales magnéticas aún menores que las implantadas sin máscaras. Debido a esta limitación las muestras implantadas a través de máscaras fueron examinadas mediante MFM con el objetivo de evaluar de manera simultánea sus propiedades morfológicas y magnéticas locales, ver figura 46. Las muestras examinadas presentaron cambios entre las zonas expuestas y las no expuestas a la implantación referentes a la variación de frecuencia de vibración de la punta sobre estas superficies. Estas variaciones pueden ser representadas en imágenes gracias al uso del modo dinámico de registro en distintos canales de medición.

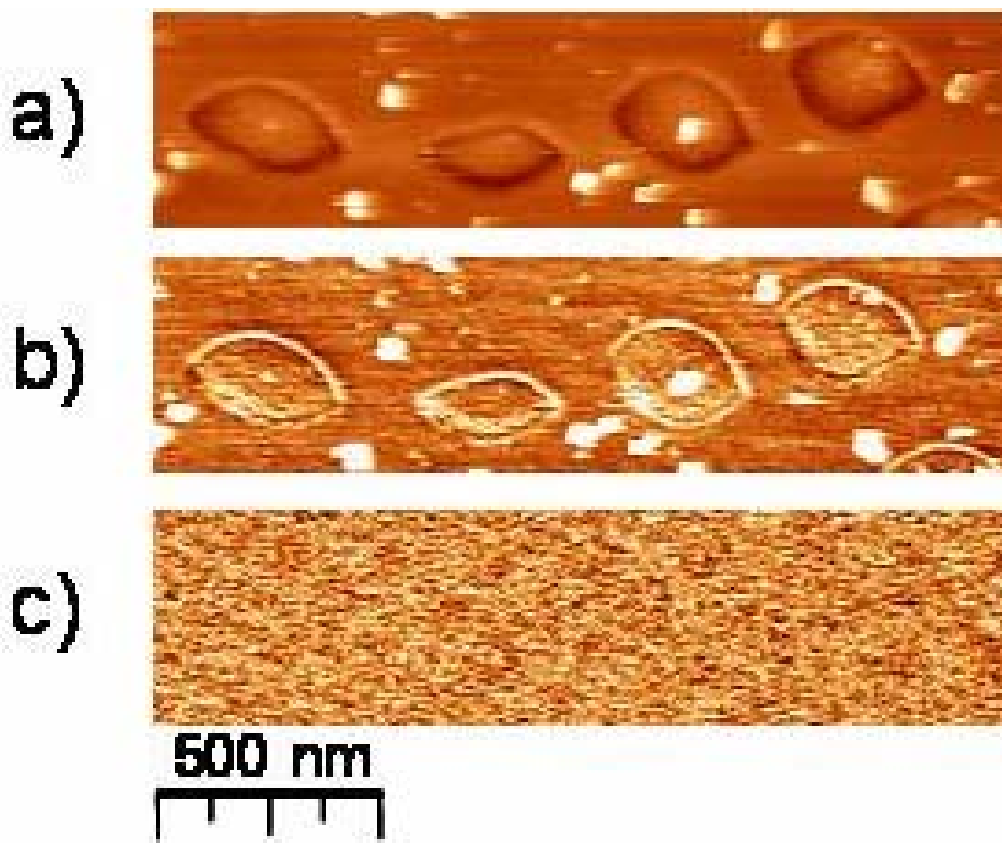


Figura 46. Imágenes típicas de muestras implantadas a través de MAA. a) Imagen de topografía (AFM) b) Señal registrada en la variación de frecuencia del cantilever (propiedades mecánicas) en misma zona que a). c) Señal de retrazado (propiedades electroestáticas y magnéticas).

Las imágenes asociadas a variaciones en las frecuencias de oscilación del cantilever resultaron en una variación de frecuencia de máxima de 0.4 Hz (figura 46 b)). El origen de esta variación debe encontrarse en propiedades mecánicas asociadas con viscoelasticidad, adhesión y fricción. Por otra parte la señal registrada al incrementar la distancia muestra-punta una distancia de escaneo de 25 nm y realizar el retrazado (figura 46 c)), no mostró ninguna señal adscrita a fuerzas de largo alcance distinguibles entre zonas implantadas y vírgenes, teniendo en cuenta que la contribución topográfica a estas distancias es mínima, no es posible asociar un comportamiento magnético diferente entre zona implantadas con Fe y zonas vírgenes de Rutilo. El estudio detallado de estas propiedades mecánicas excede el ámbito de esta memoria de tesis, considerándose un tema de estudio para el futuro, aunque estos comportamientos distintos en las superficies de las muestras examinadas confirmarían a priori los mecanismos propuestos de sputtering, redeposición y daño del material por el haz iónico durante la implantación. Una confirmación de la existencia o ausencia de

comportamiento de carácter ferromagnético inducido por la implantación de iones Fe debería ser obtenida por técnicas magneto-ópticas basadas en efectos de dicroísmo magnético, más sensibles a señales superficiales.

Conclusiones Parciales de la sección:

-Se ha demostrado la posibilidad de realizar implantaciones de ^{56}Fe a través de MAA de 265 nm de diámetro de poro 265 nm y distancia entre poros de 450 nm (valores medios). El resultado de este proceso es una superficie de zonas con contenido en Fe que reproducen el patrón ordenado de la MAA.

-El proceso de implantación de iones ^{56}Fe de 100 keV a una fluencia en monocristales de Rutilo con orientación en superficie $\langle 110 \rangle$ provoca daños en su estructura cristalográfica original. Las medidas de difracción de rayos X sugieren la precipitación de fases asociadas a los compuestos Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeTiO_3 y FeTi_2O_5 .

-Los resultados de los análisis de las propiedades magnéticas de las dos familias de muestras de Rutilo sometidas a los procesos de implantación de iones ^{56}Fe no presentaron una señal de tipo ferromagnético en los límites de detección de las técnicas empleadas.

-El análisis de propiedades mecánicas de las superficies generadas por la implantación restringida usando MAA revela un comportamiento mecánico distinto a las zonas no afectadas por la implantación.

III.1.3.- Nanoestructuras en ZnO mediante iones ^{55}Mn 35 keV.

En esta sección se presentan y se discuten de forma detallada los resultados relativos a las familias de muestras obtenidas mediante implantación de iones ^{55}Mn en ZnO.

El examen de superficie realizado mediante SEM a las familias de muestras tipo C1 y C2 no revelaron estructuras destacables en su superficie.

Las muestras implantadas a través de máscaras de MAA mostraron patrones en superficie apreciables incluso bajo el examen de microscopía óptica (Olympus BH2-UMA) aplicando filtros apropiados. Estos patrones consisten en una estructura de puntos brillantes destacados sobre un fondo oscuro (figura 47a), distribuidos en un arreglo hexagonal de forma y tamaño similar a las MAA usadas como máscaras.

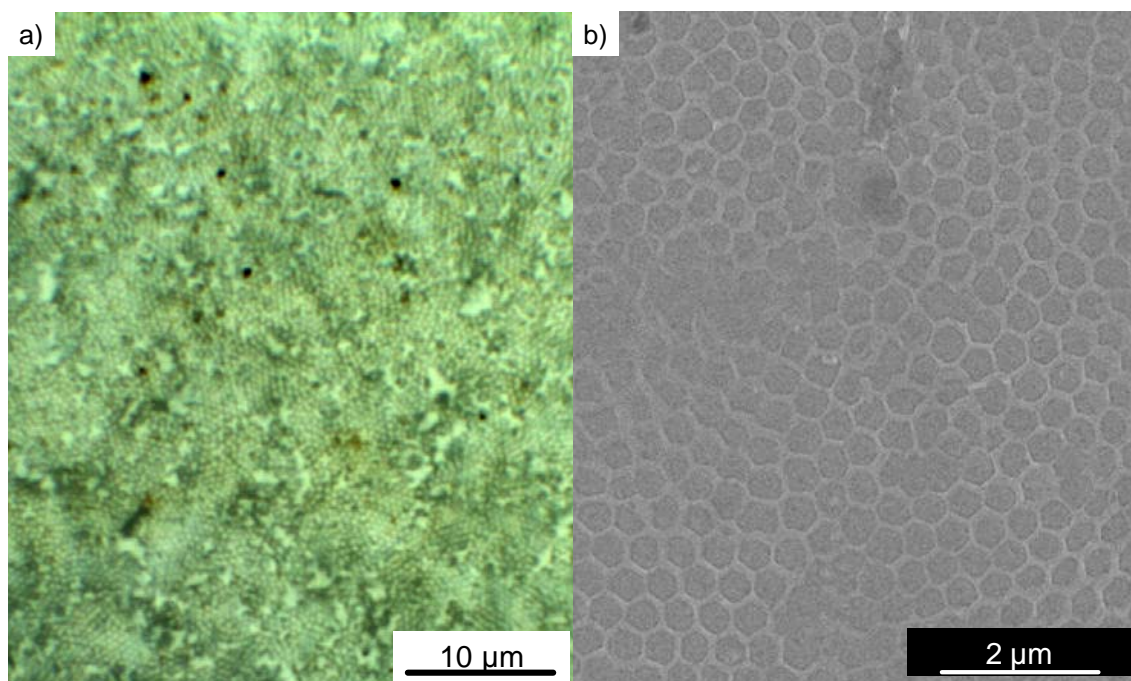


Figura 47 Micrografía óptica de superficie de muestra implantada a través de MAA. b) Micrografía SEM de la misma zona.

El contraste óptico encontrado en las muestras estaría justificado por el cambio de índice de refracción efectivo local debido a la implantación iónica a través de los poros de las MAA. Este contraste en la señal óptica también estaría influenciado por un cambio en el relieve de la superficie. Para obtener información de estas estructuras de forma mas precisa se recurrió a un examen mediante SEM (figura 47b).

Los patrones observados mediante SEM se revelaron como una estructura de cráteres, ordenados en forma hexagonal compacta con tamaños (diámetro y distancia entre ellos) en el mismo rango que las MAA, pero con diámetros sensiblemente mayores. Esta estructura está originada por procesos de sputtering y redeposición de los átomos eyectados que tienden a depositarse sobre las superficies internas de los poros de las MAA. El tamaño superior de los cráteres generados frente al tamaño original de los poros de la MAA esta provocado por la acumulación de los átomos eyectados en los espacios libres entre la máscara y el sustrato, estas superficies de no contacto directo son debidas a una adhesión no completa o deficiente de la MAA al sustrato inducidas por inhomogeneidades de pocos nm de la MAA en su base. Esto no significaría un desprendimiento de la MAA ya que en algunas zonas de la superficie no se detectaron estos cráteres, siendo en estas zonas donde la MAA se mantuvo adherida completamente durante todo el proceso de implantación y por tanto todo el material eyectado no dejaría rastro detectable sobre las superficies del ZnO.

Finalizada la caracterización morfológica de las superficies las muestras se examinaron mediante DRX usando radiación CuK α , con una incidencia de 0.5°. Los patrones de difracción de los conjuntos de muestras C0, C1 y C2 se muestran en la figura 48., en esta figura se han marcado con flechas las posiciones de los picos. Debido a las condiciones específicas de la muestras tipo M1, considerando las áreas afectadas por la implantación, los tiempos de registro durante las medidas fueron 6 veces superiores a los del resto de muestras (figura 49).

Tabla 4.

Grupos	Descripción	Fase cristalina asociada	Tamaño de grano medio (nm)
C0	Substratos ZnO Virgenes	ZnO (100)	50
		ZnO (110)	39
C1	Implantación Continua	ZnO (110)	26.5
		ZnOMn ₃ (511)	6.7
C2	Implantación continua. Recocidas	ZnO (103)	9.0
		ZnO (110)	22.0
		ZnOMn ₃ (511)	5.7
		ZnOMn ₃ (440)	16.6
M1	Implantación a través MAA	ZnO (100)	12.7
		ZnO (110)	22.5
		ZnOMn ₃ (511)	2.5

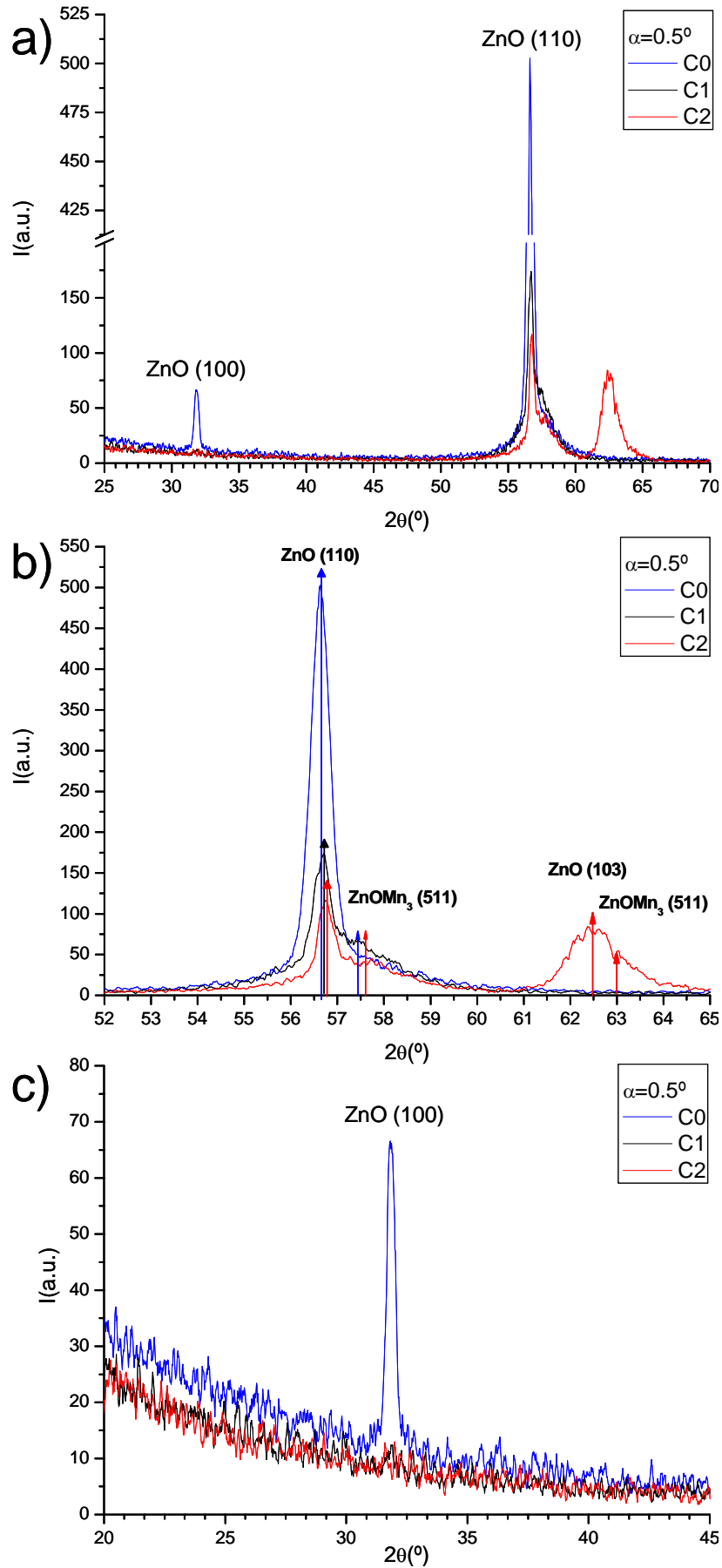


Figura 48: a) Difractogramas típicos de muestras tipo C0, C1 y C2. b) y c) Detalle de picos.

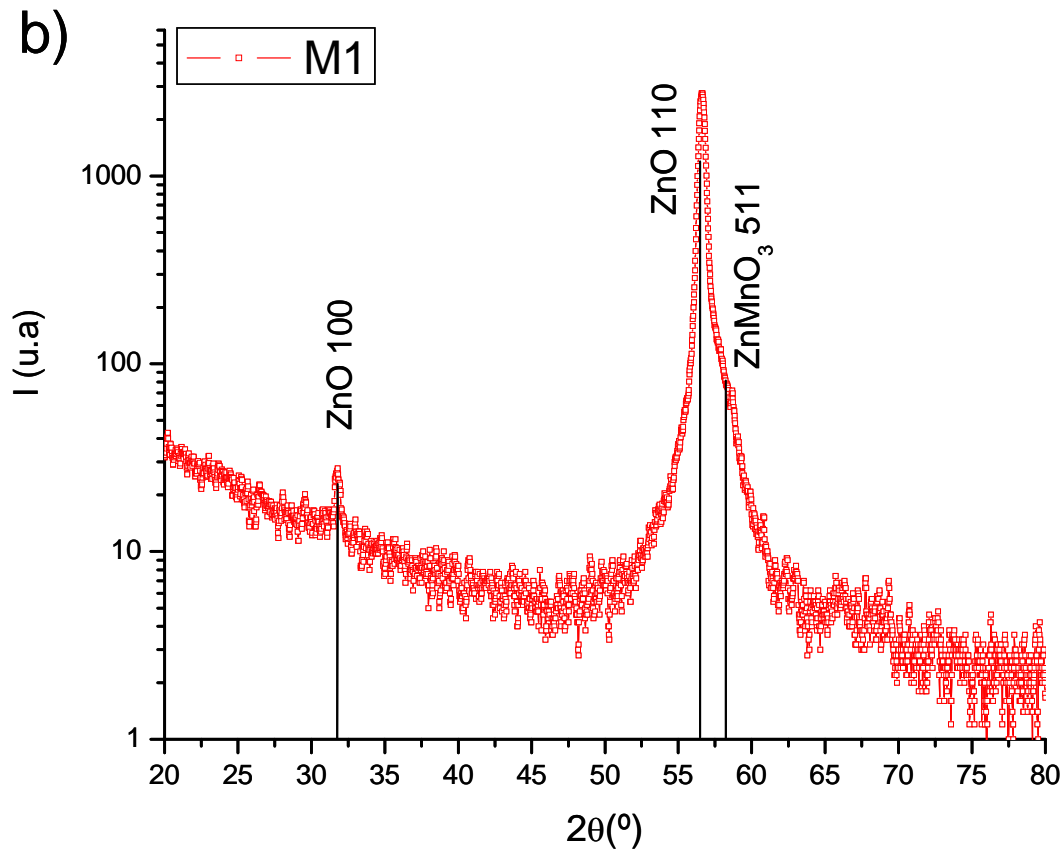


Figura 49: Diffractogramas típicos de muestras M1.

Los diffractogramas típicos obtenidos muestran diferencias notables entre los substratos iniciales, mostrando todos ellos halos amorfos a bajos ángulos de difracción. Sin embargo no es esperable una completa amorfización debido al alto valor umbral de amorfización del ZnO a temperatura ambiente [28]. La aparición de picos anchos puede estar asociado a la superposición de fases cristalinas diferentes tales como ZnO , y ZnOMn_3 o simplemente a una contracción de la estructura cristalina por la inclusión de átomos de Mn sustitucionales con menor radio atómico, y por consiguiente un corrimiento hacia ángulos más elevados en su espectro de difracción, como se observa en la figura 48. Por tanto no es posible una asignación unívoca a una estructura cristalográfica específica.

Los espectros de difracción de las muestras implantadas a través de MAA (M1) muestran patrones similares a los obtenidos en las muestras implantadas de manera continua (C1). Sin embargo, para la familia M1 aparece un pico claro asociado a los planos (100). La existencia de este pico y su tamaño de grano asociado puede justificarse por la existencia de partes del substrato no afectadas por la implantación.

Estas zonas se corresponderían con aquellas situadas entre los poros de la MAA. Sin embargo, estas zonas estarían afectadas por las tensiones de los volúmenes colindantes.

Los tamaños de grano calculados y asociados a ZnO ó ZnMnO₃ en la muestra M1 son similares a los tamaños en C2 pero más pequeños que en C1. Este efecto ha sido observado anteriormente por Sun y col. [29] en muestras sometidas a implantación iónica en volúmenes restringidos, asociándose a mecanismos de difusión diferentes a los presentes en implantación tradicional, estos efectos no han sido estudiados en detalle pero estarían justificado por la posibilidad de difusión de los átomos de Mn en las direcciones perpendiculares a la de implantación, donde existen gradientes muy elevados de concentración de Mn y material no afectado por el proceso de implantación.

Tras el examen mediante DRX y con el objetivo de ampliar la información relativa a su estructura cristalina las muestras fueron examinadas empleando la técnica de espectroscopía micro-Raman. En la figura 50 se muestran los espectros típicos para cada familia de muestras.

Los espectros Raman de la familia C0 muestran los modos típicos correspondientes al ZnO [30,31]. Las muestras tipo C1 y M1, sin tratamiento de recocido, presentaron bandas similares en el rango 200 - 506 cm⁻¹. Además, se aprecia una banda ancha desde 506 a 599 cm⁻¹, incluyendo en este intervalo al pico de 540 cm⁻¹ correspondiente al modo 2LA ZnO [32]. Esta banda también ha sido detectada anteriormente en ZnO implantado con iones N⁻ y P⁺ [33-35]. Por tanto puede deducirse que el origen de esta banda está más relacionado con el daño causado por la implantación que por el tipo de ión concreto implantado, ya que se producen efectos similares en la estructura de ambas muestras tras la implantación. La intensidad menor de esta banda en la muestra M1 puede asociarse a un volumen dañado menor que en la muestra C1. Por otra parte, las muestras recocidas, tipo C2, no presentan esta banda ancha, recuperando un espectro similar al del sustrato virgen, con tan solo pequeñas diferencias en la intensidad de algunos picos en comparación con C0, indicando un cambio en las orientaciones cristalográficas predominantes en la muestra [36].

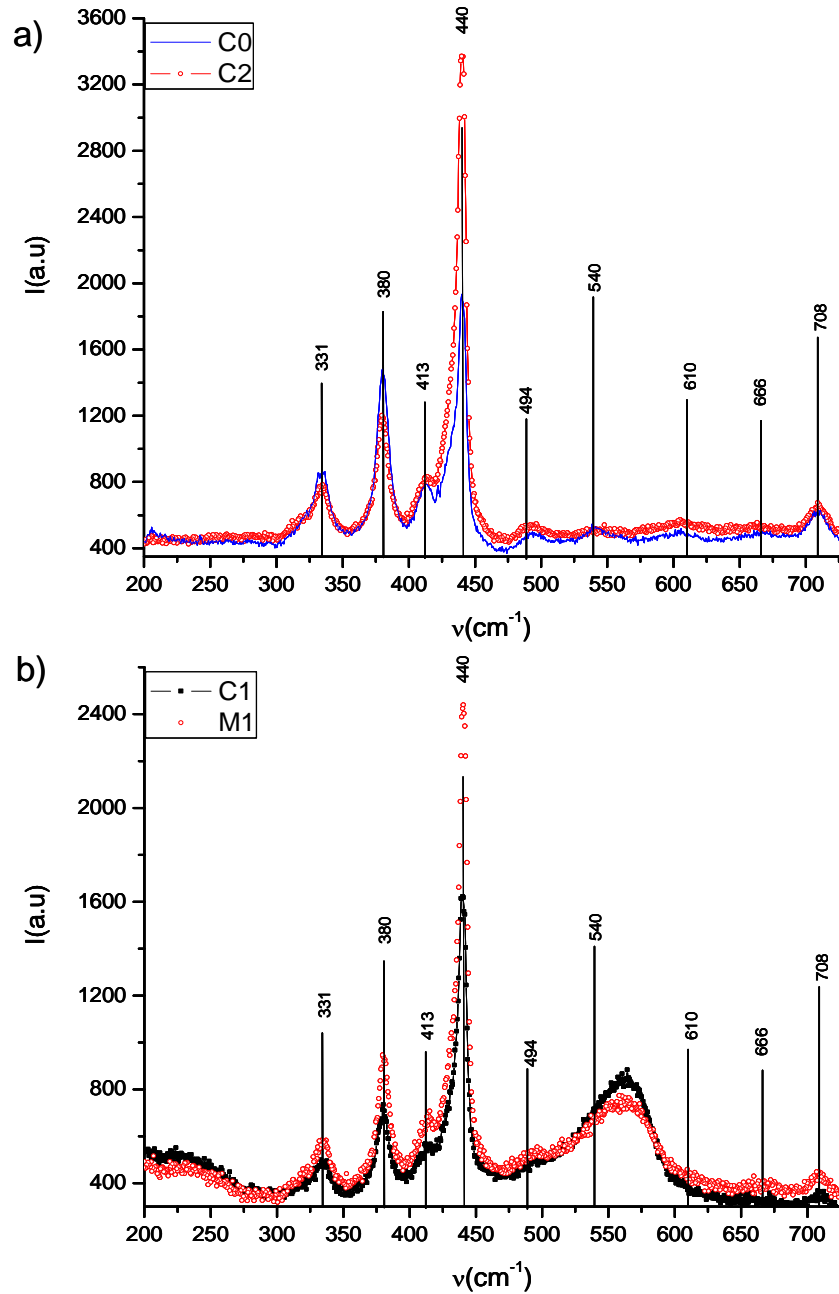


Figura 50: Espectros Raman de familias a) C0 y C2 y b) C1 y M1.

Con objeto de un análisis más profundo del ordenamiento cristalográfico y composición elemental de las muestras, se realizaron medidas mediante la técnica RBS tanto en geometría aleatoria como en geometría de canalización (RBS/C), C0, C1 y C2. Los espectros obtenidos se muestran en la figura 51.

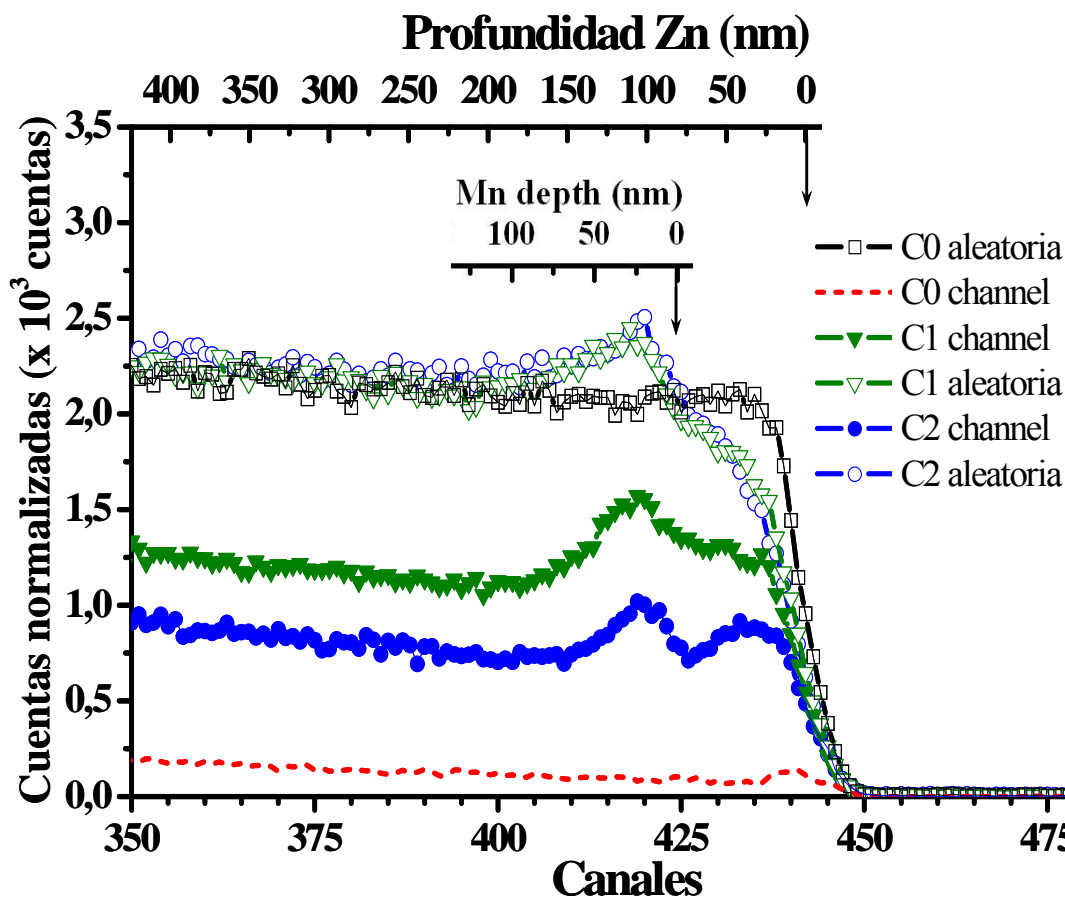


Figura 51. Espectros RBS seleccionados de muestras tipo C0, C1 y C2 medidos en configuración aleatoria y canalización.

La señal asociada al Zn de las muestras tipo C1, reveló un daño estructural creciente cercano a la superficie (canales 430-440) extendiéndose hasta una profundidad de 50 nm. Esta señal con $\chi = 58.8\%$ no llega hasta el nivel obtenido en geometría aleatoria, indicando que los volúmenes afectados no alcanzan un nivel completo de amorfización, confirmando los resultados de DRX. En el canal 417 se encuentra la señal relativa a los átomos de Mn, la concentración máxima de átomos de Mn asociada a esta señal se encuentra a 20 nm de la superficie, lo cual coincide con los resultados de la simulación con el código SRIM.

El espectro obtenido para las muestras tipo C2 comparada con las tipo C1 en configuración de canalización mostraron un número menor de iones retrodispersados y menor anchura de la señal asociada a la zona dañada en los canales 430-440. La señal asociada a los átomos de Mn se encuentra en la misma posición (canal 417) y con un perfil muy similar a los encontrados en las muestras tipo C1. Por tanto es difícil afirmar que se haya producido difusión de átomos de Mn bajo las condiciones de

recocido aplicadas, aunque la reducción de la señal asociada a los iones retrodispersados por los átomos de Zn, $\chi = 41.2\%$ parece indicar que el daño producido en la red cristalina del ZnO es parcialmente recuperado tras el proceso de recocido, confirmando de nuevo los resultados obtenidos por DRX y Raman.

En los espectros de las muestras C1 y C2 medidas en configuración de geometría aleatoria, la señal de Mn aparece en la misma posición que en la configuración de canalización, no detectándose variaciones relativas en los perfiles de concentración para este elemento de un tipo de muestra a otra. Sin embargo la señal de Zn en las muestras tipo C1 y C2 decrece a partir del canal 427 si se comparan para el nivel de Zn encontrado para las muestras C0. Esto indica una disminución en la concentración de átomos desde la superficie hasta una profundidad máxima de 80 nm. Esta disminución puede estar justificada por el aumento en el número de átomos de Mn implantados que induce un desplazamiento de los átomos de Zn a posiciones más profundas y al hecho comprobado [28] que el Zn sufre desplazamientos anómalos en forma de intersiciales. Un esquema gráfico simplificado de los efectos anteriormente descritos se encuentra en la figura 52.

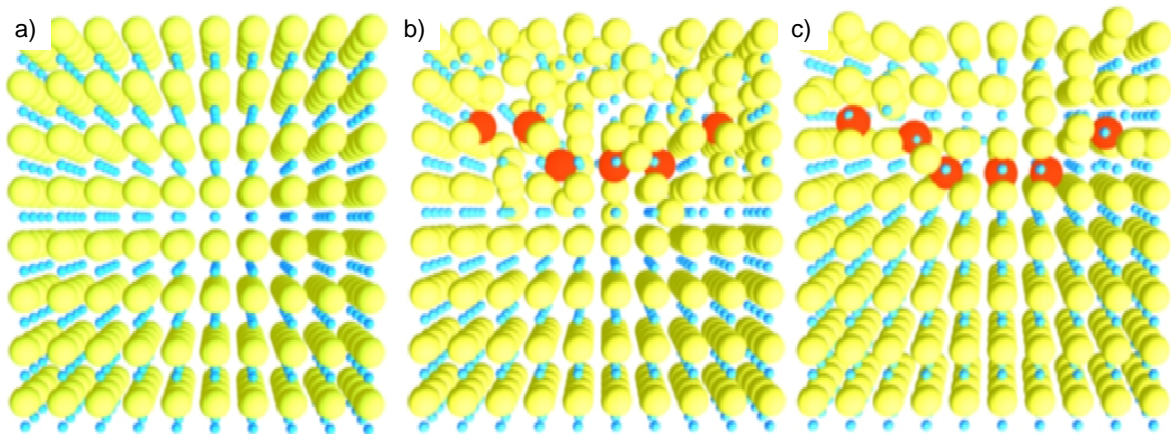


Figura 52. Esquema de los cambios estructurales originados por el proceso de implantación. a) Estructura virgen C0 b) estructura implantada C1 c) Estructura implantada y recocida C2.

Tras la caracterización estructural y composicional se realizaron medidas de caracterización magnética, estas medidas mostraron comportamiento histerético, para todas las muestras implantadas a 4 y 300 K. Debido al gran volumen de muestra total comparado con el volumen afectado por la implantación los ciclos de histéresis mostraron una gran señal diamagnética de fondo correspondiente al ZnO

monocristalino. Tras suprimir este fondo lineal y dividir por la fluencia de Mn implantado (teniendo en cuenta la superficie expuesta a la implantación en las muestras tipo M1) los ciclos de histéresis se muestran en las figuras 53 a) y b). Los valores de campo coercitivo (H_c) y momento magnético de saturación normalizado se muestran en la tabla 2. Los ciclos de histéresis de las muestras C1 y C2 mostraron un comportamiento magnético más blando (menor coercitividad) que las muestras M1 dado que en este tipo de muestras juega un papel importante la anisotropía de forma magnética[37], que es mas intensa en un arreglo de zonas implantadas que en una lámina continua.

Las medidas de imanación en función de la temperatura entre 4,2 y 300 K, tras eliminar la contribución diamagnética del substrato y normalizadas a la imanación de saturación a 4,2 K, se muestran en la figura 54 a). En este gráfico se aprecia una disminución pronunciada a 275 K en todas las muestras al incrementarse la temperatura, que puede ser asociada a un cambio de fase magnético. Este cambio se aprecia mejor en la figura 54 b) donde se muestra la derivada del momento magnético con la temperatura. Los ciclos de histéresis hallados por encima de esta temperatura indican la existencia de una fase ferromagnética común a todas las muestras con una temperatura de Curie (T_c) superior a 300 K.

Tabla 5.

	C1		C2		M1	
T(K)	4.2	300	4.2	300	4.2	300
H_c (Oe)	123	77	109	75	269	121
M_r/M_s	0.22	0.11	0.15	0.15	0.27	0.11
M_s (μ_B /Mn)	1.6	1.15	1.3	0.8	2.2	0.7

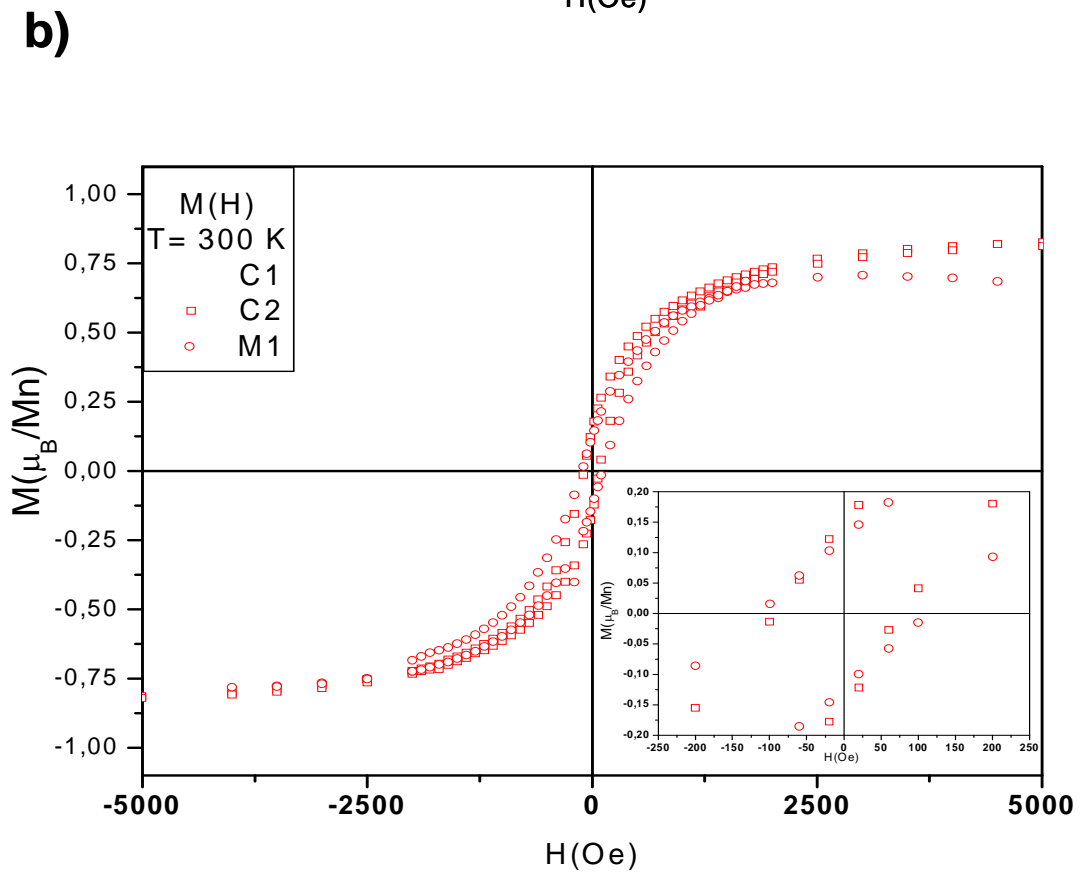
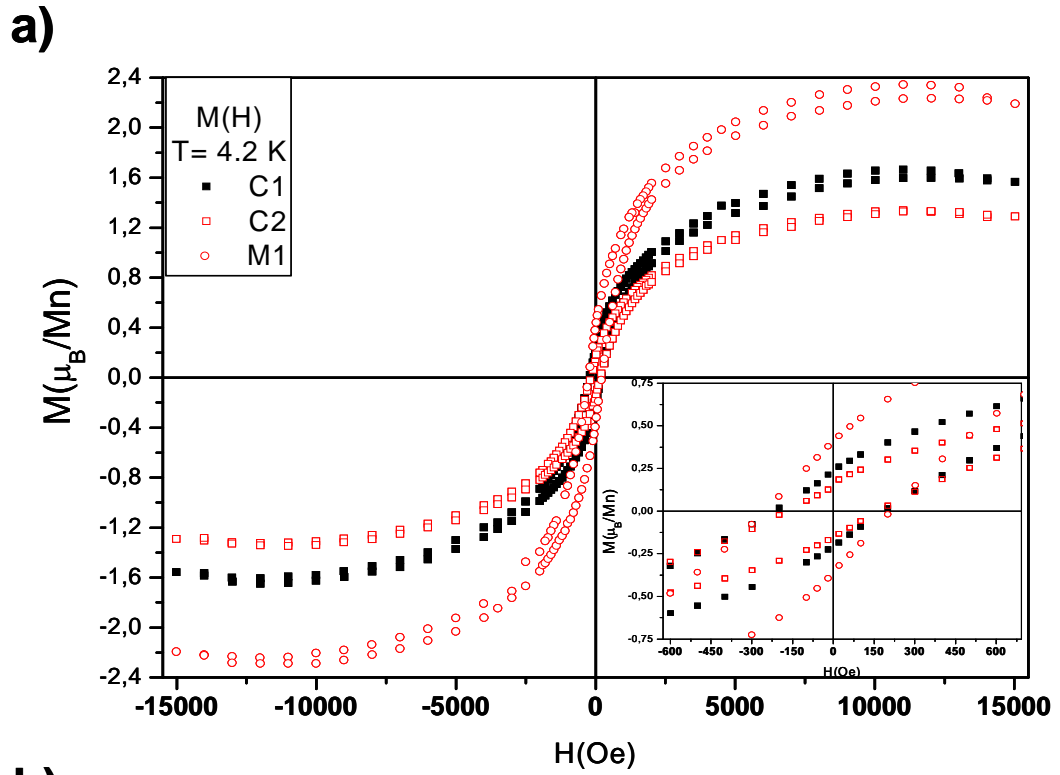


Figura 53: Ciclos de histéresis típicos de muestras C1, C2 y M1 a) 4 K b) 300K

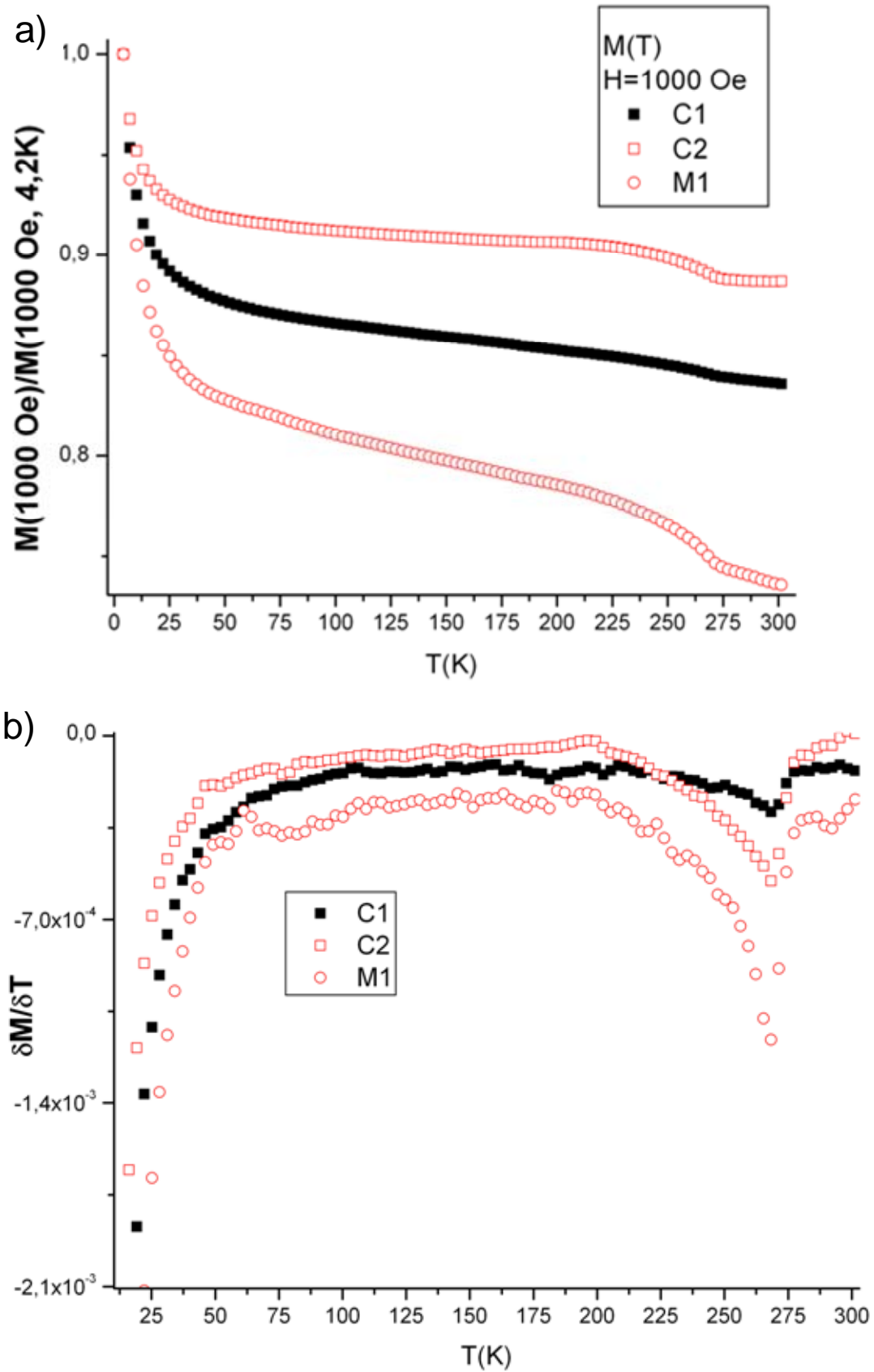


Figura 54 a) Magnetización normalizada respecto a la temperatura de muestras tipo C1, C2 y M1. b) derivada de la magnetización respecto a la temperatura.

La presencia de ciclo de histéresis a 4,2 y 300 K puede estar asociada a ferromagnetismo sin embargo, otro tipo de interacciones magnéticas cooperativas pueden ser consideradas igualmente, como ferrimagnetismo o antiferromagnetismo coexistiendo con ferromagnetismo.

El alto valor de magnetización de saturación normalizado a átomos de Mn como la respuesta magnética observada pueden ser explicada por la existencia e interacción de varios compuestos como sugieren los resultados hallados por la caracterización composicional y estructural.

El punto de inicio de esta explicación será la identificación de un compuesto con una T_c a 275 K y eliminar aquellos que no se ajusten a esta característica. La respuesta magnética encontrada en este caso podría estar asociada a diversos óxidos de Mn [38], como MnO y MnO_2 los cuales son materiales antiferromagnéticos por debajo de la temperatura de Néel de 116 y 84 K respectivamente. Otro posible candidato sería el Mn_3O_4 , pero en este caso presenta ferromagnetismo con una T_c de 42 K. Sin embargo no se observó cambio magnético apreciable a esta temperatura en las medidas magnéticas realizadas, por tanto debe ser descartado. Recientemente se ha reportado [39] que diversas espinelas de metales de transición-ZnO, presentan T_c inferior a 275 K sin embargo, el ZnMnO_3 , por su configuración de átomos de Mn con estados de oxidación +3 y +4, presenta una T_c superior a 275 K, por tanto, la formación de esta fase podría constituir el origen de la respuesta ferromagnética observada a 300 K en todas las muestras implantadas y su abundancia relativa justificaría el valor de M_s para cada muestra a 300 K, teniendo en cuenta la detección de picos de DRX de esta fase en todas las familias de muestras examinadas para probar su formación aunque su existencia es la explicación mas plausible.

La formación de orden magnético a temperaturas inferiores a 275 K puede ser explicado asumiendo que parte de los átomos de Mn que no forman ZnMnO_3 , participan en mecanismos de interacción magnética de tipo: 1) canje indirecto de corto alcance y 2) doble canje.

En el primer caso la interacción magnética resultante es de tipo antiferro- o ferromagnética y en el segundo caso tipo ferromagnética.

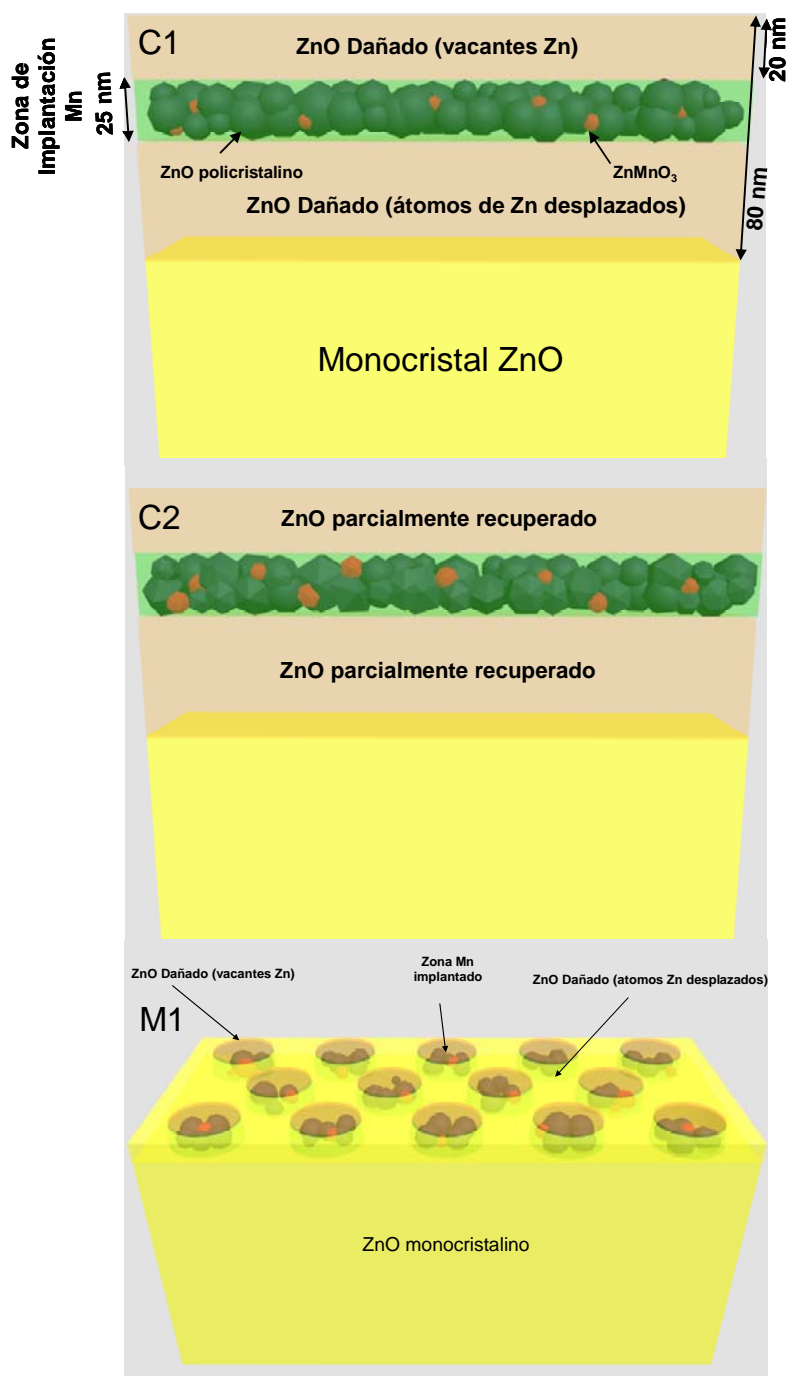


Figura 55. Esquema de las estructuras originadas por el proceso de implantación: C1, C2 y M1. Se han marcado los granos correspondientes a ZnMnO_3 y ZnO policristalino.

Estos mecanismos han sido encontrados en sistemas que presentan una relación superficie/volumen atómico alta, como por ejemplo multicapas delgadas obtenidas básicamente por contacto e interdifusión directa de Zn y Mn y sus óxidos [32,40,41]. De igual manera en nuestro caso hay una alta proporción entre átomos situados en superficies frente a los situados en volumen de zonas afectadas por la implantación, ver

esquema en figura 55. Estos sistemas presentan características similares a los mencionados, valores altos de magnetización de saturación, como los publicados por Norberg y colaboradores[42] para láminas delgadas nanocristalinas. Este hecho refuerza la idea de que el magnetismo en estas estructuras es originado por los átomos situados en las fronteras de grano de distintas fases.

Por otra parte, el reordenamiento parcial de los iones en la red cristalina podría ser el responsable de la creación de defectos y vacantes dando como resultado respuestas magnéticas distintas. En este caso no hay evidencias claras de Mn sustitucional, pero la existencia de vacantes de O y defectos de Zn, estos últimos detectados por RBS, inducidos por el proceso de implantación, juegan un papel fundamental. La existencia de defectos y vacantes es una de las claves para el comportamiento magnético del ZnO dopado [43,44]: Las vacantes de O favorecen el antiferromagnetismo y los defectos de Zn contribuyen al ferromagnetismo [45]. De forma mas particular, las muestras tipo M1 y C1 poseen una estructura cristalina más dañada que C2. Por tanto puede ser asumido que el incremento de la magnetización de saturación por átomo de Mn está influenciada también por esta pérdida de orden cristalino, la existencia de defectos asociados y, por tanto, una mayor participación de mas átomos de Mn en las frontera de grano comparado con las muestra C2. La mayor participación de estos átomos de Mn en las fronteras de grano en M1 hace que aumente la magnetización de saturación respecto a C1.

Conclusiones Parciales:

-Se ha comprobado la posibilidad de realizar implantaciones controladas de Mn 35 keV a través de MAA en monocristales de ZnO en fase Wurtzita.

-Los resultados de la implantación de iones ^{55}Mn 35 keV con y sin máscaras de MAA, y estas últimas con y sin tratamiento térmico, presentan diferencias en sus estructuras cristalinas. Estas diferencias se resumen en diferentes planos cristalinos preferenciales, tamaños de grano a escala nanométrica y defectos de O y Zn. Indicando la posible existencia de fases metaestables precipitadas incluso después del recocido.

-Las respuestas magnéticas observadas entre las familias de muestras obtenidas por distintos procesos se encuentran altamente influenciadas por la estructura y calidad cristalina, relativa abundancia de fases precipitadas y participación de átomos de Mn en las fronteras de grano. El ferromagnetismo a temperatura ambiente ha sido adscrito a la espinela ZnMnO_3 común a todas las muestras implantadas. A su vez se ha detectado una fase magnética con T_c a 275 K que no corresponde a ningún compuesto de Zn-Mn reportado anteriormente.

-Para una total comprensión del comportamiento magnético del sistema es necesario su estudio por otras técnicas más específicas como el Dicroísmo Magnético de Rayos X (MDXR) para una completa identificación y separación de las contribuciones que forman la respuesta magnética.

Referencias del capítulo:

1. K. Awazu, X. Wang, M. Fujimaki, T. Komatsubara, T. Ikeda, Y. Ohki, J. Appl. Phys. 100, 044308 (2006).
2. K. Nomura, T. Nakanishi, Y. Nagasawa, Y. Ohki, K. Awazu, M. Fujimaki, N. Kobayashi, S. Ishii, K. Shima. Phys. Rev. B. 68, 064106 (2003).
3. T. Taguchi, Y. Saito, K. Sarukawa, T. Ohno, M. Matsumura. New. J. Chem. 27, 1304 (2003).
4. D. Mergel, Thin Solid Films 397, 216 (2001).
5. B.S. Richards, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 79, 369 (2003).
6. E. Hecht, Optics 2nd ed., Addison Wesley, Reading Massachussets (1987).
7. E.G. Palik “Handbook of optical constants of Solids” Academic Press, Londres (1997)
8. www.srim.org
9. M. Skupinski, R.Sanz, J. Jensen. Nucl. Instr. Meth. B 257 777-781 (2007).
10. F. Agulló-López, A. Garcia-Navarro, J. Olivares, J. Appl. Phys. 97, 093514 (2005).
11. A. Garcia-Navarro, F. Agulló-López, M. Bianconi, J. Olivares, J. Appl. Phys. 101, 083506 (2007).
12. J. Choi, Y.Luo, R. B. Wehrsohn, R. Hillebrand, J. Schilling, U. Gösele. J. Appl. Phys. 97, 4757 (2003).
13. P. P Mardovich, A. N. Govyadimov, N. I. Mukhurov, J. Membranes Sci 98, 131 (1995).
14. O. Jessensky, F. Müller, U Gösele, Appl. Phys. Lett. 72, 1173, (1998).
15. A. Razpet, G. Possnert, A. Johansson, A. Hallén, K. Hjort. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 222 (2004) 593–600. / A. Razpet , A. Johansson, G. Possnert, M. Skupinski, K. Hjort, A. Hallén. J. Appl. Phys. 97 044310–4 (2005).
16. T. van Dillen, A. van Blaaderen, A. Polman. Mater. Today. 7/8, 40 (2004)
17. T. van Dillen, E. Snoeks, W. Fukarek, C. M. van Kats, K. P. Velikov, A. van Blaaderen, A. Polman. Nucl. Instr. Meth. B. 175-177 (2001) 350
18. J.C. Cheang-Wong, U. Morales, A. Oliver, L. Rodríguez-Fernández, J. Rickards, Nucl. Instr. Meth. B. 242, 452 (2006).
19. D.H. Fan, G. Q. Ding, W.Z. Shen, M.J. Zheng. Microporous and Mesoporous Materials, 100, 154-159 (2006).

20. S.G. Mayr, The Role of Ion Irradiation Induced Viscous Flow in Thin Film Structuring: Hard Matter Going Soft, *Advances in Solid State Physics Vol. 45*, Springer Berlin/Heidelberg (2006).
21. T. van Dillen, A. Polman, P.R. Onck, and E. van der Giessen, *Phys. Rev. B* 71, 024103 (2005).
22. J.K.N. Lindner, B. Gehl, B. Stritzker, *Nucl. Instrum. Methods B*, 242, 167 (2006).
23. J. B. MacChesney, A. Muan. *American Mineralogist*, 46, 572-582 (1961).
24. C. M. Chermichael. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 263, 508 (1961).
25. F. Gracia, J. P. Holgado, F. Yubero, A. R. González-Elipé. *Surface and Coatings Technology* 158-159, 552- 57 (2002).
26. Shengqiang Zhou *et al.* *J. Appl. Phys.* 103, 083907 (2008).
27. M. Guermazi, G. Marest, A. Perez, B. D. Sawicka, J. A. Sawicki, P. Thevenard, and T. Tyluszczak, *Mat. Res. Bull.* 18, 529 (1983).
28. E. Sonder, R. A. Zuhr, R. E. Valiga. *J. Appl. Phys.* 64, 1140 (1988).
29. K. Sun, S. Zhu, R. Fromknecht, G. Linker, L. M. Wang. *Mater. Lett.* 58, 547 (2008).
30. J. M. Calleja, M. Cardona, *Phys. Rev. B.* 16, 3753 (1997).
31. R. Cuscó *et al.* *Phys. Rev. B.* 75, 165202 (2007).
32. M.A. García *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 94, 217206 (2005).
33. L. Artús, *Appl. Phys. Lett.* 90, 181911 (2007).
34. Z. Q. Chen ZQ, *et al.* *J. Appl. Phys.* 97, 013528 (2005).
35. J. Yu *et al.* *Communications* 138, 502 (2006).
37. B. D. Cullity, S. R. Stock. “*Elements of X-Ray Diffraction*”, Prentice Hall (2001)
37. R. C. O’Handley “*Modern Magnetic materials: principles and applications*”, John Wiley & Sons, Nueva York (2000).
38. E. P. Wohlfarth. “*Ferromagnetic Materials: A Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances*” Vol 3, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam (1982).
39. J. Blasco, J. García, *Journal of Solid State Chemistry* 179, 2199 (2006).
40. C. Darshan *et al.* *Nat. Mat.* 3, 709, (2005).
41. E. Céspedes, J. Garcia-López, M. García-Hernández, A. de Andrés, C. Prieto. *J. Appl. Phys.* 102, 033907 (2007).

42. N.S. Norberg, K. R. Kittilstved, J. E. Amonette, R. K. Kukkadapu, D. A. Schwartz, D. R. Gamelin. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 9387 (2004).
43. C. Jagadish, S. Pearton. (editores) "Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications". (Amsterdam: Elsevier) 2006.
44. Shengqiang Zhou et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 105011 (2008).
45. A. L. Rosa, R. Ahuja. *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 386232 (2007).

IV. –Conclusiones.

Capítulo V: Conclusiones

A la vista de los resultados obtenidos se puede afirmar que:

-Se ha comprobado el daño y capacidad de disolución mediante ácido Fluorhídrico de volúmenes restringidos de TiO_2 en fase Rutilo previamente irradiados con iones Br^{+2} , Br^{+3} , Br^{+4} y Br^{+7} con energías entre 8.5 y 25 MeV. Esta capacidad de disolución depende de la energía y de la fluencia de los iones empleados.

-Se ha evaluado la capacidad de frenado iónico efectivo de Membranas de Alúmina Anódica, hallándose una densidad efectiva diferente a la reportada en trabajos anteriores y de utilidad para futuros trabajos que empleen este material en experimentos de irradiación iónica.

-Es posible generar replicas de las Membranas de Alúmina Anódica de diámetros de poro 70, 265 y 385 nm, con distancia entre sus poros de 105 y 450 nm respectivamente, en monocristales de TiO_2 en fase Rutilo mediante la irradiación de iones Br^{+3} y Br^{+7} con energías de 13 y 25 MeV, con la relación de aspecto (profundidad/diámetro) mas alta reportada hasta el momento (16) en un sistema monocristalino, siendo un método reproducible y escalable a áreas de hasta 4 mm^2 .

- Se ha demostrado la posibilidad de generación de nanobarras, con longitudes del orden de varios micrómetros, radios de 50 nm y distancia entre ellas de 105 nm sobre la superficie de TiO_2 en fase Rutilo monocristalino, usando irradiaciones de iones Br^{7+} de 25 MeV a través de Membranas de Alúmina Anódica rellenas de nanohilos de Ni, mediante un proceso de desalineación del sistema. La nanoestructura generada sobre la superficie del Rutilo conserva su morfología tras un tratamiento térmico a 750°C en atmósfera de Ar. Este resultado es el primer resultado obtenido hasta la fecha referente a la posibilidad de generar nanosistemas a través de máscaras completamente sólidas aplicando irradiación iónica en áreas superiores a 4 mm^2 .

-Se ha comprobado la posibilidad de modificar volúmenes restringidos en patrones que reproducen la nanoestructura de las Membranas de Alúmina Anódica con diámetros de poro de 265 nm y distancia entre ellos de 450 nm mediante la implantación de ^{56}Fe con una energía de 100 keV en substratos monocristalinos de TiO_2

en fase Rutilo y ^{55}Mn con una energía de 35 keV en sustratos monocristalinos de ZnO en fase Wurzita.

-La implantación de ^{56}Fe a 100 keV con una fluencia de $1.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ provoca la precipitación de compuestos de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 y FeTiO_5 , siendo estas las fases detectadas mediante las técnicas empleadas. La implantación no restringida no induce señal ferromagnética detectable. Las zonas implantadas a través de las Membranas de Alúmina Anódica presentan propiedades mecánicas distintas a los sustratos vírgenes, pero no un comportamiento magnético distinto de las zonas no afectadas por la implantación.

-La implantación de ^{55}Mn a 35 keV y una fluencia de $1.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ induce la creación de señal ferromagnética en monocristales de ZnO , el origen de esta señal ferromagnética a temperatura ambiente ha sido identificada como proveniente de la espinela ZnMnO_3 en la cual el Mn puede presentar estados de oxidación +3 y +4, pudiendo generar fenómenos de doble-canje magnético. Sin embargo se ha detectado la existencia de otra fase ferromagnética con Temperatura de Curie (T_c) de 275 K, no perteneciendo esta T_c a ningún compuesto conocido de Mn/Zn. Los sistemas generados por implantación a través de Membranas de Alúmina Anódica en las citadas condiciones presentan una señal ferromagnética superior por átomo de Mn implantado, pudiendo confirmar en este caso las hipótesis que el ferromagnetismo en estos sistemas es un fenómeno originado en las fronteras de grano de distintos compuestos en contacto. En este tipo de muestras existen indicios de Mn en posiciones sustitucionales con posibilidad de generar ferromagnetismo en coordinación con los defectos generados en el sistema.

-La metodología empleada en la fabricación de las nanoestructuras presentadas ha hecho necesario la elaboración tanto de nuevos protocolos de trabajo en los cuales los factores críticos son: manipulación y emplazamiento de máscaras delgadas, cuyas propiedades hacen necesario llegar a compromisos de rangos de utilización (capacidad de frenado contra relación de aspecto). Por otra parte estas limitaciones han dado lugar a conceptos nuevos de fabricación como la utilización de nanoestructuras completamente sólidas como máscaras que abren un abanico de posibilidades en aplicaciones donde se requieran nanoestructuras longitudinales sobre superficies extensas.

Hitos

Trabajos publicados por el aspirante durante la realización de esta memoria de tesis (orden cronológico).

1.- M. Vázquez, K. Pirota, M. Hernández-Vélez, V. M. Prida, D. Navas, R. Sanz, F. Batallán, J. Velázquez “*Magnetic properties of densely packed arrays of Ni nanowires as a function of their diameter and lattice parameter*” JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 95, 6642-6644 (2004).

2.- M. Vázquez, C. Luna, M. P. Morales, R. Sanz, C. J. Serna, C. Mijangos. “*Magnetic nanoparticles: synthesis, ordering and properties*” PHYSICA B-CONDENSED MATTER, 354, 71-79 (2004).

3.- D. Navas, A. Asenjo, M. Jaafar, K. Pirota, M. Hernández-Vélez, R. Sanz, W. Lee, K. Niesch, F. Batallán, M. Vázquez. “*Magnetic behavior of $Ni_xFe_{(100-x)}$ ($65 \leq x \leq 100$) nanowire arrays*” JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, 290, 191-194 (2005).

4.- R. Sanz, C. Luna, M. Hernández-Vélez, M. Vázquez, D. López, C. Mijangos. “*A magnetopolymeric nanocomposite: $Co_{80}Ni_{20}$ nanoparticles in a PVC matrix*” NANOTECHNOLOGY, 16, S278-S281 (2005).

5.- R. Sanz, A. Johansson, M. Skupinski, J. Jensen, G. Possnert, M. Boman, M. Vázquez, K. Hjort. “*Fabrication of well-ordered high-aspect-ratio nanopore arrays in TiO_2 single crystals*”, NANOLETTERS, 6, 1065-1068 (2006).

6.- M. Skupinski, R. Sanz, J. Jensen, “*Surface patterning by heavy ion lithography using self-assembled colloidal masks*” NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION B-BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, 257, 777-781. (2006)

7.- O. Sanchez, M. Hernández-Vélez, D. Navas, M. A. Auger, J. L. Baldonado, R. Sanz, K. R. Pirota, M. Vázquez. “*Functional nanostructured titanium nitride films obtained by sputtering magnetron*”, THIN SOLID FILMS, 495, 149-153 (2006).

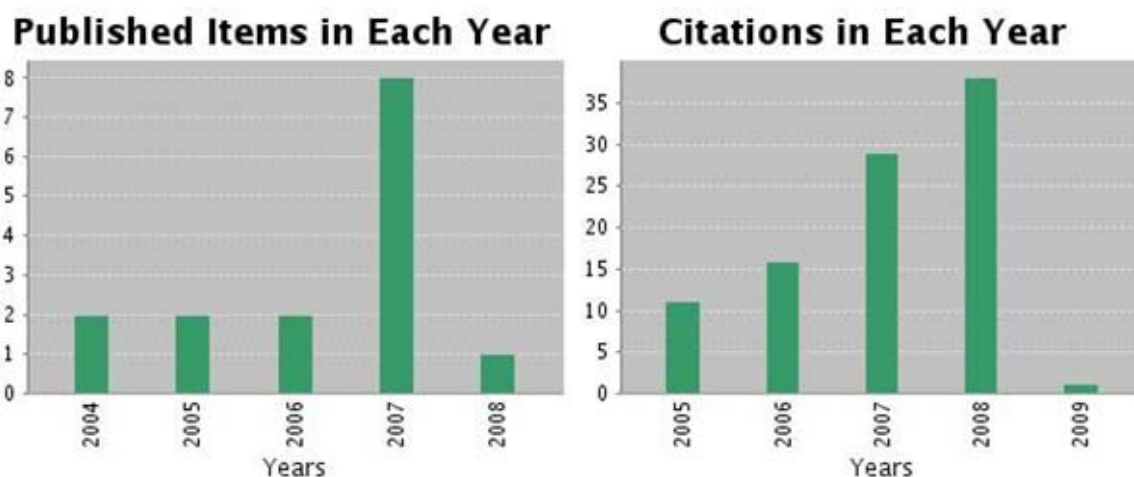
- 8.- R. Sanz, M. Jaafar, A. Asenjo, W. O.Rosa, G. Badini-Confalonieri, J. Jensen, M. Hernández-Vélez, M. Vázquez. “*Effects on the structural and magnetic properties of amorphous ribbons of $(Co_{0.94}Fe_{0.06})_{(72.5)}Si_{12.5}B_{15}$ caused by 4 MeV Cl^{2+} ion irradiation*”, JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, 353, 879-882 (2006).
- 9.- R. Sanz, M. Hernández-Vélez, K. Pirota, J. L. Baldonado, M. Vázquez. “*Fabrication and magnetic functionatization of cylindrical porous anodic alumina*” SMALL, 3, 1613-6810 (2007).
- 10.- R. Sanz, J. Jensen, A. Johansson, M. Skupinski, G. Possnert, M. Boman, M. Hernández-Vélez M. Vázquez, K. Hjort. “*Well-ordered nanopore arrays in rutile TiO_2 single crystals by swift heavy ion-beam lithography*”, NANOTECHNOLOGY, 18, 305303 (2007).
- 11.- M. Jaafar, R. Sanz, M. Vázquez, A. Asenjo, J. Jensen, K. Hjort, S. Flohrer, J. McCord, R. Schafer, “*FePt thin film irradiated with high energy ions*” PHYSICA STATUS SOLIDI A-APPLICATIONS AND MATERIALS SCIENCE”, 204, 1724-1730 (2007).
- 12.- J. Jensen, R. Sanz, M. Skupinski, M. Hernández-Vélez, G. Possnert, K. Hjort. “*Swift heavy ion beam-based nanopatterning using self-assembled masks*”, MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS. 1020, 55-60 (2007).
- 13.- S. Palacin, A. Gutierrez, I. Preda, M. Hernández-Vélez, R. Sanz, J.A. Jimenez, L. Soriano. “*Core-level electronic properties of nanostructured NiO coatings*”, APPLIED SURFACE SCIENCE. 254, 278-280 (2007).
- 14.- R. Sanz, M. Vázquez, K. R. Pirota, M. Hernández-Vélez “*Radially distributed Ni and Co nanowire arrays*” JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 101, 114325 (2007).
- 15.- M. Skupinski, K. Hjort, R. Sanz, J. Jensen. “*Heavy ion beam-based nano- and micro-structuring of TiO_2 single crystals using self-assembled masks*” NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION B-BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS. 266, 3113-3119 (2008)

Estadísticas extraídas de “ISIWEB of Science” referentes a las publicaciones enumeradas (Enero 2009):

6 publicaciones como primer autor y 3 como segundo.

Número de citas recibidas: 95 (25 auto-citas).

Índice h: 5



Premios Recibidos:

Miriam Jaafar, José Vicente Pérez, Ruy Sanz. Mejor Proyecto Parque Científico de Madrid “IV Premio CIADE al Emprendedor Universitario” (Octubre 2008).

Obras de divulgación científica

Serie fotográfica seleccionada por el jurado para ser incluida en la exposición nacional “*Fotociencia’07*”

Artículos enviados o en preparación:

R. Sanz, J. Jensen, G. González-Díaz, O. Martínez, M. Vázquez and M. Hernández-Vélez. “*Continuous and localized Mn implantation of ZnO single crystals*” NANORESEARCH LETTERS (enviado).

R. Sanz, J. Jensen, M. Vázquez and M. Hernández-Vélez. “*Continuous and localized Fe implantation of TiO₂ single crystals*” (en preparación).

Apéndices

A.I.- Breve introducción de interacciones de los iones con la materia sólida.

En este apéndice se presentará una breve descripción de los fenómenos que ocurren en la interacción de iones acelerados con la materia sólida.

Pérdida de energía de partículas cargadas

Los efectos provocados por el paso de un ión a través de un material dependen principalmente de la masa del ión, M_1 , su número atómico Z_1 y su energía cinética E_1 , como de la masa M_2 y número atómico Z_2 de los átomos del blanco. Tres fenómenos diferentes pueden ocurrir [1]:

1. Efectos en el proyectil:

Pérdida de energía del ión incidente.

Cambios en su estado de carga (ya sea por perder o ganar electrones con el medio)

Cambios en su dirección original debido a las interacciones con los átomos del material que atraviesa.

2. Emisión de radiaciones.

Al pasar el ión por el material se producen radiaciones secundarias de muy baja energía que son difíciles de detectar.

3. Efectos internos.

Son los procesos internos que ocurren en el material. No son directamente medibles y están relacionados a procesos de emisión de radiación secundaria.

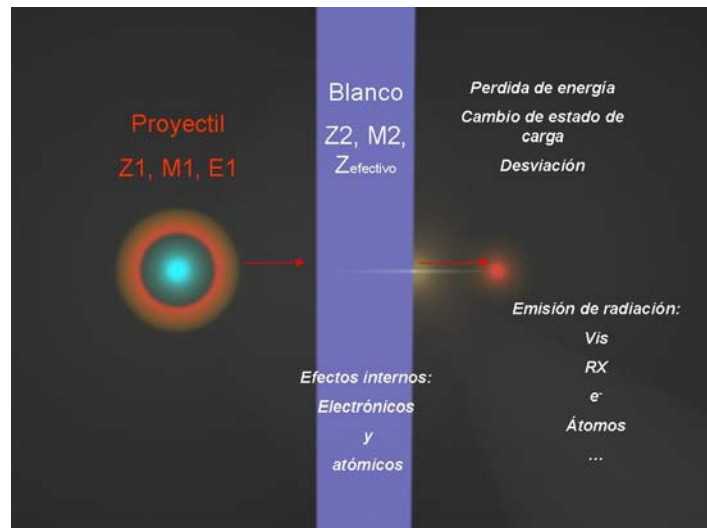


Figura 1: Esquema de efectos generales producidos entre una partícula cargada y la materia sólida

En general cuando una partícula cargada pasa a través de la materia pierde energía y su trayectoria cambia respecto a su dirección original, básicamente debido a los siguientes procesos:

1. Colisiones inelásticas con los electrones atómicos del material
2. Dispersiones elásticas debido a la interacción con los núcleos de la muestra

En estos procesos electromagnéticos, las colisiones inelásticas son las responsables de la mayor parte de la pérdida de energía de las partículas cargadas que atraviesan la materia. En este tipo de colisiones la sección eficaz, σ , suele tomar valores aproximados de 10^{-17} a 10^{-16} cm^2 , la energía es transferida de la partícula a los electrones ligados causando la ionización o excitación de los átomos. La cantidad transferida en cada colisión individual es en general muy pequeña, pero sus efectos pueden ser observados analizando en detalle el volumen afectado, mediante técnicas de análisis microscópicas (TEM, AFM, etc...).

Estas colisiones suelen dividirse en dos grandes grupos:

- 1) las llamadas “suaves”, en las que el átomo se excita.
- 2) “duras”, en las que la energía transferida es suficiente como para ionizar el átomo. En algunas de las colisiones duras, la energía transferida es tal que el electrón puede causar ionizaciones secundarias. Estos electrones energéticos son denominados electrones δ .

La dispersión elástica de las partículas incidentes debido a la interacción con los núcleos del material también puede ocurrir, pero no tan frecuentemente como las colisiones electrónicas. En general muy poca energía es transferida en este proceso. Cuando la energía del ion disminuye, en forma considerable al final de su recorrido, predomina la dispersión nuclear produciendo una cascada de colisiones y gran cantidad de desplazamientos atómicos.

Otros procesos que pueden ocurrir, dependiendo de la energía incidente, aunque con menor probabilidad son:

1. emisión de radiación Cherenkov
2. reacciones nucleares
3. *Bremsstrahlung* (radiación de frenado)

Poder frenador

La energía perdida por una partícula cargada por unidad de camino recorrido se define como el poder frenador (*stopping power*) y se representa con la función $S(E)$:

$$S(E) = -\frac{dE}{dx} \quad (\text{A.1})$$

En su camino a través del material, el ión pierde paulatinamente su energía y el poder frenador varía continuamente, ya que depende fuertemente de la energía del ión incidente. Debido a que cambia en varios ordenes de magnitud, su valor se representa generalmente en escala doble logarítmica. Como se puede observar en la figura 2, el poder frenador se puede dividir en dos regiones separadas por un máximo, localizado aproximadamente en 1 MeV/uma, denominado pico de Bragg. A mayores energías la función decrece como $1/E$, es el rango descrito por la teoría de Bethe-Bloch (BB) [2] y para energías menores al pico de Bragg decrece aproximadamente como \sqrt{E} , siendo este el rango descrito por la teoría de Lindhard-Scharff-Schiott (LSS) [3].

La teoría BB se aplica para altas energías y velocidades no relativistas, en forma más precisa cuando la velocidad del proyectil es $V_0 = v_0 Z_1^{2/3}$. Donde v_0 es la velocidad de Bohr ($v_0 = 2.2 \cdot 10^8 \text{ cm s}^{-1}$) y Z_1 es el número atómico del ión incidente. Esta teoría es

válida hasta que la velocidad se aproxima a $v_0 Z_1^{2/3}$. A menores velocidades se reduce paulatinamente la carga efectiva, el ión se neutraliza y el poder frenador electrónico comienza a ser proporcional a la velocidad del ión incidente (LSS). Ambas teorías describen adecuadamente el comportamiento general del poder frenador teniendo en cuenta la dependencia con la energía y su magnitud.

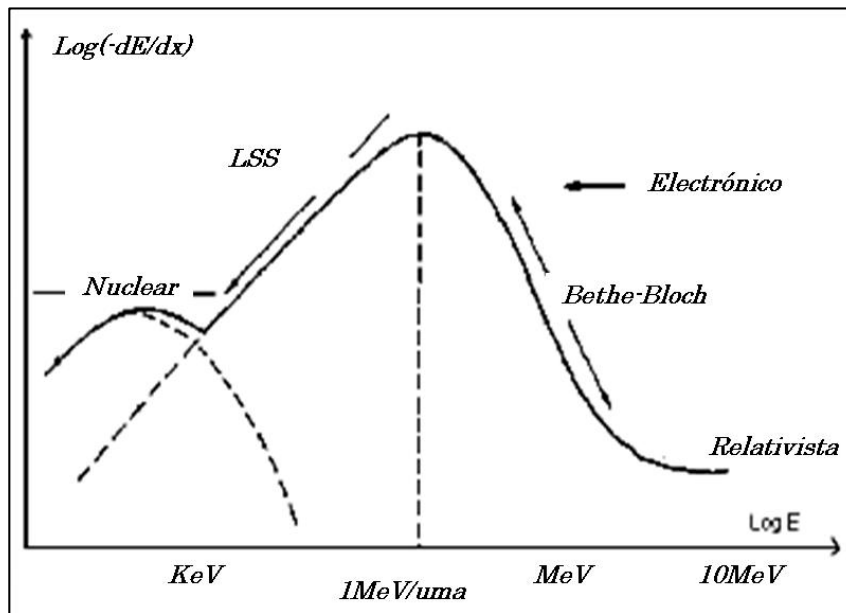


Figura 2. Representación gráfica de los valores y rangos del poder frenador

Sin embargo, la región de transición, alrededor del máximo del poder frenador solo se describe empíricamente.

A muy bajas energías del ión, algunos keV, justo antes del final del camino del ion prevalece el poder frenador nuclear.

Como los fenómenos de colisiones nucleares y electrónicas se pueden considerar independientes entre sí, el poder frenador puede expresarse como la suma de dos términos: Uno proveniente de las colisiones electrónicas y el otro de las nucleares:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{dE}{dx}\Big|_{nuclear} + \frac{dE}{dx}\Big|_{electrónico} \quad (A.2)$$

Poder frenador electrónico:

Desde el punto de vista de la interacción con los electrones la pérdida de energía del ión en la materia se puede dividir en tres fases:

Energía transferida: Durante la primera fase la energía es transferida del ión a los electrones individuales del material. La energía perdida por el ion y el desvío producido pueden ser determinados a partir de las mediciones del ángulo y la energía antes y después de atravesar la muestra.

Cascadas de colisiones electrónicas: La segunda fase es la emisión de electrones δ . Estos transportan la energía en forma aproximadamente perpendicular a la dirección del ión y hasta distancias del orden de la micra [4].

Cascadas de colisiones atómicas: Al final del recorrido predomina la interacción atómica y se forman cascadas de colisiones. Este tipo de cascada tiene una dimensión mucho menor que la zona afectada por los electrones δ , y es de aproximadamente decenas de nanómetros[5].

Poder frenador nuclear:

A medida que disminuye la energía del proyectil las nubes electrónicas que rodean los núcleos del blanco se hacen más difíciles de penetrar por el ión incidente. En un caso límite el proceso de impacto se puede representar por la colisión de dos esferas rígidas de masa comparable. Si se incrementa la energía a valores mayores que 0.1 MeV/uma, las nubes electrónicas de ambos átomos se interpenetran y se puede observar un fenómeno del tipo de una dispersión de Rutherford pura. Las colisiones atómicas permiten una transferencia directa de momento y energía del proyectil al átomo de la muestra. Es posible definir el poder frenador nuclear $S_n(E)$ como la suma de energías medias transferidas sobre todos los procesos de interacción con los núcleos. De esta forma se pueden utilizar todas las combinaciones de de colisiones átomo-átomo.

Lindhard realizó un modelo usando átomos con interacciones tipo Thomas Fermi[6]. Usando un sistema de coordenadas reducido. En este formalismo es posible definir:

$$S_n(\varepsilon) = \frac{\varepsilon}{\pi a_u^2 \gamma E_0} S_n(E) \quad (A.3)$$

Donde ε es la energía reducida y a_u es la longitud de apantallamiento reducida :

$$\varepsilon \equiv \frac{a_U M_2 E_0}{Z_1 Z_2 e^2 (M_1 + M_2)} \quad (\text{A.4})$$

$$a_U \equiv \frac{0.8854 a_0}{Z^{2/3} + Z_2^{2/3}} \quad (\text{A.5})$$

Siendo a_0 el radio de Bohr (0.59 Å)

Para cálculos prácticos el poder frenador nuclear universal es:

$$S_n(E_0) = \frac{8.462 \times 10^{-15} Z_1 Z_2 M_1 S_n(\varepsilon)}{(M_1 + M_2)(Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})} [eV / (\text{atom} / \text{cm}^2)] \quad (\text{A.6})$$

Y la energía reducida:

$$\varepsilon = \frac{32.53 M_2 E_0}{(M_1 + M_2)(Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})} \quad (\text{A.7})$$

Con los casos:

$\varepsilon \leq 30$

$$S_n(\varepsilon) = \frac{\ln(1 + 1.1383\varepsilon)}{2[\varepsilon + 0.01321\varepsilon^{0.21226} + 0.19593\varepsilon^{0.5}]} \quad (\text{A.8})$$

$\varepsilon > 30$

$$S_n(\varepsilon) = \frac{\ln(\varepsilon)}{2\varepsilon} \quad (\text{A.9})$$

Alcance (Ion Range):

Dado que las partículas cargadas pierden su energía cuando atraviesan la materia, llegará un momento dado en que se detengan y queden implantadas en el material.

Si suponemos que la energía se pierde de manera continua entonces esta distancia es una cantidad bien definida y será la misma en el caso de partículas idénticas que posean la misma energía inicial y en el mismo material. Esta cantidad se denomina alcance (*ion range*) de la partícula y depende del tipo de material, de la partícula y de su energía.

En realidad la pérdida de energía no es un proceso continuo, sino que hay que tratarlo de manera estadística, ya que dos partículas idénticas con la misma energía no sufrirán exactamente el mismo número de interacciones en el material y por lo tanto no perderán la misma cantidad de energía. Tendremos así una distribución estadística de alcances. En primera aproximación esta distribución es Gaussiana. Desde un punto de vista teórico, el alcance medio de una partícula de energía E_0 se podría calcular como:

$$S(E_0) = \int_0^{E_0} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (\text{A.10})$$

Sin tener en cuenta, esta expresión, la dispersión múltiple de la partícula, lo cual hace que su trayectoria sea distinta a una línea recta. Por lo tanto, el valor calculado de esta forma es menor que la verdadera longitud del camino recorrido por la partícula dentro del material.

Como hemos mencionado antes, el efecto de la dispersión múltiple es generalmente muy pequeña para iones pesados, y por lo tanto el camino recorrido puede ser considerado como una línea recta. En la práctica, se hace uso de expresiones semiempíricas de la forma:

$$R(E_0) = R_0(E_{\min}) + \int_{E_{\min}}^{E_0} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (\text{A.11})$$

Donde E_{\min} es el mínimo valor de la energía para la cual la expresión de $dE=dx$ es válida y $R_0(E_{\min})$ es una constante determinada empíricamente que tiene en cuenta el comportamiento para bajas energías.

Poder frenador para mezclas y compuestos

Un valor aproximado del poder frenador en el caso de tener más de un elemento se puede obtener promediando $dE=dx$ para cada elemento en el compuesto pesado por la fracción de electrones de cada uno (Ley de Bragg):

$$\frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx} = \frac{w_1}{\rho_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_1 + \frac{w_2}{\rho_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_2 + \dots \quad (\text{A.12})$$

Donde ω es la fracción en peso de los elementos del compuesto.

$$\omega_i = \frac{a_i A_i}{A_m} \quad (\text{A.13})$$

a_i es el número de átomos del elemento i -ésimo en la molécula y A_i su peso atómico y $A_m = \sum a_i \cdot A_i$

Dispersión estadística de energía (*straggling*)

El proceso de pérdida de energía de una partícula que atraviesa un medio material está sujeto a fluctuaciones estadísticas. Por lo tanto un haz de partículas monoenergético presentará una dispersión de energía tras atravesar un espesor de material homogéneo. Este fenómeno se conoce como dispersión estadística de energía (*straggling*) y determina un límite finito a la precisión con la cual tanto las pérdidas de energía como las profundidades en una muestra pueden ser determinadas.

Dispersión múltiple coulombiana

Además de colisiones inelásticas con los electrones atómicos, las partículas que atraviesan un material sufren repetidas dispersiones elásticas coulombianas debido a los núcleos presentes en el material, aunque con menor probabilidad que aquellas. Despreciando los efectos debidos al espín y al apantallamiento de la interacción, estas colisiones están gobernadas por la fórmula de Rutherford:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\text{sen}^4(\theta/2)} \quad (\text{A.14})$$

Hay que señalar que esta expresión se refiere al sistema de referencia centro de masas del sistema, E es la energía del proyectil antes de la colisión y θ es el ángulo de dispersión.

Si la energía se expresa en MeV, es conveniente tomar $e^2 = 1,44 \cdot 10^{13} \text{ MeV cm}^{-1}$.

Debido a la dependencia funcional $1/\text{sen}^4(\theta/2)$ la mayoría de estas colisiones resultan en una pequeña deflexión angular de la partícula. Pero a medida que la

partícula va penetrando se ve expuesta a muchas de estas interacciones y el efecto final neto es una desviación con respecto a su dirección original.

En general, el tratamiento de la dispersión coulombiana en la materia se divide en 3 regiones:

1. Dispersión simple.

Si el material es lo suficientemente delgado como para que la probabilidad de sufrir más de una colisión sea muy pequeña, entonces la distribución angular estará dada simplemente por la expresión AI.13 :

2. Dispersión plural.

Si el número medio de dispersiones es $N < 20$ entonces tenemos dispersión plural. Es el caso más difícil de tratar pues no hay un método simple que pueda ser aplicado para describirlo. Hay algunos trabajos sobre este tema, como el de Keil [7], Cohen [8], Johnston [9] y Arstila [10].

3. Dispersión múltiple.

Si el número medio de dispersiones simples es $N > 20$ y la pérdida de energía es baja o despreciable, este problema puede ser tratado estadísticamente para obtener una distribución de probabilidad para el ángulo neto de deflexión en función del espesor del material atravesado. Muchos autores se han dedicado a estudiar este tema entre los cuales podemos citar a Sigmund [11], Marwick [12] y Scott [13].

A.II. Simulación mediante código TRIM

La simulación de la implantación iónica utilizando la aproximación de colisiones binarias (BCA) se enmarca dentro del método Monte Carlo (algoritmo de tipo aleatorio). La aproximación de colisiones binarias consiste en que al seguir la trayectoria del ión o de cualquier átomo puesto en movimiento, se considera que sólo se colisiona con el átomo más cercano cada vez. Es decir, en las colisiones sólo intervienen dos partículas. El proyectil perderá, parte de su energía cinética de forma elástica transmitiendosela al blanco, y parte, de forma inelástica interactuando con los electrones del medio a medida que avanza por este. Cuando la energía cinética del proyectil sea inferior a una energía umbral dada (E_T), se considerará que el ión se ha parado.

Si la energía transferida a un átomo blanco es superior a la energía de enlace (E_b) del mismo con la red cristalina, entonces este átomo será seguido como proyectil secundario. Esto permite estimar el daño producido en el material por vacantes, intersticiales, etc... , que son generados en una cascada de colisiones.

El programa de simulación TRIM (TRansport of Ions in Matter) y actualmente incluido en el paquete SRIM (Stopping Range of Ions in Matter), fue desarrollado por Ziegler, Biersack y Littmark [15], es un programa de cálculo rápido y estrictamente sólo permite implantaciones en materiales amorfos en los que los átomos se encuentran aleatoriamente distribuidos, cumpliendo que la densidad promedio coincida con la del material. A pesar de esta limitación, sus previsiones coinciden aceptablemente bien con los resultados experimentales. Este código utiliza el concepto de recorrido libre medio para la generación aleatoria de átomos blanco y el cálculo de las pérdidas electrónicas se realiza mediante funciones ajustadas a datos experimentales. En la resolución de las colisiones nucleares, el código aplica los principios de conservación de energía y momento a la colisión binaria. Tras este cálculo, el problema se reduce a conocer cual es el ángulo de dispersión, θ , formado por las asíntotas de las trayectorias del proyectil y el blanco en el sistema de referencia centro de masas, ver figura 3.

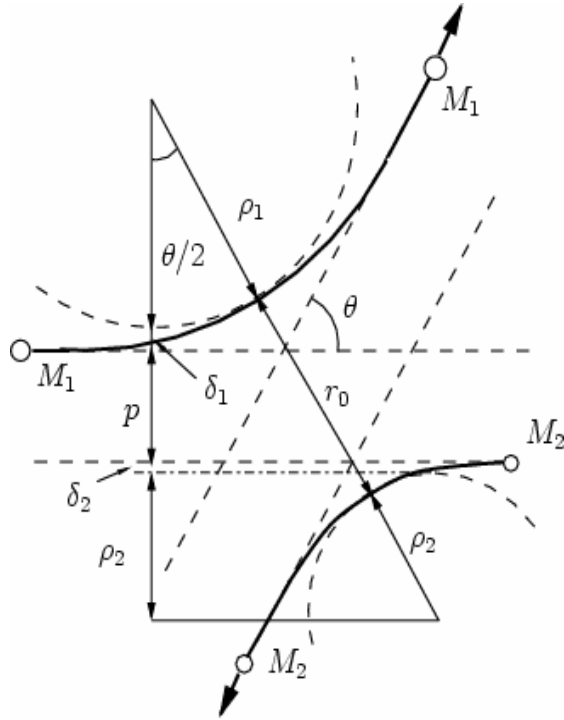


Figura 3: Esquema de las colisiones de TRIM en el sistema de referencia centro de masas[2].

En la figura 3, se representa la colisión entre dos partículas en el sistema de referencia centro de masas. En esta figura, aprecia el llamado triángulo de dispersión, uno de cuyos vértices forma un ángulo de $\theta/2$, cumpliendo:

$$\cos(\theta/2) = \frac{\rho + p + \delta}{p + r_0} \quad (\text{A.15})$$

Donde $\rho = \rho_1 + \rho_2$, $\delta = \delta_1 + \delta_2$, p es el parámetro de impacto y ρ_1 y ρ_2 los radios de curvatura de las trayectorias del proyectil y blanco respectivamente, en el punto de máxima aproximación o ápside. La distancia en ese punto es r_0 . Los valores δ_1 y δ_2 son términos de corrección (Ver figura 3).

Posteriormente, emplea una aproximación numérica conocida como fórmula mágica para el cálculo de los ángulos de dispersión. La fórmula mágica es un ajuste de las soluciones de la ecuación:

$$\Theta = \pi - 2p \int_R^{\infty} dr [r^2 g(r)]^{-1} \quad (\text{A.16})$$

Esta ecuación resuelve el problema de la colisión nuclear, y evita tener que resolver numéricamente la integral en cada colisión.

El perfil de concentraciones en profundidad, $C(x)$, se obtiene mediante el histograma de las posiciones finales de los iones en el material. Las definiciones de los

parámetros de concentración obtenidos provienen del análisis estadístico del histograma, son los siguientes:

$$\begin{aligned}\phi &= \int_0^{\infty} C(x) dx \\ R_p &= \frac{1}{\phi} \int_0^{\infty} x \cdot C(x) dx \\ (\Delta R_p^2) &\equiv \frac{1}{\phi} \int_0^{\infty} (x - R_p)^2 \cdot C(x) dx \quad (\text{A.17}) \\ M_3 &\equiv \frac{1}{\phi} \int_0^{\infty} (x - R_p)^3 \cdot C(x) dx \\ \text{Curtosis} &\propto \frac{1}{\phi} \int_0^{\infty} (x - R_p)^4 \cdot C(x) dx\end{aligned}$$

Donde Φ es la fluencia considerada (o también llamada dosis en algunos textos), R_p es el alcance proyectado, $(\Delta R_p)^2$ es el sesgo de la distribución longitudinal, M_3 es el tercer momento de la distribución que da idea de la asimetría de la distribución, y la Curtosis es una medida que hace referencia a la concentración de la distribución alrededor de la media, en otras palabras una mayor curtosis implica que la variancia se ve mas afectada por contribuciones infrecuentes. De la misma forma, los iones sufren una dispersión radial en sus posiciones finales respecto a sus puntos iniciales de impacto por efecto de las interacciones descritas en secciones anteriores y descritas estadísticamente por las mismas ecuaciones. Es usual aproximar que esta distribución es composición de la distribución en profundidad y la radial.

$$C(x, r) = C(x) \exp\left(\frac{-r^2}{2\Delta R_r^2}\right) \quad (\text{A.18})$$

Una descripción más detallada de los algoritmos empleados por el código TRIM puede encontrarse en los trabajos de Ziegler y colaboradores [15] y J.M. Hernández [16].

Referencias

1. P. Armbruster and J. C. Jousset, Radiation Effects and Defects in Solids 110 (1989)
2. S. P. Ahlen, Rev. Mod. Phys. 52, 121 (1980).
3. J. Lindhard, M. Scharff and H. E. Schiott, Mat. Fys. Medd. Dan. 33 (1963).
4. J. Schou, Phys. Rev. B. 22, 2141 (1980).
5. J. P. Biersack and L. G. Haggmark, Nucl. Inst. Meth. 170, 257 (1980).
6. B. Rossi, High Energy Particles (Prentice-Hall, New York 1952) / Lindhard et al. Mat. Fys. Medd. Dan. Vik. Selsk., vol. 33, No.14 (1963)/ Lindhard et al. Mat. Fys. Medd. Dan. Vik. Selsk., vol. 36, No.10 (1968)
7. E. Keil, E. Zeitler, W. Zinn, Z. Naturforsch 15A, 1031 (1960).
8. D. D. Cohen and N. Dytlewski, Applications of Accelerators in Research and Industry AIP(1999) p. 517.
9. P. N. Johnston, R. D. Franich, I. F. Bubb, M. El Bouanani, D. D. Cohen, N. Dytlewski and R. Siegele, Nucl. Inst. Meth. B 161-163, 314 (2000).
10. K. Arstila, T. Sajavaara and J. Keinonen, Nucl. Inst. Meth. B 174, 163 (2001).
11. P. Sigmund and K. B. Winterbon, Nucl. Inst. Meth. 119, 541 (1974).
12. A. D. Marwick and P. Sigmund, Nucl. Inst. Meth. 126, 317 (1975).
13. W. T. Scott, Reports Mod. Phys. 35, 231 (1963).
14. J. D. Jackson, Electrodinamica clásica, segunda edición, John Wiley and Sons, New York, 1980.
15. J.F. Ziegler, J.P. Biersack, and U. Littmark. The stopping and range of ions in solids. Pergamon Press, New York, 1985.
16. Jesús M. Hernández Mangas. Simulación de la Implantación iónica en semiconductores. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid. Departamento de Electricidad y Electrónica, Valladolid, 2000.